

VERHANDLUNGEN

der Geologischen Reichsanstalt.

№ 6

Wien, Juni

1919

Inhalt: Todesanzeige: F. Palme † — Eingesendete Mitteilungen: O. Großpietsch: Ein Tonerdephosphat von Arșița bei Jakubeny (Bukowina). — F. Heritsch: Fossilien aus der Schieferhülle der Hohen Tauern. — E. Kittl: Ein neues Talklager auf der Hohenburg zwischen Oberdorf an der Lammung und Trofajach. — Literaturnotizen: F. Frech und E. Weinschenk. — Ankauf für die Bibliothek. I. Teil. Zusammengestellt von M. Girardi.

NB. Die Autoren sind für den Inhalt ihrer Mitteilungen verantwortlich.

Todesanzeige.

Am 2. Mai 1919 starb nach schwerem Leiden der Amtsdienstler der Geol. Reichsanstalt, Franz Palme. Er war am 18. April 1848 zu Limpach in Böhmen geboren und trat im Jahre 1883 in den Dienst der Geol. Reichsanstalt. Nachdem er 35 Jahre der Anstalt in Treue und Eifer gedient hatte, wurde er mit Ende Dezember 1918 in den Ruhestand übernommen, den er so wenig lang nur mehr genießen konnte.

Eingesendete Mitteilungen.

Oskar Großpietsch. Ein Tonerdephosphat von Arșița bei Jakubeny (Bukowina).

Das vorliegende Mineral wurde bereits von H. Leitmeier¹⁾ untersucht und als kupferfreier Planerit beschrieben. Verschiedene Umstände ließen eine neuerliche Untersuchung dieses Minerals als wünschenswert erscheinen, worüber im Nachstehenden berichtet wird.

Ueber das Vorkommen teilte mir Herr Professor Dr. K. A. Redlich, welcher die Stücke gesammelt hat und dem ich für die freundliche Ueberlassung des Materials an dieser Stelle verbindlichst danke, folgendes mit. In Oberarșița bei Jakubeny (Bukowina) finden sich in den Phylliten der paläozoischen Schichten Kieselmanganerze eingebettet, als deren Zersetzungsprodukte Manganoxyde, Limonit und das zu beschreibende kolloide Tonerdephosphat entstanden sind. Die mir vorliegenden Stücke des letzteren sind dicht, fast reinweiß und nur zum Teil durch Brauneisenerz verunreinigt. Stellenweise sieht man Anreicherungen von kleinen schwarzen Körnchen, welche ziemlich schwer löslich sind und die mit der Salpeter-Sodaschmelze eine deutliche Manganreaktion geben. In Kölbchen mit Kaliumpyrosulfat erhitzt, entwickelt das weiße Mineral Flußsäure, welche das Glas stark ätzt.

¹⁾ H. Leitmeier, Ueber das Tonmineral Montmorillonit und das Tonerdephosphat Planerit (Zeitschr. f. Krist. 55, 1916.)

Dieser ziemlich beträchtliche Fluorgehalt ist Leitmeier entgangen. Die von ihm angewendete Methode, Eisen, Aluminium und Phosphorsäure mit Ammoniak zu fällen, wie es fast alle analytisch-chemischen Handbücher vorschreiben, gibt gewiß in den meisten Fällen gute Resultate, jedoch nur dann, wenn genügend Eisen vorhanden ist, um die Phosphorsäure in Ferriphosphat zu verwandeln. Die Anwesenheit von Tonerde allein genügt jedoch nicht, um sämtliche Phosphorsäure zu fällen.

Meine Untersuchungen am Barrandit, welche anfänglich nach dieser Methode vorgenommen worden waren, haben zu ganz unbrauchbaren Resultaten geführt. Bei diesem Mineral ist die Summe $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + P_2O_5$ ungefähr 80, während ich bei verschiedenen Einwägen folgende stark schwankende Zahlen erhielt:

73.53	75.57
65.83	71.83
72.87	68.26
67.93	71.29

Tatsächlich konnte nachgewiesen werden, daß die Phosphorsäure bei fehlendem oder unzureichendem Eisengehalte durch Ammoniak nur unvollständig ausgefällt wird. Erst wenn ein geringer Ueberschuß vorhanden ist, wird die Fällung vollständig. Da 1 g P_2O_5 1.1251 g Fe_2O_3 (oder 0.7871 g Fe) entspricht, genügt es, für jedes Prozent P_2O_5 0.012 g Fe_2O_3 zuzusetzen, wozu man am besten eine titrierte Lösung von Eisenchlorid verwendet.

Zu den Versuchen wurde Aluminiumchlorid und Ammoniumphosphat in den der Verbindung $AlPO_4$ entsprechenden Mengen gelöst und je 50 ccm abpipettiert. Bei den Proben 1—5 wurde die Fällung mit Ammoniak vorgenommen und im Filtrat die ungefällte Phosphorsäure mit Magnesiamixtur bestimmt. Wie man sieht, beträgt die Menge der zurückgebliebenen Phosphorsäure über 20%. Bei den Versuchen 6 und 7 wurde eine unzureichende Menge von Eisenchloridlösung zugesetzt und es zeigt sich, daß auch hier noch Phosphorsäure in Lösung bleibt. Bei einem Ueberschuß an Eisen (Versuch 8) ist jedoch die Fällung bis auf Spuren eine vollständige.

Versuch- Nummer	Ammoniak- fällung	Magnesiamixtur- fällung	Summe
1 . . .	0.0862	0.0216	0.1078
2 . . .	0.0839	0.0235	0.1074
3 . . .	0.0856	0.0231	0.1087
4 . . .	0.0832	0.0255	0.1087
5 . . .	0.0868	0.0224	0.1092
	Mittel . . .		0.1084

Versuch- Nummer	Zugesetztes Fe_2O_3	Ammoniak- fällung	Magnesiamixtur- fällung	Summe
6 . . .	0.0638	0.0984	0.0092	0.1076
7 . . .	0.0689	0.1020	0.0060	0.1080
8 . . .	0.0765	0.1074	Spur	0.1074
		Mittel . . .		0.1080

Eine weitere Fehlerquelle ist der ziemlich beträchtliche Fluor-gehalt, welcher das vollständige Ausfällen des Aluminiums verhindert¹⁾. Um dies zu erreichen, ist das Filtrat der ersten Ammoniakfällung nach Zusatz einer größeren Menge festen Ammonchlorids (für 0.1 g Substanz 1 g Ammonchlorid) und einiger Tropfen Ammoniak soweit einzuengen, bis das Ammonchlorid in Kristallen ausfällt. Hierauf ist heiß zu filtrieren und mit warmem, ammoniakhaltigem Wasser auszuwaschen. Der mitunter ziemlich bedeutende Niederschlag wird mit dem der ersten Fällung vereinigt und geglüht. In den meisten Fällen ist nun alles Aluminium ausgefällt; wenn nicht, muß die beschriebene Operation wiederholt werden. Es wurde auch versucht, die Fällung mit Ammonazetat vorzunehmen, doch konnte bisher kein Vorteil gegenüber der beschriebenen Methode festgestellt werden.

Die Anwesenheit von Fluor wirkt jedoch auch anderweitig störend auf den Gang der Analyse. Die Wasserbestimmung durch bloßes Glühen ist in diesem Falle vollkommen unstatthaft, da es ganz unsicher ist, ob nicht ein Teil des Fluors entweicht und der Wert für H_2O zu hoch ausfällt. Man muß die von P. Jannasch²⁾ angegebene Methode der Wasserbestimmung anwenden, nach welcher die Substanz im Platinschiffchen unter Vorschaltung eines Gemisches von Bleioxyd und Bleisuperoxyd geglüht und das entweichende Wasser durch Chlor-kalzium oder Schwefelsäure absorbiert wird.

Die Bestimmung des Fluors gelingt jedenfalls am besten nach der von Jannasch beschriebenen und von J. Loczka weiter ausgebauten Methode. Da jedoch bei den heutigen Platinpreisen die wenigsten Institute über die hierzu notwendige Apparatur verfügen, ist man gezwungen, bei den älteren, noch ungenaueren Verfahren zu bleiben und im wesentlichen folgenden Gang einzuschlagen, dessen Grundlinien den Angaben Treadwells folgen.

Man löst 1 g des Minerals in kalter konzentrierter Salpetersäure, filtriert, schließt den eventuell verbleibenden Rückstand mit Kalium-Natriumkarbonat auf, scheidet die Kieselsäure ab und neutralisiert die vereinigten Lösungen sorgfältig mit Kalilauge, wobei das Volumen von 100 ccm nicht überschritten werden soll. Die so erhaltene Lösung wird mit dem aus den Hydroxyden des Eisens und des Aluminiums bestehenden Niederschlag in einen 250-ccm-Kolben gebracht und die Phosphorsäure mit Silbernitrat gefällt, wozu für jedes Hundertelgramm P_2O_5 3.8 ccm einer $1/10$ normalen Silbernitratlösung erforderlich sind; ein Ueberschuß ist zu vermeiden. Nach kurzer Zeit soll sich der Niederschlag dicht abgesetzt haben und die überstehende Flüssigkeit klar sein. Ist dies nicht der Fall, so liegt der Fehler an der ungenauen Neutralisation und die Probe ist zu verwerfen. Man füllt bis zur Marke auf, schüttelt kräftig und filtriert durch ein trockenes Filter; von diesem Filtrat gibt man 200 ccm in einen 250-ccm-Kolben und fällt mit festem Chlornatrium das überschüssige Silbernitrat. Nach dem Auffüllen und Filtrieren entnimmt man wieder

¹⁾ F. W. Hinrichsen, Ueber die Bestimmung von Aluminium in Silikaten. (Ber. d. chem. Ges. 40/II, 1907.)

²⁾ P. Jannasch, Praktischer Leitfaden der Gewichtsanalyse, Leipzig 1904.

200 *ccm*, welche 64% der ursprünglich eingewogenen Substanz enthalten. Man fügt nun festes Natriumkarbonat bis zur alkalischen Reaktion zu, erhitzt und fällt mit einem geringen Ueberschuß einer $\frac{1}{10}$ normalen Chlorkalziumlösung; der aus Kalziumkarbonat und Kalziumfluorid bestehende Niederschlag wird abfiltriert, heiß ausgewaschen und getrocknet. Da es häufig vorkommt, daß das Kalziumfluorid trüb durch das Filter geht, ist die Fällung mit Chlorkalzium nach vorangegangem Sodazusatz zu wiederholen. Die Hauptmenge des Niederschlages wird in eine Platinschale gebracht, die Filterasche hinzugefügt und in der Schale geglüht, um das Kalziumfluorid leichter filtrierbar zu machen. Hierauf setzt man tropfenweise eine der verwendeten Chlorkalziummenge entsprechende Quantität Essigsäure zu und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockene; ein großer Ueberschuß ist schädlich, weil das Kalziumfluorid in Essigsäure etwas löslich ist. Der trockene Niederschlag wird in heißem Wasser aufgenommen, filtriert und im Platintiegel geglüht. Da sich hierbei ein Teil des Fluorids in Oxyd verwandelt, erhält man zu niedrige Werte; nach dem Vorschlage Jannasch' muß man dem geglühten und mit Wasser befeuchteten Niederschlag einige Tropfen reiner Flußsäure zusetzen und dann eine Minute lang glühen.

Die eben beschriebene Methode ist mit einer Reihe von Fehlerquellen behaftet, von denen die größte die sein dürfte, daß die voluminösen Fällungen, welche zur Entfernung der Phosphorsäure notwendig sind, einen beträchtlichen Teil des Fluors okkludieren.

Auch die Kieselsäurebestimmung nach der üblichen Methode ist bei Gegenwart von Fluor nicht ganz einwandfrei, doch kann dieser Fehler hier vernachlässigt werden, da bei den Phosphaten dieser Gruppe die Kieselsäure nur als meist geringfügige Vereinigung auftritt.

Die neue Analyse des Mineralen von Arșița hat zu folgenden Resultaten geführt:

<i>MnO</i>	Spur
<i>Al₂O₃</i>	35.06
<i>Fe₂O₃</i>	0.91
<i>SiO₂</i>	4.23
<i>P₂O₅</i>	28.18
<i>F</i>	4.40
<i>H₂O</i>	35.14
Summe	<u>107.92</u>

Es ist zu bemerken, daß sich diese Zusammensetzung auf einen Feuchtigkeitszustand bezieht, den das Mineral im großen Handstück nach mehrjährigem Liegen in einem ziemlich trockenen Raum angenommen hat.

Es ist klar, daß auf diese Weise keine vergleichbaren Resultate erhalten werden können, doch hat sich folgender Weg als gangbar erwiesen. Leitet man bei Zimmertemperatur über die in einem Platinschiffchen befindliche Substanz einen durch Schwefelsäure getrockneten Luftstrom, so nimmt das Gewicht anfangs sehr rasch ab, wird aber nach einigen Tagen konstant. Die graphische Darstellung dieser Ent-

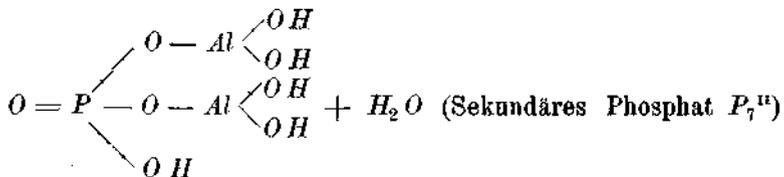
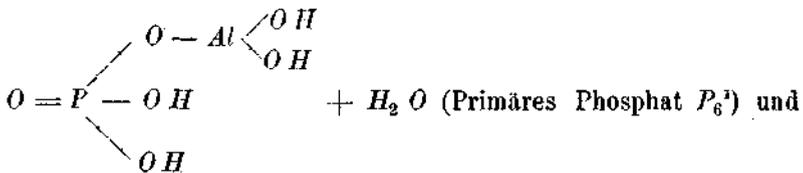
wässerung läßt einen scharfen Knickpunkt der Kurve erkennen, so daß man annehmen kann, daß das bis zur Erreichung der Gewichtskonstanz entwichene Wasser bloß adsorbiert war, während das chemisch gebundene unverändert erhalten bleibt. Im vorliegenden Falle beträgt der Feuchtigkeitsverlust 6·44%, so daß sich nach Abrechnung des Eisens und der Kieselsäure folgende Zusammensetzung ergibt:

Al_2O_3	40·30
P_2O_5	32·39
F	5·06
H_2O	30·17
Summe	107·92

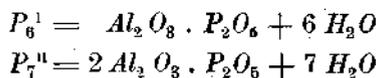
Da ein Teil der Hydroxylgruppen durch Fluor vertreten wird, ist nachstehende Darstellung der Analyse vorzuziehen:

Al	21·37
P	14·15
F	5·06
H	2·68
O aus der Differenz	56·74
Summe	100·00

Wie ich an anderer Stelle ausführlicher darlegen werde, sind an dem Aufbau der meisten natürlichen Tonerdephosphate sowohl primäre als sekundäre Aluminiumphosphate beteiligt. Als Komponenten, die sich — besonders bei kolloiden Mineralen — wahrscheinlich zu größeren Komplexen vereinigen, können folgende in Betracht kommen:

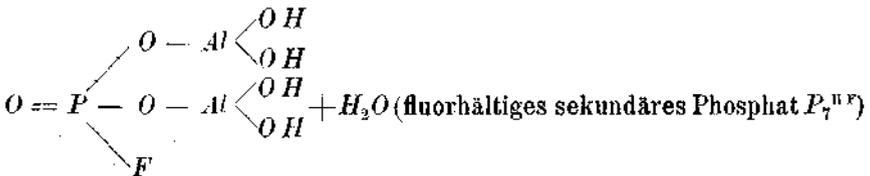


Bei der abgekürzten Bezeichnung P_6^I , P_7^{II} bedeutet die arabische Indexpfiffer die Anzahl der Wassermolekel der Oxydformel, also



Beide Phosphate kommen mit verschiedenen Wassergehalten in der Natur vor. Die Darstellung des primären Salzes gelingt leicht im Laboratorium, die des sekundären indessen begegnet Schwierigkeiten, da man stets Gemische beider Verbindungen erhält. Durch geeignete Färbemethoden ist man jedoch in der Lage, auch geringe Mengen des sekundären Phosphats nachzuweisen. Während nämlich das primäre Aluminiumphosphat durch die Ehrlich'sche Triacidlösung überhaupt nicht gefärbt wird, entsteht bei Anwesenheit des sekundären Phosphats, je nach der vorhandenen Menge, eine fliederblaue bis pfirsichblütrote Färbung. Das vorliegende Phosphat zeigt bei der Tinktion die Farbe der Herbstzeitlose.

Ueber den Fluorgehalt lassen sich vorläufig nur Vermutungen aussprechen. Es sind, wie sich aus den Beobachtungen an anderen Phosphaten ergibt, Gründe vorhanden, das Fluor dem sekundären Phosphat zuzuweisen. Es scheint jedoch die bisherige Annahme, daß ein unbestimmter Teil des Sauerstoffs oder der Hydroxylgruppen durch Fluor ersetzt sei, nicht aufrechtzuerhalten sein; vielmehr dürfte eine bestimmte Hydroxylgruppe, die sich durch ihre Stellung von allen anderen unterscheidet, durch Fluor vertreten sein. In dem hier angenommenen sekundären Phosphat entspricht nur eine Hydroxylgruppe dieser Forderung, so daß man der fluorhaltigen Komponente folgende Struktur geben kann:



Um die eben ausgesprochene Ansicht über die Zusammensetzung des vorliegenden Phosphats auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde die den analytisch gefundenen Werten am nächsten stehende Mischung berechnet. Es ergab sich, daß das Mineral von Arșița annähernd ein Fünftel des primären und vier Fünftel des fluorhaltigen Phosphates enthält. Die Mischung

$$21.48 \text{ Prozent } P_6^1 + 78.52 \text{ Prozent } P_7^{\text{H}}$$

erfordert folgende Zahlen:

<i>Al</i>	21.15
<i>P</i>	14.02
<i>F</i>	6.26
<i>H</i>	2.73
<i>O</i>	55.84
Summe	100.00

Die Uebereinstimmung ist im allgemeinen eine befriedigende; nur für das Fluor ist der theoretische Wert etwas höher, was wahrscheinlich in der Ungenauigkeit der analytischen Methode liegt.

Für das spezifische Gewicht des vorliegenden Minerals wurde $\delta = 1.998$ gefunden. Obwohl den Dichtebestimmungen bei Kolloiden große Unsicherheit anhaftet, muß doch auf die Differenz zwischen der gefundenen Zahl und der, welche R. Hermann¹⁾ für den Planerit angibt ($\delta = 2.65$), nachdrücklich hingewiesen werden. Eine Identität der beiden Minerale ist schon aus diesem Grunde unwahrscheinlich.

Es wurde mit Absicht unterlassen, die ohnehin genügend große Namenliste der Minerale um ein neues Wort zu vermehren; dies geschah vornehmlich deshalb, weil eine genauere Kenntnis der kolloiden Tonerdephosphate vielleicht auf der hier angedeuteten Grundlage zu einer Vereinfachung der Nomenklatur führen wird.

Ich hoffe, darüber in naher Zeit berichten zu können.

Geologisches Institut der deutschen technischen
Hochschule in Prag.

F. Heritsch. Fossilien aus der Schieferhülle der Hohen Tauern.

Herr Dr. Th. Ohnesorge hatte die Liebenswürdigkeit, mir einige große Kalkkrümmer mit Fossilien zu senden. In allen Stücken sind deutlich Korallen zu sehen in einem Erhaltungszustande, der die Anfertigung von Dünnschliffen nicht als ganz aussichtslos erscheinen ließ. Herr Dr. Ohnesorge, dem ich für die Sendung der Korallen zu ergebenstem Dank verpflichtet bin, teilte mir brieflich über den Fundpunkt folgendes mit: „Diese Korallen stammen vom östlichen Ende des sogenannten Hochstegenkalkes. Dieser reicht vom Zillertal her bis zum Obersulzbach und tritt außerdem noch in der Verlängerung dieses Zuges als kleine Scholle zwischen dem Wennsbach und Veitlehen bei Hollersbach auf. Aus dieser Scholle, und zwar aus ihrem Ostrand stammen die Korallen.“ Die mir von Herrn Doktor Ohnesorge gesandten Stücke tragen die Bezeichnung: „Pinzgau, rechte Seite, zwischen Hollersbach und Mühlbachgraben, Veitlehen—P. 1447, Höhe zirka 1200 m.“ — Ich gebe im folgenden die Beschreibung der Stücke:

1. Handstück, hellgrauer, ziemlich kristalliner Kalk mit vielen dunklen, ästigen, isolierten Korallen. Im Handstück ist schon die miserable Erhaltung zu beobachten; der Dünnschliff enttäuscht noch mehr, denn die Korallenäste sind ganz in groben Kalzit umgewandelt. In der angeschnittenen Fläche des Gesteines ist ein auffallender Helligkeitsunterschied zwischen den Korallen und dem Gestein festzustellen.

2. Handstück, dunkler, kristalliner Kalk mit langgestreckten ästigen Korallen. Jeder Versuch einer Bestimmung ist aussichtslos.

3. Handstück, bläulichgrauer kristalliner Kalk mit sehr deutlichem H_2S -Geruch²⁾. Die apolierte Fläche des Gesteins ist be-

¹⁾ R. Hermann, Bull. Soc. Nat. Moscou 35, 1862.

²⁾ Sander sagt, daß in der Hochstegenzone der Tuxer Marmor mit starkem H_2S -Gehalt vorwiege (siehe Denkschriften d. Akad. d. Wissenschaften in Wien, Mathem.-naturw. Klasse. 82. Bd. 1911. S. 258.