

XXXVIII.

Ueber eine merkwürdige Steinart des mittleren Russlands.

Von

Dr. **C. Claus.***Bullet. de St. Petersbourg.*

Ungefähr vor einem Jahre erhielt ich von Herrn Dr. Gutzeit aus Kursk eine Sendung Steinarten aus der dasigen Kreideformation mit der Bitte, diese Steine zu analysiren und ihm die Resultate der Analysen, welche er zu seinen geognostischen Forschungen nöthig habe, mitzutheilen. Er machte mich besonders auf einen braunen Sandstein aufmerksam, welcher in Schichten unter dem Kalkmergel in einem bedeutenden Sandlager zugleich mit fossilen Knochen und Geschieben eines eigenthümlichen Eisenerzes vorkommt. In einer interessanten Brochüre des Ingenieur-Hauptmanns V. Kurprianow (Геологическое обозрѣніе пространства между Ордомъ и Курскомъ, статья I, aus einzelnen Aufsätzen desselben, welche in den Kurskischen Gouvernements - Zeitungen abgedruckt worden, zusammengestellt. **Неофиз. часть Курскихъ Губернскихъ Вѣдомостей 1850. No. 6, 7, 8, 9, 11, 12)** findet man die geognostischen Verhältnisse dieses Gouvernements, zugleich mit diesem Steine, den er eisenhaltigen Sandstein (**железистый песчаникъ**) nennt, sehr genau beschrieben. Dieser Stein, welcher zu Strassenpflaster und Fundamenten für Gebäude benutzt wird, und den die Steinarbeiter **самородъ, черныи камень** nennen, bildet Schichten von verschiedener, doch geringer Mächtigkeit, von einigen Zollen bis zu $1\frac{1}{2}$ Fuss Dicke. Die obere Fläche ist glatt, mit mehr oder weniger trauben- oder nierenförmigen Erhabenheiten; bei einigen Exemplaren besteht sie aus einer dichteren, sehr dünnen, ablösbaren, mit Regenbogen-Farben schillernden Schicht von Perlmutterglanz, während die untere Fläche mehr uneben und weniger glatt ist, und sehr oft in mergelförmige Fortsätze ausläuft, so dass man auf den ersten Blick sich überzeugen kann, dass das Gestein sich aus einer Auflösung stalaktitartig

gebildet haben muss. Seine Farbe ist nicht constant, grau, bräunlich grau, braun, und schwarzbraun. Es ist ziemlich hart und zeigt eine sandig-körnige Bruchfläche. Beim Reiben nimmt es einen unverkennbaren, dem Petroleum ähnlichen Geruch an, der sich beim Auflösen in Säuren besonders stark entwickelt. Zerrieben giebt es ein heßgelblich-graues Pulver, welches sich beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen erst schwarz, dann aber, beim Glühen an der Luft, wieder weiss brennt. Die Gegenwart organischer Beimengung ist unverkennbar.

Erst während der diesjährigen Sommerferien konnte ich Zeit gewinnen, mich mit der chemischen Analyse der interessantesten Gegenstände der Sendung zu beschäftigen, und jetzt erlaube ich mir, die Resultate meiner Untersuchungen, welche mir nicht ganz unbeachtenswerth zu sein scheinen, der Akademie vorzulegen.

Um eine richtige Vorstellung von der Zusammensetzung dieses Minerals zu gewinnen, darf man es nicht in Pulverform der Analyse unterwerfen, sondern muss kleinere Stücke unpulverisirt in Arbeit nehmen. Beim Uebergiessen mit Salzsäure wird der Stein unter Entwicklung von Kohlensäure in zwei Theile zerlegt. Erstens in einen nahe an 50 p. C. betragenden unlöslichen Antheil, welcher aus zwei Substanzen besteht, nämlich aus einem weissen Quarzsande, der sich als schwererer Körper am Boden des Gefässes ansammelt, und aus einem leichteren, etwas flockigen braunen Niederschlage, welcher den Sand als eine geringe Schicht überdeckt, sich leicht abschlämmen lässt, und das Färbende des Steins enthält. Der Quarzsand wurde nicht weiter untersucht, sondern nur der braune Niederschlag einer weiteren Prüfung unterworfen. Die Menge desselben war gering und betrug nur einige Procente des Steins. Er bestand grösstentheils aus den feineren Theilen des Sandes, gemischt mit etwas phosphorsaurem Eisenoxyde und Kalkerde, einer schwarzbraunen kohleartigen, in Alkalien nicht löslichen Substanz, und aus einem huminartigen Körper, welcher in Alkalien löslich und durch Säuren aus dieser Lösung in Flocken fällbar war. In diesem Niederschlage befand sich die nach Petroleum riechende Substanz. Zweitens in den, in Salzsäure löslichen Antheil, welcher in dieser Lösung eine durchsichtige, gelblich gefärbte Flüssigkeit darstellte, in der Schwefelammonium und

Blutlaugensalz die Gegenwart des Eisenoxydes anzeigten. Aetzammoniak jedoch gab, während die Flüssigkeit farblos wurde, einen vollkommen weissen, etwas schleimigen Niederschlag, der 33 bis 35 p. C. vom Steine betrug. Obige Reaction liess die Gegenwart von Phosphorsäure voraussetzen, daher wurde denn auch dieser Niederschlag einer besonderen Untersuchung unterworfen und erkannt, dass er grösstentheils aus phosphorsaurem Kalke, mit Antheilen von phosphorsaurem Eisenoxyde, phosphorsaurer Magnesia und einer namhaften Menge von Fluorcalcium (bis 5 p. C. des Steins) bestand. Nachdem die phosphorsauen Oxyde mit dem Fluorcalcium durch Ammoniak aus der Lösung entfernt worden waren, konnte durch oxalsaures Ammoniak noch eine namhafte Menge Kalk gefällt werden, und phosphorsaures Natron mit Ammoniak zeigten hierauf noch Spuren von Magnesia an. Neben diesen eben angeführten Bestandtheilen enthält die Lösung noch geringe Antheile von Kali und Natron, welche in einer besonderen Probe auf übliche Weise erkannt wurden.

Eine filtrirte Auflösung des Steins in reiner Salpetersäure zeigte, mit Barytsalzen geprüft, die Gegenwart von sehr wenig Schwefelsäure, mit Silbersalzen eine geringe Spur von Chlor an.

Wurde der gepulverte Stein in einem Platinschälchen mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und dann erwärmt, so entwickelte sich ein stark ätzender, saurer Dampf, der aber das Glas nicht ätzte. Wurden die Versuche in einem Glaskölbchen angestellt, und die Dämpfe hierauf durch eine Glasröhre in Wasser geleitet, so schied sich in dem als Vorlage gebrauchten Probirgläschen sehr viel Kieselsäure ab, welche die ganze Wassermenge geleeartig gestehen machte. Es war also verhältnissmässig viel Fluor vorhanden.

Ueber den Gang der quantitativen Analyse theile ich nur Folgendes mit:

Die Kohlensäure wurde aus dem Verluste bestimmt, welchen das Mineral beim Behandeln mit Salzsäure in dem von Fresenius beschriebenen, zweckmässigen Apparate erleidet. — Stellt man den Versuch bei gewöhnlicher Temperatur an, so entwickelt sich mit der Kohlensäure keine Spur von Kieselflussäure.

Das Fluor wurde ebenfalls aus dem Gewichtsverluste bestimmt, den der aus der Lösung des Steins durch Ammoniak gefällte Niederschlag erleidet, wenn man ihn nach dem Glühen und Wägen mit Schwefelsäure längere Zeit erhitzt, hierauf die Salzmasse in salzsäurehaltigem Wasser löst, abermals durch Ammoniak fällt, und sein Gewicht bestimmt. Zur Controle wurde der in der Lösung zurückgebliebene Kalk bestimmt und seine Menge auf Fluorcalcium berechnet. Beide Bestimmungen gaben übereinstimmende Resultate.

Die Phosphorsäure bestimmte ich in dem aus der Lösung des Steins durch Ammoniak erhaltenen Niederschlage, der alle Phosphorsäure enthält, da noch Kalk in der Lösung bleibt. Dieser Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, mit der gehörigen Menge Eisenchlorid gemischt, möglichst genau mit Ammoniak gesättigt und dann mit essigsaurem Natron erhitzt. Das hierbei erhaltene basisch-phosphorsaure Eisenoxyd wurde hierauf in Salzsäure gelöst, Weinsäure hinzugegeben, mit Ammoniak übersättigt und zuletzt die Phosphorsäure durch Chlormagnesium als phosphorsaures Magnesia-Ammoniak gefällt.

Das Eisenoxyd wurde ebenfalls aus dem Niederschlage der phosphorsauren Salze dadurch erhalten, dass derselbe mit Essigsäure digerirt wurde, und man den unlöslichen Theil, das phosphorsaure Eisenoxyd, in Salzsäure löste, Weinsäure und Ammoniak hinzuthat und mit Schwefelammonium fällte. Das erhaltene Schwefeleisen wurde zu Eisenoxyd oxydirt und durch Ammoniak gefällt.

Die Alkalien wurden nach Beseitigung aller übrigen Basen durch Barytwasser auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die Menge der organischen Substanzen zeigte ein Glühversuch des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes durch den Verlust an.

Mehrere Analysen des Steins gaben folgende Zahlen als Mittelwerthe:

Unlöslicher Rückstand; Kiesel sand mit 1 p. C. organischer Substanz und Spuren von phosphorsaurer Kalkerde und Eisenoxyd		50,00
Löslicher Antheil	Kohlensäure	3,45
	Phosphorsäure	13,60
	Kieselsäure	0,65
	Schwefelsäure	0,80
	Chlor	Spur.
	Fluor	2,40
	Kalkerde	21,00
	Calcium (an Fluor gebunden)	2,58
	Magnesia	0,65
	Eisenoxyd	2,20
	Kali und Natron	1,65

Zusammensetzung des Steins.

Sand und organische Substanz	50,00
Phosphorsaure Kalkerde	29,60
Kohlensaure Kalkerde	7,87
Schwefelsaure Kalkerde	1,38
Fluorcalcium	5,01
Kieselerde	0,65
Magnesia	0,65
Eisenoxyd	2,20 *)
Kali und Natron	1,75
	<hr/> 99,11
Verlust	0,89

Diese ungewöhnliche Zusammensetzung veranlasste mich sogleich die Analyse eines fossilen Knochenstücks, das sich in der Sendung vorfand, vorzunehmen. Der Knochen löste sich fast vollständig unter starker Entwicklung von Kohlensäure in Salzsäure auf, und hinterliess nur 1 p. C. einer bräunlichen Substanz, welche aus Sand und einem organischen Verwesungsproducte bestand. Die Lösung enthielt ebenfalls eine geringe Menge organischer Stoffe; sie war vollkommen klar, etwas gelb

*) Obgleich man bei der Analyse das Eisenoxyd als phosphorsaures Salz erhält, so trage ich doch Bedenken, dasselbe als solches im Steine anzunehmen. Berechnet man nämlich das Eisenoxyd als phosphorsaures Salz, so deckt die erhaltene Quantität der Säuren nicht die Menge der Basen, und dieser Umstand zeigt sich in allen einzelnen Analysen, auch in der der fossilen Knochen. Es müsste also Aetzkalk im Fossil vorhanden sein, was nicht angenommen werden darf. Bringt man aber das Eisenoxyd als solches in Rechnung, so wird die ganze Menge des Kalks durch die Säuren vollkommen neutralisirt, und es bleibt nur ein Verlust zur Deckung der geringen Menge Magnesia und Alkalien übrig, der zwar nicht durch die sehr geringe Menge des nicht bestimmten Chlors gedeckt wird, und daher in den unvermeidlichen Fehlern der Analysen seinen Grund hat.

gefärbt und verhielt sich gegen Reagentien ganz so, wie der lösliche Theil des Steins. Dass in der Lösung eine organische Substanz vorhanden war, liess sich daraus entnehmen, dass sie sich beim Eintrocknen und Erhitzen schwärzte und dass ein anderes Probestück des Knochens, in Salpetersäure gelöst, keine klare, sondern trübe Flüssigkeit bildete, aus der sich eine nicht ganz unbedeutende Menge eines flockigen, tiefgelben Niederschlages absetzte, der ohne Zweifel ein Zersetzungsproduct der in Salzsäure löslichen Substanz war.

Die Analyse des fossilen Knochens ergab in 100 Theilen folgende Bestandtheile:

Kieselsand und organische Substanz	1,00
Kohlensäure	5,80
Phosphorsäure	28,25
Schwefelsäure	1,20
Fluor	5,99
Chlor	Spur
Kalk	41,70
Calcium (an Fluor gebunden)	6,37
Eisenoxyd	3,43
Magnesia	1,21
Natron	1,75
	<hr/> 96,70
Verlust an Wasser u. organ. Stoffen	3,30

Berechnung der Zusammensetzung in 100 Theilen.

Kieselsand und organische Substanz	1,00
Phosphorsaure Kalkerde	71,55
Kohlensaure Kalkerde	13,35
Schwefelsaure Kalkerde	2,05
Fluorcalcium	12,36
Eisenoxyd	3,43
Magnesia	1,21
Natron	1,75
Chlor	Spur
	<hr/> 96,70
Verlust	3,30

Berechnung der Zusammensetzung der löslichen Theile des Steins auf 100 Theile.

Kieselerde	1,30
Phosphorsaure Kalkerde	59,20
Kohlensaure Kalkerde	15,74
Schwefelsaure Kalkerde	2,76
Fluorcalcium	10,02
Magnesia	1,30
Eisenoxyd	4,40
Natron und Kali	3,50
Chlor	Spur

Vergleicht man die Analysen der fossilen Knochen mit denen des löslichen Theils unseres Steins, so sieht man, dass sie nur um ein Geringes mehr differiren, als zwei gute Analysen eines und desselben Minerals. Es unterliegt also fast keinem Zweifel, dass dieser Stein sich aus fossilen Knochen gebildet habe, deren Reste noch gegenwärtig in seiner Nachbarschaft vorkommen. Mit grosser Wahrscheinlichkeit kann man daher annehmen, dass eine Auflösung der Knochenerde in kohlensaurem Wasser in den Sand hineingedrungen sei, und beim Verdunsten nach und nach das Cement gebildet habe, das den Sand zum Steine erhärtete. Diese Ansicht wird noch durch das Verhalten des Steins zu Säuren auf eine in die Augen springende Weise unterstützt. Sehr merkwürdig ist es, dass dieses Gestein keine beschränkte, sondern eine bedeutende Verbreitung hat, und sich, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird, auf einem Flächenraum von 800 Werst ausdehnt.

Als ich meine Untersuchung über diesen Gegenstand fast beendigt hatte, erhielt ich von Herrn Gutzeit einen Brief, in welchem er mich abermals ersuchte, meine ganze Aufmerksamkeit dem besagten Steine zuzuwenden, weil durch eine Abhandlung des Grafen Keyserling sein Interesse noch mehr angeregt sei. In dieser Abhandlung, welche ich nur durch die Mittheilungen des Herrn Gutzeit kenne, spricht der Graf von einem merkwürdigen Gesteine, welches im Gouvernement Woronesh am Ufer der Woduga vorkommt, und mit demjenigen, welches im Osten und Norden des Gouvernement Kursk angetroffen wird, grosse Aehnlichkeit haben soll, vielleicht dieselbe Bildung ist. Die Analyse dieses Gesteins aus Woronesh ist von Herrn Chodnew in Charkow ausgeführt, und hat folgende Resultate gegeben

100 Theile enthalten nach der Analyse:

- 40,98 unlöslichen Sand,
- 1,12 Schwefel,
- 23,98 kohlensauen Kalk,
- 31,10 phosphors. Kalk, Thonerde und Eisenoxyd,
- 2,98 Verlust.

„Phosphorsaurer Kalk ist also — sagt Graf Keyserling — der wesentlichste Bestandtheil des Gesteins. *Knochen mögen*

das Material dazu geliefert haben; doch bleibt es eine sehr merkwürdige Thatsache, dass längs dem Nordende des russischen Kreidebeckens, am Fusse der Grünsandperiode, eine nur wenige Zoll dicke Ablagerung vorherrschend aus phosphorsaurer Kalkerde über eine Strecke von 800 Werst sich ausgedehnt hat.“

Obgleich Chodnew's und meine Analysen bedeutend von einander abweichen, so glaube ich doch, dass das von ihm untersuchte Gestein mit dem meinigen, wenn nicht identisch, so doch von ähnlicher Bildung sei. Denn die geringe Menge Schwefel, welche in keinem der von mir untersuchten Exemplare vorkam, kann zufällig von geringen Antheilen Schwefelkies abhängig sein. Auch giebt Chodnew nur eine Spur von phosphorsaurer Thonerde an, die im Steine von Kursk nicht vorhanden war. Die Gegenwart des Fluorcalcium und der Alkalien mag von Chodnew übersehen worden sein, weil er, wie mir aus den Details seiner Arbeit ersichtlich ist, keine ganz ausführliche, sondern nur eine allgemeine Analyse angestellt hat. Es wäre daher wünschenswerth, dass Herr Chodnew seinen Stein auf die von mir aufgefundenen Bestandtheile nochmals untersuchen möchte. Zudem ist auch nicht zu erwarten, dass das Gestein, wenn es auch auf ganz gleiche Weise entstanden ist, in allen Localitäten eine ganz gleiche Zusammensetzung habe. Auch meine Exemplare waren nicht alle gleich zusammengesetzt. Das Verhältniss des Sandes zu den löslichen Theilen variierte von 2—4 p. C. Der lösliche Antheil jedoch enthielt immer dieselben Bestandtheile und zwar in sehr constantem Verhältnisse.

Abgesehen von der ungewöhnlichen Zusammensetzung und merkwürdigen Bildungsweise dieses Gesteins, scheint es mir noch in anderer Beziehung unsere ganze Aufmerksamkeit zu verdienen. Dieser Reichthum an phosphorsauren Salzen, welche im Vegetationsprocesse eine so wichtige Rolle spielen, darf nicht unbeachtet bleiben; er kündigt uns das Gestein als werthvolles Düngungsmittel an, dessen Hülfe unsere gegenwärtige Generation zwar noch nicht bedarf, da der Boden des mittleren Russlands noch so überaus ergiebig ist; allein es wird und muss eine Zeit kommen, in der dieser kapitale Boden seine Hülfsquellen erschöpft haben wird, und in der unser verknöchert Sand ein unschätzbares Kapital werden könnte.

Die übrigen Gegenstände der Sendung, welche grösstentheils aus verschiedenen Exemplaren des eben besprochenen Steins bestand, waren für die chemische Untersuchung nur von untergeordnetem Interesse. Ich theile daher nur die Resultate der Analysen des unser Gestein überdeckenden weissen Kalkmergels und des mit ihm zugleich vorkommenden Eisenerzes mit.

Der Mergel hatte in 100 Theilen folgende Zusammensetzung.

In Salzsäure unlösliche Bestandtheile:

Sand und eisenhaltiger Thon von gelber Farbe	60,25
In Salzsäure löslich. { Kohlensaurer Kalk	30,28
{ Schwefelsaurer Kalk	4,60
{ Kohlensaure Magnesia	1,63
{ Eisenoxyd und Thonerde	1,20
{ Alkalien	1,70
{ Chlor und Kieselerde	Spur
	<u>99,66</u>

In 100 Theilen des Eisenerzes, das mehr einer künstlichen Eischlacke, als einem natürlichen Eisenerze ähnlich und von dunkelbrauner Farbe war, fanden sich:

In Säuren unlöslicher Sand	7,00
In Säuren löslich { Kieselerde	28,85
{ Eisenoxyd und Eisenoxydul	63,75
{ Thonerde, Kalkerde u. Phosphorsäure	Spur
	<u>99,60</u>

Die Gegenwart des Eisenoxyduls that sich durch die Reaction der salzsauren Lösung auf Kalium-Eisencyanid und noch dadurch kund, dass sie beim Erwärmen mit Salpetersäure stark aufbrauste und nicht die rein gelbe Farbe einer Eisenoxydlösung sondern eine mehr dunkle, ins grünliche spielende Farbe hatte.