ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXIX. Bandes erstes Heft.

Ueber den Osteolith (phosphorsauren Kalk) und dessen lagerhaftes Vorkommen im Dolerit der Wetterau; von C. Bromeis.

Von den vielen Kalksalzen, welche in der Erdrinde vorkommen, ist der phosphorsaure Kalk eins von den wenigen Salzen, das bei so allgemeiner Verbreitung und bei der wichtigen Aufgabe, welche die Natur dieser Verbindung in Beziehung der Entwicklung der Pflanzen- und Thierwelt angewiesen hat, sich nur höchst selten in größerer Menge angesammelt vorfindet. Es ist daher von vielseitigem Interesse, das Auftreten des phosphorsauren Kalks als Gebirgsmasse oder als Gemengtheil größerer oder allgemein verbreiteter Gebirgsarten kennen zu lernen. Diese Verhältnisse, sowie der Umstand, daß in neuester Zeit einige Fundorte von phosphorsauerm Kalk, s. g. Phosphorit, entdeckt und beschrieben wurden, veranlassen mich einer größern Arbeit — über die hiesigen Dolerite, ihre Zersetzung und Einschlüsse — vorzugreifen und Nachstehendes einstweilen mitzutheilen.

Die bekannten Geognosten Herrn C. Röföler und G. Theobald fanden auf einer Excursion an dem Wege von Ostheim

2 *Bromeis, über den Osteolith (phosphorsauren Kalk)*

nach Eichen, Ein und eine Viertelmeile nördlich von Hanau, in einem kleinen verlassenen Doleritsteinbruch einige Stücke eines weissen erdigen Minerals, welche anfangs für zersetzten Halbopal gehalten wurden, indem dieser, ähnlich den Feuersteinknollen der Kreide, auf seiner Kluftfläche häufig eine dicke weisse erdige Rinde zeigt. Das grosse specifische Gewicht wie die durch und durch kreideartige Beschaffenheit des Minerals bewegte mich, es chemisch zu untersuchen, wobei es sich als fast reiner phosphorsaurer Kalk, welchem nur kleine Mengen Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, Talkerde, Kali, Natron, Kohlensäure und Wasser beigemischt sind, zu erkennen gab.

Die nunmehr von uns vorgenommene genaue Untersuchung seines Vorkommens zeigte, dafs es am Abhange einer länglichen Bergkuppe, welcher sich weiter östlich noch einige höhere anreihen, vier bis fünf Fufs unter der Ackerkrume in einem sehr blasigen zersetzten Dolerit von theils blaugrauer, theils dunkelziegelrother Farbe, ein vier bis sechs Zoll mächtiges, ziemlich horizontales Lager bildet, welches wir nach einigen Stunden Aufräumens ungefähr dreissig Fufs in die Breite und einige Fufs nach dem Inneren verfolgen konnten.

Das Mineral bricht in etwa ein Fufs grossen, Zoll dicken Platten; ist hier und da auf der Oberfläche oder den Kluftflächen durch Eisenoxydhydrat braungelb gefärbt, sonst aber durch und durch von rein weisser Farbe. Auf der nach oben liegenden Seite ist es weich und zerreiblich, so dafs es sich schon durch Wasser, ähnlich dem Pfeifenthon, zu zartem Schlamm abspülen läfst, ohne jedoch plastisch zu werden. Nach Innen zu ist es fest wie lithographischer Stein, besitzt ein äufserst feines Korn und zeigt auf dem Querbruch eine feine parallele Streifung, welche sein dünnschieferiges Gefüge bedingt und es unzweifelhaft als ein Wassergebilde erkennen läfst. Im trocknen Zustande riecht es angehaucht wie Thon, hängt stark an der Zunge und ist äufserst hygroskopisch; seine Substanz erscheint

unter dem Mikroskop als ein formloser Niederschlag. Vor dem Löthrohr brennt es sich schwach gelb und verhält sich sonst wie reiner phosphorsaurer Kalk. Sein Pulver wird durch warme Salz- und Salpetersäure unter schwachem Aufbrausen und Zurücklassung einer kleinen Menge Kieselgallerte leicht zersetzt.

Um über die Zusammensetzung dieses interessanten Minerals Aufschluss zu erhalten und um möglicher Weise den Schlüssel für seine geologische Bildung zu finden, unterwarf ich dasselbe der quantitativen Analyse, die mir später insofern eine Wiederholung wünschenswerth erscheinen liefs, als das Mineral in Beziehung auf seine Härte grofse Verschiedenheit zeigt. Ich hatte die festeste Varietät analysirt, Herr Ewald übernahm defshalb die mittlere und führte die Analyse im Laboratorium des Herrn Prof. Bunsen in Marburg aus, und Herr Ruetz analysirte unter meiner Leitung die erdige Varietät. Die Analysen wurden auf verschiedenen Wegen ausgeführt. Ich löste das getrocknete Mineral in Salzsäure auf, dampfte zur Trockne ein, löste in viel Säure wieder auf und schied die Kieselerde ab; verdampfte abermals den gröfsten Theil der Säure, verdünnte mit Wasser, setzte ein gleiches Volum Spiritus zu und schlug den Kalk mit Schwefelsäure nieder. Das Filtrat wurde zur Vertreibung des Alkohols einige Stunden lang gekocht, dann die Phosphorsäure, an Eisen gebunden, gemeinschaftlich mit der Thonerde niedergeschlagen und dieser Niederschlag mittelst Weinsäure auf die gewöhnliche Art getrennt. Die Talkerde wurde nach Beseitigung der Schwefelsäure mit Quecksilberoxyd von den Alkalien abgeschieden. Der Gehalt an Kohlensäure wurde nach der bekannten Art aus dem Gewichtsverlust ermittelt. Den Wassergehalt erfuhr ich durch Glühen des bei 120° C. getrockneten Pulvers im Platintigel und nachherige Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak, oder durch

4 *Bromeis, über den Osteolith (phosphorsauren Kalk)*

Glühen der Substanz in einer Verbrennungsröhre mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr.

Herr Ewald setzte nach Abscheidung der Kieselerde gleich eine bestimmte Menge Eisenoxydlösung zu, und fällte durch essigsames Ammoniak unter zehn Minuten langem Kochen die Phosphorsäure neben dem im Mineral befindlichen Eisenoxyd und Thonerde. Nach dem Eindampfen des Filtrats fällte er den Kalk durch kohlensaures Ammoniak. Im Uebrigen verfuhr er ganz ähnlich wie oben angegeben. Es wurden auf diesen Wegen nachfolgende gut übereinstimmende Resultate erhalten :

	festes Varietät spec. Gew. 3,08	mittlere Varietät spec. Gew. 3,04	erdige Varietät spec. Gew. 3,03
Phosphorsäure	36,88	37,41	37,16
Kalk	49,41	49,24	48,20
Kieselerde	4,50	2,75	2,03
Eisenoxyd	1,85	2,78	2,31
Thonerde	0,93	1,25	Spur
Talkerde	0,47	0,79	1,85
Kali	0,76	0,81	0,73
Natron	0,62	0,46	0,43
Kohlensäure	1,81	2,34	2,55
Wasser	2,28	3,45	3,62
Chlor	Spur	—	—
	99,51	101,28	98,88.

Die Menge Chlor ist so gering, daß sie nicht bestimmt werden konnte, sie beträgt selbst weniger, als man in den meisten sedimentären Gesteinen findet.

Nach vorstehenden Zahlen enthält das Mineral 86 pC. reinen phosphorsauren Kalk, welcher, wie aller im Mineralreich vorkommende phosphorsaure Kalk, der Formel $\text{Ca}^2 \text{Ph}$ entspricht, mit welcher obige Zahlen sehr genau übereinstimmen. Vergleicht man die Mengen der übrigen Bestandtheile, so ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit daraus, daß diese

erst später aus dem allmählig zersetzt werdenden Nebengestein eingelöst wurden, indem sich in der Analyse alle die Substanzen wieder finden, welche wir bei der Zersetzung der Basalte und Dolerite und vieler ähnlicher Gebirgsmassen bei Mitwirkung kohlensäurehaltiger Tagewasser ausscheiden sehen; selbst ihre relativen Gewichtsmengen repräsentiren uns nahezu einige der wasserhaltigen Silicate, welche wir als nie fehlenden Bestandtheil in den Basaltgebilden kennen. Was aber namentlich dafür spricht, daß diese Stoffe erst später dem phosphorsauren Kalk durchs Wasser zugeführt wurden, sind die 2 pC. Kohlensäure, welche in den obern weichern Partien des Minerals bis auf 4 pC. zunehmen. Die obern leicht zerreiblichen Theile sind also wohl durch kohlensaures und kieselsaures Alkali, welche von der Zersetzung des Dolerits herrührten, in der Weise zersetzt, daß sich phosphorsaures Alkali und kohlensaurer Kalk bildeten, wovon man ersteres jetzt noch aus größeren Quantitäten des gepulverten Minerals in bestimmbaren Mengen auslaugen kann.

Die unverkennbare Bildung des Minerals auf wässrigem Wege inmitten einer vulkanischen Masse liefs mich nicht bezweifeln, auch in dem es umschließenden Dolerit phosphorsauren Kalk zu finden. Doch es waren alle in diesem Sinn angestellten Versuche vergebens; selbst mit Anwendung von molybdänsaurem Ammoniak konnte ich keine entsprechende Reaction erhalten. Diefs war mir um so überraschender, als ich bereits in vielen Doleriten der hiesigen Gegend deutliche Mengen Phosphorsäure gefunden hatte. Es scheint hieraus hervorzugehen, daß die Zersetzung des das Mineral umschließenden Dolerits schon zu weit vorgeschritten ist, und daß die Tagewasser nach dem unten angedeuteten Wege bereits allen phosphorsauren Kalk ausgelaugt und fortgeführt haben, wofür denn auch die schon wieder beginnende Zersetzung des hier in der ersten Ver-

6 *Bromeis, über den Osteolith (phosphorsauren Kalk)*

witterungsperiode des Dolerits in großer Masse abgelagerten phosphorsauren Kalks spricht.

So bedeutend nun auch die hier zusammenhängend vorkommende Masse von phosphorsaurem Kalk seyn mag, so ist doch gewiß, daß sie aus Nichts anderm als aus dem sie weithin umgebenden Dolerit herrühren kann. Diese Ansicht findet seit der Wahrnehmung, daß neben dem Granit fast alle übrigen eruptiven Gesteinmassen, namentlich aber die Basalte und Dolerite, Phosphorsäure in Form von Apatit als Gemengtheil enthalten, nicht die geringste Schwierigkeit. Fragt man aber nun nach dem möglichen Wege, wie solche beträchtliche Massen eines in reinem Wasser so schwerlöslichen Kalksalzes zusammengeflößt wurden, so ist bei der großen Reinheit des Salzes wohl nicht anzunehmen, daß dieß durch Verdunstung eines durch Dolerit sickern den, mit phosphorsaurem Kalk beladenen Tagewassers bewirkt sey; es hat vielmehr den Anschein, als ob es sich in einer horizontalen Kluft durch Niederschlag beim Zusammenfluß von kalkhaltigen und phosphorsaures Alkali haltigen Wassern gebildet habe. Das Auftreten von kohlensaurem Kalk in den aus basaltigem Boden entspringenden Quellen ist eine so überaus bekannte Thatsache und in unserm hiesigen Dolerit so allgemein, daß ich glaube, nur auf die Bildung des phosphorsauren Alkali näher eingehen zu müssen.

Nach allen bisherigen Erfahrungen ist also der Apatit der s. g. primären Gesteine das wichtigste Magazin für die in der vegetabilischen und animalischen Natur so unentbehrliche Phosphorsäure. Es ist jedoch nicht anzunehmen, daß der Apatit als solcher durch die Tagewasser ausgelaugt und ohne Aenderung der Zusammensetzung den Vegetabilien wie den zahllosen Bewohnern des Meeres zugeführt werde, indem er zu den im Wasser allerschwerlöslichsten Fossilien gehört, die wir kennen; ja selbst in mit Kohlensäure ganz gesättigtem Wasser ist er durch seinen ihn characterisirenden Fluor- und

Chlorgehalt 350mal schwerlöslicher als reiner phosphorsaurer Kalk, indem er nach Bischof's Versuchen zu seiner Lösung über 350000 Theile dieses sonst so kräftigen Agens bedarf. — Was aber einen noch bündigern Beleg gegen seine directe Fortführung durch das Wasser abgiebt, ist, daß wir ihn später in den Pflanzen und zum Theil auch in den Thieren ohne seinen Fluorgehalt oder doch im Verhältniß mit ungleich geringer Menge desselben begegnen. Aber auch andere chemische Gründe sprechen gegen die directe Fortführung. In allen den angeführten Gebirgsarten, in welchen der Apatit vorkommt, bildet sich bei den ersten Spuren ihrer Zersetzung aus den feldspathartigen Bestandtheilen derselben kieselsaures Alkali; dieses ist aber, wie es auch Bischof's Versuche, welche er uns in seinem großen Werk *) mittheilt, direct beweisen, unmöglich in gleichzeitiger Lösung mit phosphorsaurem Kalk zu denken, indem diese sich augenblicklich zu kieselsaurem Kalk und phosphorsaurem Alkali umsetzen. — Die Menge des in einem verwitternden Dolerit sich ausscheidenden kieselsauren Alkalis ist aber im Vergleich mit dem im Dolerit enthaltenen Apatit so überwiegend, daß es bei der schwächsten Einwirkung auf den Apatit doch mehr als vollkommen hinreicht, alle Phosphorsäure desselben als phosphorsaures Alkali fortzuführen; es ist dies gewiß auch der Grund, daß ich in den zersetzten Doleriten hiesiger Gegend keine Phosphorsäure mehr auffinden konnte, während die Bildung von kieselsaurem Kali jetzt noch fort dauert.

Aus diesen zum Theil schon von Bischof. angeführten Gründen theile ich dessen Ansicht der directen Fortführung des Apatits nicht, sondern bin versucht anzunehmen, daß der in unsern sedimentären Gebirgen hier und da abgelagerte phos-

*) Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie, Band I, Seite 709.

8 *Bromeis, über den Osteolith (phosphorsauren Kalk)*

phorsaure Kalk, wie der meiste in der Pflanzen- und Thierwelt vorkommende phosphorsaure Kalk, erst aus Umsetzung des so leicht löslichen phosphorsauren Alkalis mit der überall in der Erdrinde vorkommenden doppelt kohlensauren Kalkerde entstanden sey.

Um mich über diesen Vorgang durch einen Versuch zu vergewissern, leitete mein Assistent H. Langsdorf kurze Zeit Kohlensäure durch in Wasser angerührten kohlensauren Kalk und setzte zu der abfiltrirten, Kalkerde enthaltenden Lösung einige Tropfen phosphorsaures Natron, wodurch augenblicklich ein dicker Niederschlag erfolgte, der sich aber größtentheils wieder löste und erst nach Zusatz von mehr phosphorsaurem Natron reichlich entstand. Der Niederschlag enthielt keine Spur kohlensauren Kalk beigemischt, sondern war reiner phosphorsaurer Kalk. Diefs eben angeführte Verhalten dieses Niederschlags beweist zugleich, wie der auf diesem Wege gebildete phosphorsaure Kalk in der freien Kohlensäure des Wassers, wie in den dabei auftretenden Salzen so ungleich löslicher ist als der Apatit.

Kehren wir nach dieser allgemeinen Betrachtung wieder zu dem hier in Rede stehenden Lager von phosphorsaurem Kalk zurück, so findet man, daß die Art seines ganzen Vorkommens für die im Vorstehenden näher entwickelte Bildungsweise spricht. Die vielen in hiesiger Gegend vorkommenden Doleritkuppen bilden gewissermaßen die südwestlichen Ausläufer des Vogelsbergs, welcher, wie bekannt, aus einem fast 60 Quadratmeilen bedeckenden Basaltstock gebildet wird. Stehen diese den Vogelsberg umgürtenden Basaltkuppen auch in einer engen geologischen Verbindung mit dem Centralstock des Gebirgs, so sind doch die sie bildenden Massen wesentlich verschieden, indem sie durch ihre weit vorangeschrittene Zersetzung, welche in dem Vogelsberg kaum hic und da begonnen, große Unterschiede darbieten. Die Hauptmasse des Vogelsbergs wird durch

einen äußerst feinkörnigen, sehr dichten dunkeln Basalt gebildet, welcher nach seinen Rändern hin immer krystallinischer, heller und selbst blasig wird, bis er endlich an vielen Stellen, namentlich in den sich ihm anreihenden Kuppen, als äußerst poröser Dolerit auftritt. Zu diesen gehören die einige hundert Fufs hohen Bergkuppen, an deren Fufs wir das oben erwähnte Lager von phosphorsaurem Kalk antreffen. In der grossen Verschiedenheit der Structur dieser Dolerite mit dem dichten Basalt des Vogelsbergs liegen die Bedingungen ihrer ungleich leichtern Zersetzbarkeit, welche durch ihre tiefere Lage noch unterstützt wird, indem alle Tagewässer dieses riesigen Basaltstocks, beladen mit allen Substanzen, welche sie auf ihrem langen Lauf Gelegenheit hatten aufzunehmen, ihnen zugeführt werden und von hier aus die große Ebene der durch ihre Fruchtbarkeit ausgezeichneten Wetterau bewässern; und somit auch die oben angeführte Bildung in den Klüften durch Niederschlag bewirkt haben mögen.

Das hier beschriebene Vorkommen eines erdigen phosphorsauren Kalks in größerer Menge steht aber nicht isolirt da. So wurde schon vor einigen Jahren in der Nähe des Fichtelgebirgs bei Redwitz in einigen Basaltkuppen von F. Fikentscher solcher nesterweis in dem Basalt eingesprengt gefunden, welches Vorkommen bei Gelegenheit der Beschreibung eines zweiten bei Pilgramsreuth in der Oberpfalz von Nauck *) neuerdings erwähnt wird. Am letztern Fundort bildet es in der Nähe eines Basaltdurchbruchs in der Soole eines Braunkohlenflötzes einen dünnen lagerartigen Streifen, was Nauck zu der gewiss etwas zu raschen Vermuthung veranlaßt, seine Entstehung dem Untergang der hier als Braunkohle abgelagerten Vegetabilien zuzuschreiben. Ausserdem hat man ihn noch in weniger beträchtlichen Quantitäten auf manchen Erzgängen gefunden, so z. B. auf Zinngängen zu Schlaggenwalde, ferner bei Am-

*) Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft Bd. II, Heft 1.

berg im Jurakalk, bei Marienberg und Freiberg in Sachsen u. s. w. Das berühmteste Vorkommen desselben ist jedoch das zu Logrosan in Estremadura, wo er einen Meilen lang zu verfolgenden breiten Gang im Thonschiefer in der Nähe des Granits als Felsmasse erfüllt.

Vergleicht man den an jenen Orten vorkommenden phosphorsauen Kalk mit dem hier beschriebenen, so stimmt er mit dem von Fikentscher bei Redwitz beobachteten genau überein, unterscheidet sich aber von einigen andern, namentlich von dem zu Logrosan vorkommenden, außer in physikalischer Beziehung, wesentlich durch seinen gänzlichen Mangel an Fluor- und Chlorverbindungen, von welchem ersterer nach Daubeny über 14 pC. enthalten soll.

Hiernach schließt sich der zu Logrosan vorkommende dem Apatit eng an, und scheint nach seinem ganzen Vorkommen und Verhalten kein Wassergebilde zu seyn, sondern seine Entstehung gleich dem Apatit dem feuerflüssigen Wege zu verdanken, während die übrigen, sehr verschieden hiervon, secundäre Wassergebilde sind. Die Eigenschaft des Logrosaner fasrigen Apatits, durch Erwärmen phosphorescirend zu werden, gab Veranlassung, ihn Phosphorit zu nennen, welcher Name, gewiß mit großem Unrechte, auch für andere erdige, nicht krystallinische Vorkommen von phosphorsaurem Kalk beibehalten wurde. Denn abgesehen von der gänzlichen Verschiedenheit der chemischen Zusammensetzung, geht ihm auch noch diese, den Namen veranlassende physikalische Eigenschaft ganz ab. Diese Gründe, sowie die große Uebereinstimmung, welche diese Mineralien, namentlich das hier beschriebene, in ihrer Zusammensetzung, wie im ganzen chemischen Verhalten mit der Knochenerde zeigen, veranlassen mich, für dieses Mineral den Namen Osteolith vorzuschlagen, welcher nicht allein auf die Zusammensetzung, sondern auch auf die Anwendbarkeit dieses Minerals in der Landwirthschaft und chemischen Technik und somit auch auf seine Wichtigkeit hinweist.