

Ueber Isoklas und Kollophan, zwei neue Phosphate¹⁾;

von

Prof. F. Sandberger.

1. Isoklas. Seit 80 Jahren liegt ein krystallisirtes Mineral in der Würzburger Sammlung als „weisser Arsenik“ von Joachimsthal, dessen Form jedoch weder regulär noch rhombisch ist, und welches ich mich daher näher zu untersuchen veranlasst fand. Seine Krystalle sind theils frisch, theils zersetzt. Die frischen erscheinen farblos, glasglänzend mit Ausnahme des Querflächenpaares, welches starken Perlmutterglanz bemerken lässt. Sie erreichen höchstens 10 Mm. Länge und stellen eine klinorhombische Combination $\infty P \cdot \infty P \infty \cdot oP$ dar; nach dem klinodiagonalen Flächenpaar spalten sie sehr leicht, in anderen Richtungen nicht. Die Säulenflächen sind meist wenig glänzend und rauh, daher eine Messung nicht ausführbar. Die Härte ist sehr gering = 1,5.

Die grösseren Krystalle, welche 3,7 Cm. Länge erreichen, sind zwar ziemlich zersetzt und in eine matte schneeweisse Substanz umgewandelt, deren Bildung, wie man an mittelgrossen halbzersetzten sieht, zuerst auf oP , dann auf $\infty P \infty$ beginnt, aber ihre Form ist vollständig erhalten und war offenbar viel besser ausgebildet, als bei den kleineren. Es liess sich daher an ihnen eine approximative Messung mit dem Anlegegoniometer ausführen, welche ergab: $\infty P = 136^\circ 50'$, $\infty P : \infty P \infty = 71^\circ$, $oP : \infty P = 110^\circ$. Der Habitus ist lang säulenförmig.

Die frischen Krystalle leuchten stark in der Löthrohrflamme und schmelzen nicht schwer zu einer durchscheinenden krystallinischen Kugel, die verwitterten leuchten nicht, schmelzen sehr leicht und färben die Flamme deutlich gelb. Neutral reagirendes Wasser wird von beiderlei

¹⁾ In dieser Abhandlung gelten die alten Atomgewichte. (D. Red.)

Substanz in der Glühröhre in beträchtlicher Menge abgegeben. Salzsäure und Salpetersäure lösen es leicht auf, das zersetzte Mineral hinterlässt dabei einen äusserst kleinen Rückstand. In den frischen Krystallen wurde qualitativ nur Kalk und Phosphorsäure nachgewiesen, die verwitterten enthalten dagegen nur sehr wenig Kalk, viel Magnesia und Natron, geringe Mengen von Eisenoxyd und Thonerde. Herr Dr. R. Sachse hatte die Güte, die quantitative Analyse durch Herrn Köttnitz vornehmen zu lassen, zu welcher jedoch, in Betracht der Kostbarkeit des Materials, nur sehr geringe Mengen verwendet werden konnten. Sie gaben folgende Resultate, a. frische Krystalle von 2,92 spec. Gewicht, b. zersetzte.

	a.	b.
Wasser bei 100° entwichen .	2,06	24,26
„ beim Glühen entwichen	18,53	9,22
Kalk	49,51	1,00
Magnesia	—	17,30
Natron	—	9,80
Phosphorsäure	29,90	34,00
Eisenoxyd und Thonerde . .	—	0,36
Unlöslicher Rückstand . .	—	0,18
	100,00	96,12.

Aus a. ergibt sich, dass die Zusammensetzung des frischen Minerals nahezu durch die Formel $4\text{CaO} \cdot \text{PO}_5 + 5\text{HO}$ ausgedrückt werden kann, welche in 100 Theilen verlangt:

Kalk	49,13
Phosphorsäure	31,14
Wasser . . .	19,73
	<hr/> 100,00.

Das frische Mineral ist demnach wahrscheinlich eine dem Libethenit und Tagilit unter den Kupferoxydphosphaten analoge Verbindung, aber reicher an Wasser, da ersterer $4\text{CuO} \cdot \text{PO}_5 + \text{HO}$, letzterer $4\text{CuO} \cdot \text{PO}_5 + 3\text{HO}$ ist. Die ihm äusserlich gleichenden und auch in Bezug auf die Spaltbarkeit völlig übereinstimmenden wasserhaltigen Kalkphosphate Brushit und Metabrushit sind aber weniger basische Verbindungen und ihre Krystallform ist zwar analog,

aber den Winkeln nach ganz verschieden, auch ihre Härte ist beträchtlich grösser, als die des neuen Minerals.

Höchst merkwürdig ist die theilweise Verdrängung des Kalks in den Pseudomorphosen durch Natron; da Herr Dr. Sachse vermuthet, dass auch der Verlust Natron gewesen ist, so würde dieses fast 14 p.C. ausmachen. Es darf aber nicht ausser Acht gelassen werden, dass die phosphorsauren Doppelsalze von Magnesia und Alkalien bekanntlich überhaupt schwer löslich sind.

Ich habe keinen Grund, den in dem alten Blank'schen Cataloge der Würzburger Sammlung angegebenen Fundort Joachimsthal zu bezweifeln. Die Krystalle sitzen auf grauem, von röthlichen Braunspathadern durchzogenem Hornstein, auf welchem gelbliche, sehr kleine Rhomboeder einer zweiten Braunspathgeneration aufgestreut sind. Zuweilen erscheinen eckige Hornsteinbröckchen auf dem Stücke durch das Phosphat angekittet, dasselbe scheint daher auf einer Kluft krystallisirt zu sein, in welcher Bruchstücke der Hauptgangart eingeklemmt waren.

Es wäre sehr wünschenswerth, in anderen, namentlich österreichischen Sammlungen nachzusehen, ob nicht noch weitere Stücke des vermuthlich in den Jahren 1780—1790 vorgekommenen Minerals zu entdecken sind, welche meine Untersuchungen eventuell berichtigen könnten.

2. Kollophan. Auf der westindischen Insel Sombrero sind durch Infiltration der Salze des überlagernden Guanos in die gehobenen Korallenriffe, diese sehr häufig mit Erhaltung der Formen der sie bildenden Organismen in reinen oder noch mit unzersetztem kohlsauren Kalke gemengten phosphorsauren Kalk umgewandelt worden, wie ich früher an einem andern Orte¹⁾ nachgewiesen habe. Auf Klüften und Drusenräumen dieses metamorphosirten Korallenkalks sind dann verschiedene wasserhaltige Kalkphosphate krystallisirt, welche von Dana, Moore und

¹⁾ Würzburger naturwissenschaftl. Zeitschr. 1864, 4, 152, im Auszuge Jahrb. Min. 1864, 631 f.

Julien unter dem Namen Brushit, Metabrushit u. s. w. beschrieben worden sind. Ueber eine amorphe Substanz aber, welche weit häufiger in jenen Klüften und Nestern auftritt, finde ich in jenen Arbeiten keine Daten.

Dieselbe ist auf den ersten Blick Gymnit und Opal täuschend ähnlich und aus zahlreichen Schalen gebildet, welche unter dem Mikroskope abermals aus noch dünneren Schalen zusammengesetzt erscheinen. Diese letzteren sind aber nicht ganz gleichartig, sondern mit völlig durchsichtigen, einfach brechenden, wechseln andere, welche mit unzähligen Körnchen einer krystallinischen Substanz erfüllt sind. Nur aus letzteren entwickelt sich beim Beträufeln mit Essigsäure alsbald Kohlensäure, während Kalk in Lösung geht. Für die Analyse war aber eine genaue Trennung dieser dünnen Lagen nicht möglich.

Das Mineral ist farblos bis gelblichweiss, lebhaft fettglänzend, stark durchscheinend, in dünnen Splintern durchsichtig, von muscheligem Bruche und der Härte 5.

In der Glühröhre decrepitirt es heftig, giebt neutral reagirendes Wasser ab und wird weiss und undurchsichtig. Die Splitter schmelzen dann vor dem Löthrohre unter Leuchten nicht schwer zu einer weissen durchscheinenden Kugel, welche auf Curcuma-Papier zuweilen schwach alkalisch reagirt.

Legt man ein etwa bohnen-grosses Stückchen in kalte Salzsäure, so entwickelt sich Kohlensäure, und wenn es dann sehr bald herausgenommen wird, so erscheinen nur einzelne Lagen vertieft, jene, welche Kalkspathkörnchen enthalten. Lässt man aber das Stückchen in der Säure liegen, so löst es sich nach einigen Stunden gänzlich auf. Erwärmte Salzsäure löst es unter heftigem Brausen in kürzester Zeit. Qualitativ wurde nur Kalk, sehr wenig Magnesia und viel Phosphorsäure gefunden.

Herr Dr. Sachse hatte die Güte, auch von diesem Minerale Stückchen von 2,70 spec. Gewicht durch Herrn Köttnitz analysiren zu lassen, welcher in 100 Theilen fand:

Wasser bei 100° entwichen	3,36
„ beim Glühen entwichen	1,66
Kalk	50,70
Magnesia	0,80
Phosphorsäure	39,10
Kohlensäure	3,96
	<hr/>
	99,58.

Nach Abzug der Kohlensäure und der dieser entsprechenden Menge Kalk bleibt die Zusammensetzung:

Wasser	5,54
Kalk	50,40
Phosphorsäure	43,16
Magnesia	0,88
	<hr/>
	99,99,

welche bei der Berechnung der Sauerstoff-Verhältnisse, nach Reduction der Magnesia auf Kalk die Formel $3 \text{CaO} \cdot \text{PO}_5 + \text{HO}$ als die wahrscheinlichste erscheinen lässt, da diese in 100 Theilen verlangt:

Wasser	5,48
Kalk	51,23
Phosphorsäure	43,29
	<hr/>
	100,00.

Das Mineral ist also dreibasisch phosphorsaurer Kalk mit 1 Aequivalent Wasser.

Bekanntlich erhält man durch Auflösen von Knochenasche in Salzsäure und Fällen durch Ammoniak einen durchscheinenden, amorphen Niederschlag, welcher beim Eintrocknen erhärtet und einen muscheligen Bruch annimmt. Er ist nach den Analysen von Berzelius und Fuchs dreibasisch phosphorsaurer Kalk, angeblich wasserfrei.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dass es sehr leicht ist, Gemenge von phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk durch das Mikroskop und Säuren zu erkennen. Die sehr abweichenden Erscheinungen, welche der Staffelit darbietet, lassen mich daher auch jetzt noch nicht annehmen,

dass auch er ein Gemenge ist, trotzdem ich mich überzeugt habe¹⁾, dass seine Krystallform von der des Apatits nicht abweicht.

Chemische Mittheilungen;

von

Prof. Dr. Boettger.

(Aus d. Jahresber. d. Physikal. Vereins zu Frankfurt a/M. 1868—1869.)

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

1) Anthracenorange, ein neues Derivat des Anthracens.

Bei Versuchen, welche sich auf die Darstellung von Alizarin aus Anthracen bezogen, und die in der Absicht von mir angestellt wurden, zu ermitteln, ob es nicht möglich sei, die von den Entdeckern des künstlichen Alizarins vorgeschriebene, im Ganzen genommen etwas lästige und kostspielige Kali- oder Natronschmelze zu umgehen, habe ich ein Anthracenderivat entdeckt, welches vielleicht geeignet sein dürfte, in der Farbentechnik eine ähnliche Verwendung zu finden, wie das künstliche Alizarin. Ich nenne dasselbe, da seine Lösung eine höchst brillante gelblichrothe Farbennüance zeigt, der Kürze halber „Anthracenorange.“

Seine chemische Constitution, deren Ermittlung ich mir vorbehalte, ist zur Zeit noch nicht festgestellt, nur so viel hat sich ergeben, dass dasselbe stickstoffhaltig ist, sich folglich vom Alizarin unterscheidet, und aus einer Nitroverbindung des Anthrachinons, der die Formel $C_{28}N_2H_6O_{12}$ ²⁾ zukommt, durch ein von mir in Anwendung gebrachtes neues Reductionsmittel mit grosser Leichtigkeit gewonnen werden kann. Diese Nitroverbindung stelle ich dar, indem ich ein Gewichtstheil reines (sublimirtes) Anthrachinon mit circa 16 Gewichtstheilen eines aus gleichen Maasstheilen

¹⁾ Jahrb. des Nass. Vereins für Naturkunde 21 und 22, S. 474.

²⁾ C = 6; O = 8.