

## Über Glaukokerinit, ein neues Mineral von Laurion.

Von E. Dittler und R. Koechlin in Wien.

Mit 1 Figur im Text.

Die mineralogische Abteilung des Naturhistorischen Museums in Wien hat in den Jahren 1892 und 1893 größere Mengen von Mineralien aus Laurion von einer Frau CL. GRENIÉ erworben. Der überwiegende Teil waren prächtige Smithsonitstufen, die dieses Mineral in den verschiedensten Formen und Farben zeigten; außerdem konnten noch Sphalerit, Pyrit, Galenit, Fluorit, Calcit, Malachit, Azurit, Limonit, Gips und Adamin festgestellt werden. Einige Stufen zeigten Mineralien, die mit keinem der bekannten in Übereinstimmung gebracht werden konnten, so ein noch unbestimmtes Kupferarsenat und ein Kupferzinktonerdesulfat, das Gegenstand dieser Mitteilung ist.

Dieses Mineral wurde ursprünglich nur auf zwei Stufen (G. 1377 und G. 1378) beobachtet und als wahrscheinlich neu erkannt. Die Menge des verfügbaren Materials war sehr klein, doch konnte damals in langwieriger Arbeit 1 g reiner Substanz gewonnen und einem Chemiker übergeben werden. Die Analyse mißglückte jedoch gänzlich, und da keine Möglichkeit vorhanden war, neuerdings eine ähnliche Menge Substanz herauszuarbeiten, mußte die Arbeit damals als aussichtslos eingestellt werden. Erst die Mikroanalyse bot die Möglichkeit, sie wieder aufzunehmen und mit den sehr kleinen Mengen, die noch zur Verfügung standen, durchzuführen.

Die zwei erwähnten Stücke bestehen aus etwa 3 mm dicken, mehr oder weniger parallelen Lagen eines braunen, eisenhaltigen Smithsonits, die sich teils zu dickeren, gebänderten Schichten vereinigen, teils aber Hohlräume zwischen sich freilassen, wodurch Zellen gebildet werden. In diesen sind die Smithsonitlagen oft mit Eisenocker und dünnen, schwarzen, feintraubigen Krusten von Kupfermanganerz bedeckt. Darauf ist an manchen Stellen lichtgrüner Adamin abgesetzt, teils in Drusen etwa 1 mm großer, oktaederähnlicher Kristalle, teils traubig, wobei die Kugeln deutlich Anhäufungen kleiner Kristalle sind.

Den Adamin oft überdeckend breiten sich in den Höhlungen bis etwa 1 mm dicke, feintraubige Lagen des neuen Minerals aus, das zunächst durch seine schöne blaue Farbe auffällt; sie ist ein tiefes Himmelblau, das stellenweise ins Grünliche zieht wie Türkis, stellenweise durch Verunreinigungen ins Graue oder Bräunliche geht.

Weiters ist die große Milde auffallend, die für dieses Mineral besonders bezeichnend ist. Es leistet dem Messer oder dem Fingernagel nicht mehr Widerstand als etwa Wachs. Da es somit große Ähnlichkeit mit blauem Wachs hat, schlagen wir dafür den Namen Glaukokerinit vor, der von  $\gamma\lambda\alpha\nu\kappa\acute{o}\varsigma$  = blau und  $\kappa\epsilon\rho\alpha\iota$  = wachstartig abgeleitet ist.

An manchen Stellen zeigt sich in den Höhlungen Gips in farblosen Krusten oder flachen Kristallstöcken, deren Alter gegenüber dem Glaukokerinit sich nicht bestimmen läßt, der aber jünger als der Adamin zu sein scheint.

Ein anderes Stück (G. 2172) zeigt den Glaukokerinit in kleinen Knollen und in dünnen Lagen im Gips eingeschlossen, der kristallinisch und teilweise als Kristallstock entwickelt ist. Hier scheint der Gips teils älter, teils jünger als der Glaukokerinit zu sein.

Ein weiteres Stück (H. 858) zeigt braunen, unreinen Smithsonit als Druse etwa 1 cm großer Skalenoeder, die im Innern löchrig-drusig, also wohl pseudomorph und zwar nach Calcit sind. Auf der Oberfläche dieser Druse sind teils etwa 1 mm dicke Lagen von reinerem, grauweißem, durchscheinendem Smithsonit abgesetzt, teils sind kleine, gerundete Kriställchen von ähnlichem Smithsonit

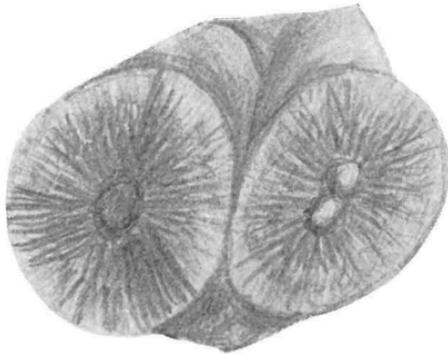


Fig. 1<sup>1</sup>.

aufgewachsen und das Ganze ist von einer dünnen, feintraubig erscheinenden Lage des Glaukokerinit überkrustet. Die Farbe ist hier ein schönes Türkisblau. Dieses Stück wurde im Jahre 1901 von der Firma F. KRANTZ in Bonn unter der Bezeichnung „Galmei pseudomorph nach Kalkspat“ erworben.

Trotz der wachsartigen Beschaffenheit ist der Glaukokerinit kristallinisch. Unter der Lupe erkennt man, daß die traubigen Lagen radiaifaserig sind (Fig. 1)<sup>1</sup>, und es zeigt sich auch, daß die Farbe schichtenweise verschieden ist. Die Oberfläche ist stets und zwar am dunkelsten gefärbt, das Innere ist oft weiß, manchmal von blauen Bändern durchzogen.

Über das Kristallsystem läßt sich wegen der feinfaserigen Beschaffenheit der Kristallindividuen nichts aussagen. Die einzelnen Fasern zeigen stets gerade Auslöschung; im Falle der optischen Einachsigkeit wäre  $\varepsilon = \gamma$  und das Mineral optisch positiv. Die Lichtbrechung nach der Einbettungsmethode in einem Gemisch

<sup>1</sup> Unter dem Binokular im auffallenden Lichte gezeichnet von cand. phil. W. STOPKA.

von Monobromnaphthalin und Paraffinöl bestimmt, konnte für  $\gamma$  zu  $1,542 \pm 0,001$  im Na-Licht ermittelt werden. Die Doppelbrechung ist hoch. Zwecks Dichtebestimmung und chemischer Analyse wurden unter dem Binokular Aggregate reiner Kriställchen herauspräpariert und u. d. M. geprüf. Mittels Azetylen-tetrabromid ließ sich im Harad a trichter leichte eine vollkommene Trennung von Smithsonit ( $\delta$  4,3—4,45) durchführen.

Das spezifische Gewicht des Minerals wurde nach der Schwebemethode in Azetylen-tetrabromid bei  $22,6^{\circ}$  C zu 2,749 bestimmt. Der Hauptbestandteil des Minerals erwies sich als Zink. Daneben wurde Kupfer, Tonerde, Schwefelsäure und Wasser nachgewiesen.

Die chemische Analyse wurde von E. DITTLER und cand. phil. W. FREH folgendermaßen ausgeführt: Je 0,05 g der Kriställchen wurden zunächst bei  $110^{\circ}$  getrocknet und der Wasserverlust ( $H_2O^-$ ) bestimmt. Hierauf wurde in konz. Salzsäure gelöst, wobei nicht der geringste Rückstand blieb. In der salzsauren Lösung wurde die Cu-Gruppe gefällt und daraus das Kupfer mittels Elektrolyse ermittelt (bei 0,2—0,3 Amp.). Im Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag bestimmten wir nach Entfernen des  $H_2S$  und Fällen des Aluminiums und Eisens mittels Ammoniak und der auf die vorhandene Zinkmenge berechneten Menge Diammoniumphosphat das Zink als  $Zn(NH_4)PO_4$ , wobei man sich an die Vorschrift von K. VOIGT<sup>2</sup> hielt. Das Zinkammonphosphat wurde in einem Porzellan-filtertiegelchen filtriert, bei  $105^{\circ}$  getrocknet und im elektrischen Ofen bei etwa  $1000^{\circ}$  zu  $Zn_2P_2O_7$  verglüht (p. 0,4290 = Zn). Eisenoxyd und Tonerde bestimmten wir in einer zweiten Probe von 0,05 g zusammen mit der Schwefelsäure. Eisen war nicht vorhanden, dagegen konnten Spuren Pb, As,  $CO_2$  und etwas Cl nachgewiesen werden.

Die für das lufttrockene Material<sup>3</sup> erhaltenen Zahlen waren folgende:

	Gew.-%	Molqu. $10^4$	Mol.-%	$SO_3 = 1$	Abgerundete Zahlen
ZnO . . . . .	37,95	4664	21,66	6,45	6,5
$Al_2O_3$ . . . . .	15,40	1511	7,02	2,09	2,1
$CuO$ . . . . .	19,26	2421	11,24	3,35	3,4
$SO_3$ . . . . .	5,79	0723	3,37	1,00	1,0
$H_2O^{+4}$ . . . . .	5,69	} 12211	56,71	16,89	17,0
$H_2O^-$ . . . . .	16,31				
	100,40	—	100,00	—	—

<sup>2</sup> F. P. TREADWELL: Analytische Chemie II. S. 118. 1923 und K. VOIGT: Zs. f. angewandte Chemie. 1909. S. 2282. Siehe ferner H. u. W. BILTZ: Ausführung quant. Analysen. S. 81. 1930.

<sup>3</sup> Da das untersuchte Material nahezu 40 Jahre im Museum trocken lagerte, war es mit der umgebenden Luftfeuchtigkeit im Gleichgewichte.

<sup>4</sup>  $H_2O^-$  bei  $110^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz; das  $H_2O^+$  (bis  $500^{\circ}$  C) wurde im Chrom-Nickel-Ofen bestimmt.  $ZnSO_4$  und  $CuSO_4$  zersetzen sich erst bei  $675^{\circ}$  bzw.  $546^{\circ}$  merklich.

Die Berechnung ergab<sup>4</sup>:

		Zn(OH) <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	CuSO <sub>4</sub>	Cu(OH) <sub>2</sub>	aq.
ZnO . . . .	6,5	6,5	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	2,1	—	2,1	—	—	—
CuO . . . .	3,4	—	—	1,0	2,4	—
SO <sub>3</sub> . . . .	1,0	—	—	1,0	2,4	—
H <sub>2</sub> O . . . .	17,0	6,5	6,3	—	—	1,8
		13,0	8,4	2,0	4,8	1,8

Sämtliches Wasser ist konstitutionell, d. h. chemisch stöchiometrisch gebunden.

Die Bindungsweise der Wassermolekeln in dem hyperbasischen Sulfat kann vorläufig noch nicht mit Sicherheit gedeutet werden. Bei 110° verliert das Sulfat 16,31 % H<sub>2</sub>O, zwischen 110° und 500° gehen 5,69 % H<sub>2</sub>O weg.

Basische Sulfate können ihr Wasser auch bei höheren Temperaturen noch hartnäckig zurückhalten (z. B. C SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, das bei Übergang in das komplexe Ammin [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 1 Molekül Wasser zurückhält.

Jedenfalls sind die Wassermoleküle verschieden gebunden, da nicht nur die Metallatome, sondern auch der SO<sub>3</sub>-Rest hydratisiert ist. Aus diesem Grunde kann es nicht unternommen werden, in der Mineralformel das durch die Analyse ermittelte Wasser auf die einzelnen Komplexe aufzuteilen.

Jedenfalls ist unser Hydrat als Komplexverbindung und nicht als lockere Molekülverbindung aufzufassen. Die blaue Farbe wechselt in den Schichten des Minerals, offenbar je nach dem Hydratationsgrad. Ein Teil des Wassers ist gewiß auch als überschüssiges Wasser in den Hohlräumen zwischen den Kristallfasern adsorbiert.

Über die Bindung des Wassers in diesen Hydraten werden vermutlich die G. F. HÜTTIG'schen Arbeiten<sup>5</sup> Aufschluß bringen, sobald man einmal daran gehen wird, seine Methoden auf Mineralhydrate anzuwenden.

Die stöchiometrische Formel des neuen Minerals lautet demnach:



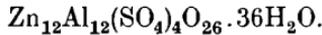
Danach liegt ein sehr basisches Sulfat vor, das wenigstens in chemischer Beziehung Ähnlichkeit besitzt mit dem Zinkaluminat von Laurion.

<sup>5</sup> G. F. HÜTTIG, Zeitschr. f. anorg. Chemie 179. 1929 u. ff.

Die theoretische Zusammensetzung für unser Sulfat ist:

ZnO . . . . .	37 83 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	14 59
CuO . . . . .	19 93
SO <sub>3</sub> . . . . .	5 73
H <sub>2</sub> O . . . . .	21 92
	<hr/> 100 00

Der Zinkaluminat von Laurion besitzt nach E. BERTRAND<sup>6</sup> folgende Zusammensetzung:



Der Zinkaluminat von Laurion enthält nur bis 1,85 % CuO. Seine chemische Zusammensetzung ist:

ZnO . . . . .	34,69 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	25,48
CuO . . . . .	1,85
SO <sub>3</sub> . . . . .	12,94
H <sub>2</sub> O+ . . . . .	} 25,14
H <sub>2</sub> O- . . . . .	
	<hr/> 100,00 <sup>7</sup>

Der Zinkaluminat von Laurion ist farblos und bildet dünne Blättchen; er ist nicht faserig wie Glaukokerinit. Die Dichte ist 2,19—2,26, die Härte 3. Er ist hexagonal oder pseudohexagonal und optisch negativ. Das Mineral ist manchmal optisch zweiachsig, aber mit kleinem Achsenwinkel. E. S. LARSEN<sup>8</sup> bestimmte  $N_\omega$  zu 1.534 und  $N_\xi$  zu 1.514.

Die physikalische und chemische Prüfung des neuen Minerals zeigt also sehr beträchtliche Unterschiede gegenüber dem Zinkaluminat, so daß tatsächlich ein neues Mineral vorliegt. Die röntgenographische Untersuchung des neuen Minerals wird von Doz. Dr. FR. HALLA ausgeführt werden.

Min. Institut der Universität Wien.

<sup>6</sup> E. BERTRAND, Bull. soc. franç. min. 4. 135. 1881.

<sup>7</sup> Anal. A. DAMOUR, loc. cit. bei E. BERTRAND.

<sup>8</sup> E. S. LARSEN, The microscopic determination of the nonopaque Minerals, Washington. 193. 1921.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1931.