Mineralogische Mittheilungen.

Von

Herrn Dr. **F. Wibel**
in Hamburg.

---

1. Kalkuranit im Phosphorit von Caceres.

Durch Herrn Ed. Güssefeld, den Besitzer der bekannten grossen Superphosphat-Fabrik in Hamburg, erhielt unser städtisches Museum vor einiger Zeit eine Reihe schöner Phosphorite, u. A. auch einige Stücke, welche den Grenzgebirgen zwischen der spanischen Provinz Caceres und Portugal entstammten und desshalb als »portugiesische« bezeichnet waren, ohne mit Sicherheit die Lage der Gruben auf letzterem Gebiet angeben zu können.

Die Hauptmasse des Gesteins, der Phosphorit, besitzt im Wesentlichen das Aussehen des gewöhnlichen Extremadura-Phosphates, ist jedoch weniger gefärbt, sondern meist ganz weiss. Nur stellenweise finden sich zwischen der Eisblumenartig-krystallinischen Masse Absonderungen von Eisenoxydhydrat und Mangan-Dendriten. In geringem Umfange erscheint auf Kluftflächen und in kleinen Drusenräumen auskrystallisirt Quarz, und ob einige übrigens höchst unbedeutende schwärzliche Ausfüllungen der letzteren wirklich aus Asphalt oder ähnlichen Materien bestanden, konnte bis jetzt durch analytische Prüfung noch nicht festgestellt werden. Dagegen sind Krystalle von Apatit in ganz ausserordentlicher Menge dem Gesteine eingesprengt. Dieselben erreichen eine Grösse bis zu mehreren Centimetern, sind von weisser, grauer und blauer Farbe, enthalten viel Fluor und bieten

in ihren Formen fast ausschliesslich die dicktafelförmigen Combinationen von oP . ∞P . P . ∞P2. Sie besitzen eine ausgezeichnet schalenförmige Structur, dergemäss man oft auf der Basis eines Krystalles das Übereinanderwachsen von grauen, weissen und blauen Schalen beobachten kann. Beim Zerschlagen der Handstücke springen sie aus der Phosphorit-Grundmasse sehr leicht heraus und hinterlassen in derselben einen so spiegelglatten Abdruck ihrer Flächen, dass man zu der Vermuthung gedrängt wird, sie seien primär gebildet und die Grundmasse selbst erst später um sie abgelagert worden. Für diese Genesis mag auch die grünlich-gelbe, bisweilen blättrig-krystallinische Masse von Bedeutung sein, welche sich sowohl an den Absonderungsflächen der Apatite gegen die Grundmasse, als auch zwischen den Krystallschalen der ersteren in wechselnder, immer aber sehr geringer Dicke vorfindet. Sie scheint gemäss dem Verhalten vor dem Löthrohr und gegen Säuren ein Calciumsilicat zu sein.

Von besonderem Interesse an dem vorliegenden Phosphorit ist nun unzweifelhaft das zwar sparsame, aber sehr deutliche Vorkommen von Kalkuranit. Man findet die bis ca. 1 mm grossen Krystalltäfelchen der bekannten tetragonalen (rhombischen?) Combination (oP . P . ∞P.) selten einzeln, meist zusammengewachsen, sowohl mitten in der Phosphorit-Masse als auch an den Grenzflächen der Apatit-Krystalle. Eine bestimmte Beziehung zu einer der beiden Substanzen liess sich nicht erkennen. Ihre Farbe variirt zwischen der charakteristischen gelbgrünen und einer lebhaft gras- bis smaragdgrünen; die Prüfung ergab jedoch auch in letzteren keinen Kupfer-Gehalt, soweit dies bei der kleinen Menge bestimmt zu werden vermag. Ebenso blieb andererseits eine Prüfung der obenerwähnten grünlichgelben Masse auf Uran, zu welcher deren Färbung veranlasste, erfolglos.

Meines Wissens ist der vorliegende der erste Fall eines Auftretens von Uran-Salzen in Phosphoriten und liefert daher, von Anderem abgesehen, wohl auch neue Anhaltspunkte für die Entscheidung der Frage über deren Ursprung und Bildung. Wenn bereits Reichardt und Stein für die Phosphorite Nassau's einen rein mineralischen Auslauge- und Abscheidungsprocess feststellten, so wird für die vorliegenden „portugiesischen" schon durch

jenes Uran-Mineral die Vermuthung auf einen organischen Ursprung ganz ausgeschlossen. Denn Uran ist bis jetzt noch niemals in Organismen und deren Zersetzungsproducten nachgewiesen worden, und eine etwaige spätere Infiltration desselben in die bereits gebildete Phosphorit-Masse wird durch das geschilderte Vorkommen völlig unannehmbar gemacht. Dagegen wissen wir, dass krystallinische Gebirgsarten nicht nur Phosphorsäure, sondern auch Uran in kleinen Mengen enthalten können, wie es ja neben den früher bekannten Vorkommnissen des Kalkuranit's auch durch die neuerdings beobachteten Einsprengungen des Uranophan im Granit von Rohrlach in Niederschlesien bezeugt wird.

Nicht nur die Seltenheit der Uran-Mineralien überhaupt, sondern gerade die genetische Bedeutung verleiht vorstehender Beobachtung einiges Interesse wohl auch für weitere Kreise.

2. Gold von Vancouver-Insel und West-Africa.

Einem in Victoria auf Vancouver-Insel ansässigen Deutschen, Herrn L. Löwenberg, verdanke ich die Einsendung diverser Mineralien und Versteinerungen aus dortigen Gegenden. Die Sammlung ist jetzt in den Besitz unseres naturhistorischen Museums übergegangen, und nimmt in ihr eine prächtige kleine, 26,7 Grm. schwere Stufe gediegenen Goldes den ersten Rang ein. Sie zeichnet sich namentlich durch einen recht schönen, ca. 7^{mm} langen Goldkrystall aus, der ein in einer Axenrichtung prismatisch verzerrtes Rhombendodekaëder (∞O) darstellt, wie sie G. Rose auch vom Ural beschrieben hat. Da von diesen nördlichen Goldfundstätten West-America's, deren geognostische Beschaffenheit indessen ganz mit den Californischen übereinzustimmen scheint, noch keine Analyse vorliegt, so theile ich dieselbe hier mit.

Das spec. Gewicht der nicht geschmolzenen Probe betrug bei 22^0 C. Wassertemperatur = 18,50.

Die Untersuchung ergab:

Gold	91,86%
Silber	6,63 „
Kupfer	1,00 „
Eisen	0,51 „
	100,00.

Quecksilber, Blei und andere Metalle waren nicht vorhanden.

Das für einen Gold-Gehalt von 91,86% scheinbar hohe spec. Gewicht (18,5) darf nicht überraschen, da sich aus einem Blicke auf die bekannten Analysen anderer Gold-Vorkommnisse die relative Unabhängigkeit Beider von einander sofort ergibt.

Zum Vergleiche sei hier noch des früher von meinem Vater, K. Wibel, analysirten Goldes von der Westküste Africa's gedacht, zumal seine Untersuchungen (Abhandl. des Naturw. Vereins zu Hamburg, II. Bd. 2. Abth. 1852, S. 87—108.) weder in Rammelsberg's Mineralchemie noch in den Handbüchern Dana's u. A. Aufnahme gefunden haben. Er bestimmte:

	Westafricanisches					
	a) Körnergold.		b) Staubgold.			c) Waschgold.
	1	2	1	2	3	(aus einem fleischfarbigen Thon der Gegend von Elmina)
Sp. Gew.	14,63	16,20	—	—	—	
Gold . .	89,40	87,91	97,23	96,40	92,03	97,81
Silber . .	10,07	11,40	2,77	3,60	5,82	2,19
Kupfer .	0,53	0,69	—	—	2,15	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Andere Proben des Körnergoldes mit ca. 4,15 und 25% Kupfer und wechselnden Mengen von Zink (bis 17,31%), Zinn und Blei ergaben sich als Verfälschungen durch Messing, welchen Industriezweig die Eingeborenen bis tief in das Innere hinein mit grosser Verschmitztheit betreiben.

3. Über Zusammensetzung und Bildung der Kupferlasur (Azurit).

Fast sämmtliche bekannt gewordene Analysen des Azurit zeigen eine mehr oder minder beträchtliche Abweichung der gefundenen und der nach der Formel $Cu_3C_2O_7 + H_2O$ berechneten Zusammensetzung, und zwar ist stets zu wenig Kohlensäure (0,1—1,56%) und zu viel Wasser (0,24—1,28%) gefunden worden. Die Ursache dieser Differenzen im Hinblick auf eine gelegentlich geäusserte Bildungsweise des Minerales festzustellen, war die erste Veranlassung zu nachstehenden analytischen Untersuchungen, bei welchen mich Hr. stud. med. Emil Tüngel hülfreich unterstützte.

Als Material diente ein Stück derb-krystallinischen Azurit's aus Sibirien, möglichst rein von Muttergestein und frei von bei-

gemengtem Malachit. Die Analyse desselben ergab nach sorgfältigem Trocknen über Schwefelsäure und bei 100° und nach Abzug von 4,06% unlöslicher Beimengungen (Eisenoxyd, Kieselsäure etc.):

	gefunden	berechnet
$3CuO$ . . .	69,66	69,21
$2CO_2$ . . .	24,26	25,56
H_2O . . .	6,08	5,23.

Auch bei diesem Stücke zeigten sich also gleichartige Abweichungen, wie die Eingangs erwähnten. Es soll indessen sofort bemerkt werden, dass sich schliesslich als Ursache derselben nicht die vermuthete Gegenwart eines für die Constitution beachtenswerthen besonderen Körpers ergab, sondern dieselbe lediglich in der Verunreinigung auch der Lösung mit Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und Kieselsäure erkannt werden muss. Letztere Substanzen wurden nämlich thatsächlich in der Lösung des Minerals in Salpetersäure nachgewiesen, aber ihrer Gleichgültigkeit wegen nicht quantitativ bestimmt. Derselbe Umstand dürfte jedoch auch die Differenzen der früheren Analysen zur Genüge erklären.

Ehe ich aber zu diesem Entscheide gelangte, schien es mir immerhin möglich, dass vielleicht ein übrigens ja leicht zu übersehender Gehalt an Ammoniak jene Abweichungen veranlasst habe, der natürlich die Menge des Glühverlustes erhöhen und dadurch den relativen Gehalt an Kohlensäure erniedrigen musste. Diese Vermuthung gründete sich auf zwei Umstände. Einmal ist gelegentlich, wenn ich nicht irre zuerst von Senft, die Bildung des Azurits aus Kupfer-Lösungen auf den Einfluss Stickstoff-haltiger Materien zurückgeführt worden, und zweitens gibt es ja bekanntlich eine grosse Reihe von Kupfer-Salzen, welche ihre so charakteristische wie intensive blaue Färbung in der That einem Gehalte an Ammoniak verdanken. In Verknüpfung dieser beiden Momente schien es mir wirklich der Prüfung werth, ob denn in dem Azurit Ammoniak entweder als eigentlicher Bestandtheil oder aber als Überrest der bei seiner Entstehung gegenwärtigen Stickstoff-haltigen Material aufzufinden sei.

Es wurden zu dem Zwecke nun wiederholt 25—28 Grm. des Minerals in einer Verbrennungsröhre andauernd erhitzt und

die flüchtigen Producte in frisch destillirter Salzsäure aufgefangen. Immer aber gab letztere beim Eindampfen und Zusatz von Platinchlorid so geringe Spuren von Platinsalmiak, dass man dieses Ammoniak dennoch als Verunreinigung der Säure selbst ansehen muss. Mit Bestimmtheit lässt sich daraus entnehmen, dass der Azurit kein Ammoniak enthält, und es verliert somit auch jene Hypothese für seine Bildung eine entgegengesetzten Falls sehr gewichtige Stütze.

Bei diesen Versuchen bildete sich aber ein Sublimat von Eisenchlorid, welches einen bisher nicht vermutheten Gehalt an Chlor andeutete. In der That geben denn auch 15,383 Grm. des Minerales bei der Bestimmung auf nassem Wege = 0,0048 Grm. Chlorsilber = 0,008% Chlor. Ein solcher, in unserem Falle freilich sehr geringer Chlor-Gehalt kann um so weniger überraschen, als neuerdings in verschiedenen Kupfer-Mineralien eine Beimengung von Oxychlorkupfer (Atacamit etc.) beobachtet worden ist. Zur Aufklärung obenberührter Differenzen reicht er aber wegen seiner Kleinheit nicht aus.

Wenn nach dem Ergebniss vorstehender Versuche die Senft'sche Vermuthung über die Bildung unseres Minerals ziemlich unwahrscheinlich wurde, und wenn es auch sonst bisher kaum gelungen ist, dieselbe künstlich und vor unseren Augen sich vollziehen zu lassen, — so richtete ich jetzt mein Bestreben gerade hierauf. Es freut mich, im Nachfolgenden eine künstliche Darstellung des Minerales beschreiben zu können, welche so einfach in ihren Bedingungen, wie lehrreich in ihrem Verlaufe ist und wohl kaum bezweifeln lässt, dass wir in ihr ein klares Abbild der Genesis desselben auch im Mineralreich besitzen.

Es wurden kleine Stücke grobkörnig-krystallinischen Marmors in eine Digestionsröhre aus starkem böhmischen Glase gebracht, darüber eine Schicht mässig starker Lösung von schwefelsaurem Kupfer gegossen, dann zugeschmolzen und endlich ca. 24 Stunden auf etwa 150°—190° erhitzt. Beim Herausnehmen der Röhre aus dem Luftbade zeigten sich die Marmor-Stücke mit einer schöngrünen Hülle überzogen, während die übrigens klare Flüssigkeit völlig entfärbt war. Ich glaubte natürlich nichts anderes, als den auf diesem Wege leicht darstellbaren und auch von mir schon mehrfach bereiteten Malachit erhalten zu haben, und stellte dess-

halb die Röhre uneröffnet bei Seite. Nach etwa achttägigem Stehen begannen sich kleine Gypskrystalle abzuscheiden; nach mehreren Wochen hatten sich dieselben ansehnlich vermehrt, und während ihre Menge im Laufe der nächsten Monate immer mehr wuchs, dagegen die Flüssigkeit innerhalb der Röhre fast völlig verschwand, wurden auf dem grünen Malachit-Überzug der Marmor-Stücke anfangs kleine, tiefdunkelblaue Wärzchen sichtbar, welche allmählich zu einer stellenweise ganz compacten Hülle sich vereinigten. Nach ungefähr drei viertel Jahren wurde die Röhre geöffnet, wobei sich keine Spannung von freier Kohlensäure offenbarte, und der blaue Körper geprüft. So leicht sein Charakter als Kupfer-Carbonat festgestellt werden konnte, so unmöglich zeigte es sich, eine genügende Menge desselben in einer hinreichenden Reinheit von dem unterlagernden Malachit und Marmor für eine quantitative Analyse zu erlangen. Obschon ich also auf diesen endgültigen Nachweis verzichten muss, stehe ich doch nicht an, den Körper als künstlich dargestellten Azurit zu betrachten. Die schöne Farbe sowohl als die Thatsache, dass jene Wärzchen schon bei mässiger Vergrösserung deutlich als Krystallaggregate erscheinen, geben, wie ich glaube, genügenden Anhalt.

In ähnlicher Richtung, wie bei vorstehendem Versuche, hat, so viel ich weiss, nun Debray * dasselbe Ziel zu erreichen sich bemüht. Durch Einwirken von Kohlensäure unter hohem Druck (10—14 Atm.) auf gewöhnliches grünes Kupfer-Carbonat oder auf Malachit konnte er keine Entstehung von Kupferlasur bewirken. Dagegen gelang ihm dies, indem er Stücke von Kreide, festem, salpetersaurem Kupfer und Wasser in eine Glasröhre einschloss, wo dann (ohne Erhitzen) zunächst ein grüner Überzug auf der Kreide erschien, der aber in diesem Falle ein basisches Kupfernitrat war, und allmählich aus demselben blaue krystallinische Warzen von Azurit hervorgingen. In der Röhre herrschte durch Entwicklung der Kohlensäure ein Druck von 3—4 Atm.

Gegenüber dieser früheren Darstellung lassen sich die Vorzüge unseres Versuches gar nicht verkennen. Erstens schmiegt er sich den natürlichen Verhältnissen weit mehr an, weil er von

* Jahresber. f. Chemie, 1859. S. 214 f.

der Umbildung des schwefelsauren Kupfersalzes ausgeht, sodann zeigt er deutlich die innige genetische Beziehung des Azurit zu dem Malachit, worauf Debray ganz hatte verzichten müssen, und welche um so wichtiger ist, als ja auch in der Natur beide Mineralkörper fast immer vergesellschaftet erscheinen, endlich aber bezeugt er in anschaulichster Form die Bedeutung der Wasserentziehung bei jener Umbildung sowie den Weg, auf welchem eine solche bewirkt werden kann.

Wenn es sich nämlich jetzt um die nähere Einsicht in den Vorgang selbst handelt, so ist dieselbe der obigen genauen Schilderung des Verlaufes unseres Versuchs leicht zu entnehmen. Durch Wechselwirkung von Kalkstein und Kupfersulfatlösung in höherer Temperatur und bei gesteigertem Druck bilden sich Malachit, schwefelsaurer Kalk und Kohlensäure. Trotzdem aber Wasser zugegen ist, muss der schwefelsaure Kalk als Anhydrit in demselben gelöst sein; sonst müsste er entweder schon während des Erhitzens oder doch jedenfalls beim Abkühlen der Röhre auskrystallisiren, zumal sich später zeigt, dass seine Menge ziemlich beträchtlich ist. Da er aber erst ganz allmählich entsteht, ohne dass an eine Verdunstung des Lösungsmittels durch die Röhrenwandungen oder dessen Aufsaugen durch den Marmor zu denken ist, so bleibt keine andere Erklärung, als dass eben gar nicht Gyps präformirt vorhanden ist, sondern sich erst ganz langsam in der Kälte aus dem Anhydrit und Wasser bildet.

Diese erste Phase des Vorganges lässt sich in folgendem Schema gut veranschaulichen:

1) $2CuSO_4 + 2CaCO_3 + H_2O = (Cu_2CO_4 + H_2O) + 2CaSO_4 + CO_2$.
Malachit

Sobald nun die Röhre sich abkühlt, beginnt der Anhydrit seine Umbildung in Gyps unter Aufnahme von Wasser, welches er schliesslich, wenn alles übrige verbraucht ist, dem Malachit entzieht, auf den ja zugleich auch die noch immer vorhandene, in starker Spannung befindliche Kohlensäure einwirkt. So geht denn entsprechend dem immer geringer werdenden Wasser fortschreitend die Bildung des Azurit aus dem Malachit vor sich:

2) $3(Cu_2CO_4 + H_2O) + CO_2 - H_2O = 2(Cu_3C_2O_7 + H_2O)$
Malachit Azurit

und findet ihre Grenze dann, wenn keine Kohlensäure mehr vorhanden. Dies hat sich ja auch beim Öffnen der Röhre gezeigt.

Auf Grund dieser vor unseren Augen sich vollziehenden und theoretisch vollkommen klaren Entstehung würde man zu dem verallgemeinernden Entschlusse berechtigt sein:

Der Azurit bildet sich aus Malachit durch Kohlensäure-Aufnahme und Wasser-Abgabe bei Gegenwart gespannter Kohlensäure und eines Wasser-entziehenden Mittels in gewöhnlicher Temperatur.

Dass diese Bedingungen im grossen Laboratorium unserer Erde bestanden haben und noch bestehen, dürfte nur von Wenigen bestritten werden, und somit auch die Entwicklungsgeschichte unseres Minerales im Sinne unseres Versuches geringen Widerspruch finden. Auf einige Bedenken will ich mir selbst erlauben aufmerksam zu machen, freilich nur um sie in ihrer Bedeutung abzuschwächen.

Von verschiedenen Forschern ist Azurit an alten, im Erdboden gelagerten Bronzen beobachtet worden *. Sofern sich die Identität dieses Carbonates mit dem mineralischen Azurit als zweifellos ergeben sollte, würde allerdings für dessen Entstehung kaum obige Anschauung gelten können. Allein da es stets sehr verschiedenartige Wege zur Erzeugung eines und desselben Körpers geben wird, so möchte ich auch meine Bildungstheorie keineswegs für eine universelle angesehen wissen, sondern ausdrücklich erklären, dass ich sie nur für die meisten der mineralischen Vorkommnisse für zutreffend erachte.

Gerade hiergegen wird aber vielleicht von anderer Seite ein Einwand erhoben, der auf den ersten Blick nicht unwichtig erscheint. Wir kennen die schönen Pseudomorphosen des Malachit nach Lasur von vielen Fundorten, hingegen solche von Lasur nach Malachit gar nicht. Man hat daraus mit vollstem Rechte abgeleitet, dass sich Lasur verhältnissmässig leicht in Malachit umwandle, indem sie Kohlensäure verliere und Wasser aufnehme. Es ist dies auch unter dem Einfluss der Tagewässer leicht begreiflich; allein man scheint mir sehr viel zu weit zu gehen, wenn man daraus schliessen will, dass nun überhaupt und überall

* S. darüber meinen Aufsatz: Jahrb. 1865, S. 400. Auch C. W. C. Fuchs, künstl. dargest. Mineralien, 1872, S. 124 führt neue Belege an.

der Azurit ein primäres Product gegenüber dem Malachite sei. Denn einmal wird jene unanfechtbare Thatsache keineswegs durch die Annahme einer vorherigen Bildung des Azurit aus Malachit unter anderen äusseren Verhältnissen irgendwie alterirt, zweitens erklärt sich das Fehlen von Azurit-Pseudomorphosen nach Malachit zur Genüge aus der Seltenheit der Krystalle des Letzteren, und drittens offenbaren zahlreiche Stufen der gemeinsam auftretenden beiden Mineralkörper bei genauerer Besichtigung zweifellos eine Entstehung im Sinne unserer Theorie. Vor mir liegende Handstücke aus Siberien (Kolywan), Chessy, Saalfeld etc. lassen für mich keinen Zweifel, dass an ihnen der Malachit ein primäres, der Azurit secundäres Gebilde sei. So bin ich überzeugt, dass bei weiterem Forschen alle etwaigen aus dem paragenetischen Verhalten abgeleiteten Bedenken mehr und mehr schwinden werden, und hoffe, die so oft aufgeworfene Frage nach der Entstehung des schönen Minerales in gewisser Weise befriedigend beantwortet zu haben. Befriedigend wenigstens gegenüber dem vollen Verzichte, zu welchem noch G. Bischof (Chem. Geol. 2. Aufl. III, S. 788) sich gezwungen sieht, indem er die Entstehung der Kupferlasur geradezu für ein Räthsel erklärt.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1873

Band/Volume: 1873

Autor(en)/Author(s): Wibel Ferdinand

Artikel/Article: Mineralogische Mittheilungen 242-251