Neue Untersuchungen an Coeruleit

New investigations of ceruleite

Von **K. Schmetzer, W. Berdesinski, H. Bank** und **E. Kroužek**, Heidelberg

Mit 3 Abbildungen und 3 Tabellen im Text

SCHMETZER, K., BERDESINSKI, W., BANK, H. & KROUŽEK, E.: Neue Untersuchungen an Coeruleit. [New investigations of ceruleite.] – N. Jb. Miner. Mh., **1976**, H. 9, 418–425, Stuttgart 1976.

Abstract: In this paper the questionable Cu-Al-arsenate ceruleite is confirmed and new chemical and physical data are presented. The investigated mineral is intensively blue coloured and forms crystals which are up to 5 μ long and up to 2 μ thick. The rod-like crystals are intergrown into polycrystalline rounded masses. Ceruleite coexists in assemblages of quartz, baryte, goethite and mansfieldite. Its density and its average refractive index are 2.70 g/cm^3 and 1.60, respectively. Wet-chemical analyses disclosed a chemical composition of 11.8 % CuO, 26.9 % Al_2O_3, 38.0 % As_2O_5 and 23.3 % H_2O. From this data a chemical formula of $Cu_2Al_7[(OH)_{13} \mid (AsO_4)_4] \cdot 11.5\, H_2O$ is computed. The strongest Debye-Scherrer lines are: 7.296 (75), 5.926 (70), 5.650 (100), 4.760 (70), 3.545 (60) and 2.650 (60). These X-ray lines can best be indexed by a triclinic unit cell with the lattice parameters: a_0 = 14.36 Å, b_0 = 14.69 Å, c_0 = 7.44 Å; α = 96.1°, β = 93.2° and γ = 91.6°. Upon heating to 250 °C ceruleite transforms to a blue-green phase with a loss of 14.7 % H_2O. The most intensive d-values of this dehydrated phase are: 6.89 (85), 5.75 (100), 5.64 (100), 4.54 (100) and 3.45 (65). The structural features of water in both crystalline arsenates are discussed on grounds of the OH-absorption bands in their IR-spectra.

Key words: New mineral data, Al, Cu, arsenate, water of crystallization, ceruleite, optical index, formula, powder diffraction, lattice constants, infrared spectrography, paragenesis; Bolivia.

Auszug: In dieser Arbeit wird das angezweifelte Cu-Al-Arsenat Coeruleit bestätigt, neue chemische und physikalische Daten werden angeführt. Das Mineral ist intensiv blau gefärbt und bildet bis zu 5 μ lange und bis zu 2 μ dicke, stäbchenförmige Kristalle, die zu polykristallinen, knollenförmigen Aggregaten verwachsen sind. Coeruleit ist mit Quarz, Baryt, Goethit und Mansfieldit vergesellschaftet. Die Dichte wurde zu 2,70 g/cm^3, die mittlere Lichtbrechung zu 1,60 bestimmt. Naßchemische Analysen ergeben eine durchschnittliche Zusammensetzung von 11,8 % CuO; 26,9 % Al_2O_3; 38,0 % As_2O_5 und 23,3 % H_2O, woraus sich die kristallchemische Formel $Cu_2Al_7[(OH)_{13} \mid (AsO_4)_4] \cdot 11{,}5\, H_2O$ ableiten läßt. Die stärksten Debye-Scherrer-Linien sind 7,296 (75); 5,926 (70); 5,650 (100); 4,760 (70); 3,545 (60) und 2,650 (60). Sie lassen sich unter Annahme einer triklinen Elementarzelle mit den Gitterkonstanten a_0 = 14,36 Å; b_0 = 14,69 Å; c_0 = 7,44 Å; α = 96,1°, = 93,2° und γ = 91,6° indizieren. Coeruleit geht bei langsamer Erhitzung auf 250 °C unter Abgabe von 14,7 % H_2O in eine blaugrüne, kristalline Phase über. Die intensivsten d-Werte sind: 6,89 (85); 5,75 (100); 5,64 (100);

4,54 (100) und 3,45 (65). Die Stellung des Wassers in beiden kristallinen Arsenaten wird durch Betrachtung der OH-Absorptionsbanden in deren IR-Spektren diskutiert.

Einleitung

Im Jahre 1900 wurde von H. DUFET ein wasserhaltiges Kupfer-Aluminium-Arsenat erstmalig beschrieben und nach seiner himmelblauen Färbung Coeruleit (Céruléite) benannt. Das Mineral wurde in einer Reihe von chilenischen Proben entdeckt und stammte aus der Goldmine Emma Luisa bei Huanaco, Provinz Taltal. Die chemische Analyse der polykristallinen Aggregate, die aus bis zu einigen μ großen, stäbchenförmigen Kriställchen bestanden, ergab folgende Zusammensetzung: 11,80 % CuO; 31,26 % Al_2O_3; 34,56 % As_2O_5 und 22,32 % H_2O. Daraus läßt sich, unter Vernachlässigung der in den Proben enthaltenen Verunreinigungen, die kristallchemische Formel $CuAl_4[(OH)_8 | (AsO_4)_2] \cdot 4\text{–}4{,}5\ H_2O$ ableiten. Die Dichte von Coeruleit wurde mit 2,803 g/cm³ angegeben; der Kristallwassergehalt bleibt bei Erhitzung bis 100 °C erhalten. Coeruleit ist in Salzsäure und Salpetersäure löslich.

Die oben angeführte Erstbeschreibung von DUFET (1900) enthält die einzigen bislang bekannten Daten von Coeruleit, eine ergänzende Untersuchung mit anderen Methoden (z. B. Röntgenphasenanalyse) ist nicht bekannt. Diese Tatsache führte zu einer unterschiedlichen Stellung von Coeruleit in den verschiedenen mineralogisch-systematischen Handbüchern und Tabellenwerken: Während dieses Mineral in einigen derselben (DANA, DOELTER, FLEISCHER, HEY, HINTZE) mit in den Textteil aufgenommen wurde, ist das Mineral bei STRUNZ lediglich im Register aufgeführt und mit dem Zeichen „?“ für ungenau definierte „Mineralien“ versehen.

Vor einiger Zeit wurde einem der Verfasser eine größere Partie von Coeruleit angeboten. Die Untersuchungsergebnisse dieser Proben, deren Identität durch einen röntgenographischen Vergleich mit Coeruleit aus der Originallokalität in Chile bestätigt werden konnte, sollen in der folgenden Arbeit mitgeteilt werden.

Probenbeschreibung und Paragenese

Die uns zur Verfügung stehenden Proben von Coeruleit stammen angeblich aus Süd-Bolivien; eine genauere Angabe des Fundortes war trotz intensiver Bemühungen nicht zu erhalten.

Das Untersuchungsmaterial besteht aus derben, knollenartigen, makroskopisch sehr homogen blau erscheinenden Konkretionen mit einem Durchmesser bis zu 10 cm. Einzelne Individuen der sehr kleinen, zu polykristallinen Aggregaten verwachsenen Kriställchen sind makroskopisch nicht zu erkennen. Mit einem Raster-Elektronenmikroskop konnten dagegen bis zu 5 μ lange und bis zu 2 μ dicke, stäbchenförmige Kriställchen beobachtet werden (Abb. 1 und 2). Die Knollen sind an der Oberfläche teilweise von einer Kruste aus idiomorphen Quarzkristallen mit Rutileinschlüssen sowie feinkristallinem Baryt und Goethit umgeben. Auf einigen Proben befinden sich zwischen Quarz und Coeruleit sehr feine Adern eines noch nicht identifizierten Minerals. Beim Zersägen der Knollen fallen bei einigen Stücken Partien von weißem Mansfieldit auf, die 1 cm Durchmesser erreichen können.

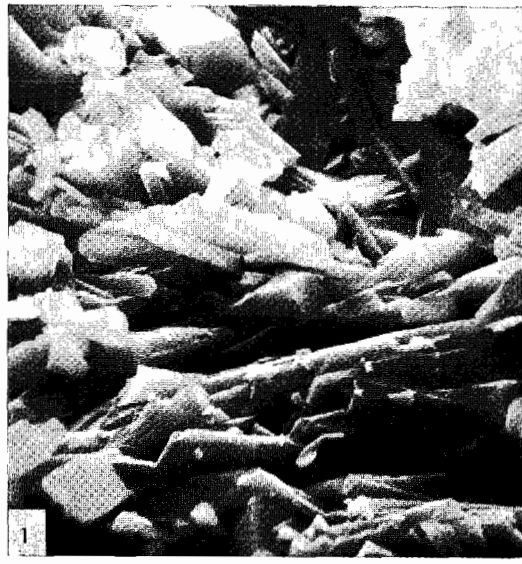

Abb. 1. Coeruleit-Kristalle. Raster-Elektronenmikroskop, 3750×.
Fig. 1. Ceruleite crystals. SEM micrograph, 3750×.

Abb. 2. Coeruleit-Kristalle. Raster-Elektronenmikroskop, 7500×.
Fig. 2. Ceruleite crystals. SEM micrograph, 7500×.

Physikalische Daten

Die Dichte der polykristallinen Aggregate wurde experimentell zu 2,70 ± 0,02 g/cm³ bestimmt. Die MOHSsche Härte kann mit 5–6 angegeben werden. Die mittlere Lichtbrechung beträgt ≈ 1,60; eine genauere Angabe sowie eine Bestimmung der Doppelbrechung war wegen der Kleinheit der Objekte nicht möglich.

Chemische Daten

Coeruleit ist wasserunlöslich und wird von HCl, HNO_3 und KOH angegriffen. Naßchemische Analysen von 7 verschiedenen Proben sind in Tab. 1 angegeben und den Daten von DUFET gegenübergestellt. Die einzelnen Bestimmungen wurden wie folgt durchgeführt:

CuO	elektrolytisch,
Al_2O_3	titrimetrisch mit EDTA,
Fe_2O_3	spektrophotometrisch als 1,10-Phenanthrolin-Komplex,
As_2O_5	bromatometrisch nach Destillation,
P_2O_5	spektrophotometrisch als Phosphorvanadinmolybdänsäure,
H_2O	durch Glühverlust.

Tab. 1. Chemische Zusammensetzung von Coeruleit (in Gewichtsprozent): 1–7 Südbolivien; 8 theoretisch $Cu_2Al_7[(OH)_{13} \mid (AsO_4)_4] \cdot 11{,}5\,H_2O$; 9 Chile, nach DUFET (1900); 10 theoretisch $Cu_2Al_8[(OH)_{16} \mid (AsO_4)_4] \cdot 9\,H_2O$.

Table 1. Chemical composition of ceruleite (in weight per cent): 1–7 South Bolivia; 8 theoretical $Cu_2Al_7[(OH)_{13} \mid (AsO_4)_4] \cdot 11{,}5\,H_2O$; 9 Chile, after DUFET (1900); 10 theoretical $Cu_2Al_8[(OH)_{16} \mid (AsO_4)_4] \cdot 9\,H_2O$.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CuO	11,80	10,74	11,99	12,31	11,68	12,31	11,73	12,41	11,80	11,94
Al_2O_3	26,80	26,19	27,08	27,52	27,07	27,14	26,12	27,84	31,26	30,60
Fe_2O_3	0,11	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	–	n. b.	–
As_2O_5	37,19	40,63	37,47	36,61	37,17	37,33	39,65	35,86	34,56	34,48
P_2O_5	Spuren	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	–	n. b.	–
H_2O	23,61	22,18	23,20	23,51	23,75	23,55	22,85	23,89	22,32	22,98
	99,51	99,74	99,74	99,95	99,68	100,33	100,35	100,00	99,94	100,00

n. b. = nicht bestimmt

Aus unseren Analysen läßt sich die kristallchemische Formel $Cu_2Al_7[(OH)_{13} \mid (AsO_4)_4] \cdot 11{,}5\,H_2O$ für Coeruleit ableiten. Diese unterscheidet sich von der Formel nach den Analysen von DUFET lediglich durch einen verminderten Gehalt an Al_2O_3, der bei der Betrachtung der Analysenergebnisse deutlich zum Ausdruck kommt. Ebenfalls auffällig ist der leichte, je-

doch bei allen Analysen vorhandene As_2O_5-Überschuß und das geringe Defizit an CuO und Al_2O_3 gegenüber der idealisierten Formel. Da das Defizit an CuO und Al_2O_3 bei zunehmendem Überschuß an As_2O_5 ebenfalls steigt, die erwähnten Elemente sich jedoch kaum diadoch im Kristallgitter vertreten können, muß eine geringe Verunreinigung dieser Proben, möglicherweise durch Mansfieldit, in Betracht gezogen werden.

Röntgenographische Daten

Da keine Coeruleit-Einkristalle von ausreichender Größe zur Verfügung standen, erfolgte die Untersuchung mittels Pulveraufnahmen. Die Bestimmung der d-Werte wurde aus Guinier-Aufnahmen ($CuK_{\alpha 1}$-Strahlung), die der Linienintensitäten photometrisch aus Debye-Scherrer-Filmen (Kameradurchmesser 114,6 mm; FeK_{α}-Strahlung) durchgeführt. Ein röntgenographischer Vergleich des blauen Untersuchungsmaterials aus Bolivien mit dem Coeruleit der Originallokalität in Chile ergab dieselben Röntgenlinien sowohl für die blauen, als auch für die bläulich-grünen und fast farblosen Partien der uns von dort zur Verfügung stehenden Probe. Somit konnte die Identität des Minerals aus Bolivien mit Coeruleit trotz abweichender Analysenergebnisse und Dichten bestätigt werden. Die Indizierung der gemessenen d-Werte und die damit verbundene Aufstellung einer Elementarzelle erfolgte mit Hilfe eines Rechenprogramms. Es soll hier aus verschiedenen, rein rechnerisch möglichen Elementarzellen eine nach den folgenden Kriterien ausgewählte Zelle angegeben werden:

a) Übereinstimmung von gemessenen und berechneten d-Werten,
b) Übereinstimmung von gemessener und errechneter Dichte.

Es ergibt sich eine trikline Elementarzelle mit

$$a_0 = 14{,}359 \pm 0{,}003\ \text{Å} \qquad \alpha = 96{,}06 \pm 0{,}03^\circ$$
$$b_0 = 14{,}687 \pm 0{,}003\ \text{Å} \qquad \beta = 93{,}19 \pm 0{,}04^\circ$$
$$c_0 = 7{,}440 \pm 0{,}001\ \text{Å} \qquad \gamma = 91{,}63 \pm 0{,}04\text{Å} \qquad V = 1556{,}9\ \text{Å}^3$$

und daraus mit $Z = 2$ nach der bereits angegebenen Formel eine röntgenographische Dichte von $D_x = 2{,}734$, welche gut mit der gemessenen Dichte von 2,70 übereinstimmt. Die gemessenen und berechneten d-Werte, deren Indizierungen und relative Intensitäten sind in Tab. 2 aufgeführt.

Erhitzungsverhalten von Coeruleit

Zur Untersuchung der Entwässerung des Coeruleits wurde 1 g gepulverte Substanz jeweils einige Minuten bei einer bestimmten Temperatur getempert und danach der Gewichtsverlust ermittelt sowie eine Röntgenaufnahme angefertigt. Die Erhitzungstemperatur wurde bei derselben Probe um jeweils 10 °C erhöht.

Tab. 2. d-Werte von Coeruleit.
Table 2. d-values of ceruleite.

$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	hkl	I/I_0	$d_{gem.}$	$d_{ber.}$	hkl	I/I_0
7,296	7,298	020	75	2,963	2,965	$\bar{2}22$	10
6,520	6,521	$2\bar{1}0$	10	2,910	2,909	$\bar{3}12$	10
5,926	5,929	$\bar{1}11$	70	2,721	2,719	$\bar{3}22$	15
5,650	5,649	111	100	2,650	2,651	$\bar{4}02$	60
4,877	4,874	$2\bar{1}1$	50	2,631	2,632	$\bar{4}\bar{1}2$	25
4,760	4,757	$\bar{1}21$	70	2,603	2,602	$\bar{1}51$	40
4,580	4,577	121	35	2,562	2,560	341	10
4,392	4,398	$\bar{2}\bar{2}1$	20	2,465	2,466	042	20
4,278	4,280	$0\bar{3}1$	30	2,441	2,440	$3\bar{5}1$	20
3,646	3,649	040	20	2,406	2,406	142	40
3,545	3,544	$\bar{3}21$	60	2,260	2,260	023	25
3,517	3,518	$1\bar{1}2$	45	2,211	2,211	123	15
3,469	3,469	$3\bar{3}0$	30	2,196	2,196	$\bar{5}22$	15
3,322	3,323	$1\bar{2}2$	20	2,167	2,168	$\bar{3}\bar{5}2$	25
3,235	3,230	$\bar{4}\bar{1}1$	50	2,150	2,150	$3\bar{5}2$	5
3,124	3,129	$4\bar{1}1$	20	2,137	2,137	$\bar{1}\bar{4}3$	10
3,110	3,106	$0\bar{3}2$	20	2,105	2,105	$\bar{1}33$	5
3,055	3,054	$\bar{1}\bar{3}2$	35	2,085	2,085	070	10
3,034	3,033	141	20	2,065	2,066	$0\bar{7}1/133$	15
2,984	2,986	$\bar{3}\bar{1}2$	50	2,047	2,047	700	15

Nach diesen Untersuchungen ist Coeruleit bis zu 230 °C stabil, das Pulverdiagramm zeigt noch alle bei Zimmertemperatur vorhandenen Röntgenlinien. Nach einer Erhöhung der Temperatur auf 240 °C werden diese schwächer, und ab 250 °C treten andere Linien im Pulverdiagramm auf. Die d-Werte dieser Röntgenlinien sind in Tab. 3 angegeben (Pulverdiffrak-

Tab. 3. d-Werte der kristallinen Entwässerungsphase von Coeruleit.
Table 3. d-values of crystalline dehydrated phase of ceruleite.

$d_{gem.}$	I/I_0	$d_{gem.}$	I/I_0	$d_{gem.}$	I/I_0
6,89	85	3,265	25	2,425	20
6,80	25	3,226	55	2,408	30
5,75	100	3,186	25	2,364	25
5,64	100	3,097	10	2,258	40
4,78	30	2,992	15	2,240	45
4,58	40	2,933	35		
4,54	100	2,810	45		
4,35	40	2,772	10		
4,19	45	2,704	25		
3,446	65	2,512	20		

tometer, CuK_α-Strahlung). Gleichzeitig tritt eine Farbveränderung von Blau nach Blaugrün ein. Der Gewichtsverlust beträgt bei 250 °C 14,7 %. Vergleicht man diesen mit den 11,5 H_2O (14,76 gew.%) in der Formeleinheit von Coeruleit, so läßt sich für die durch Erhitzung von Coeruleit erhaltene blaugrüne Substanz die Formel $Cu_2Al_7[(OH)_{13}|(AsO_4)_4] \cdot 0\text{–}1\ H_2O$ angeben. Diese Annahme wird durch einen Vergleich der Infrarotspektren (KBr-Pille, 1,5 mg Einwaage) von Coeruleit und dessen kristalliner, teilweise entwässerter blaugrüner Phase bestätigt (Abb. 3). Während das IR-Spektrum

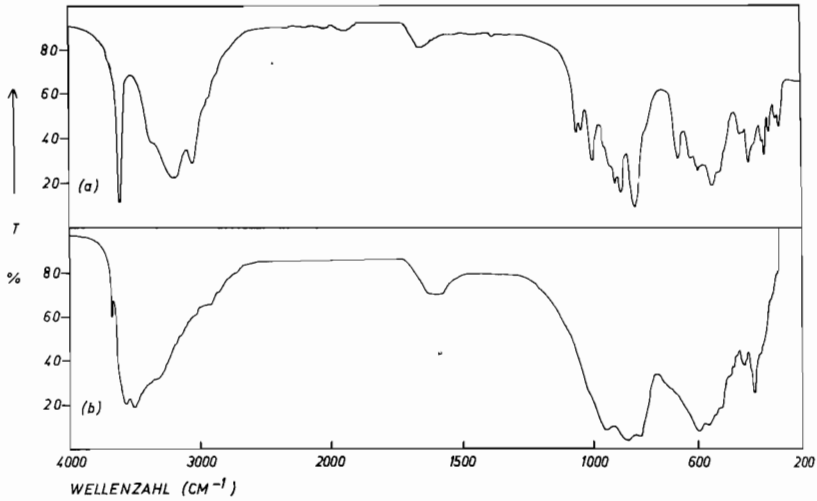

Abb. 3. IR-Spektren von Coeruleit (a) und seiner teilweise entwässerten Phase (b).
Fig. 3. IR-spectra of ceruleite (a) and its partly dehydrated phase (b).

von Coeruleit sowohl starke Absorptionsbanden von verbrückten (3060, 3210 und 3375 cm^{-1}) als auch von nicht verbrückten (3615 cm^{-1}) OH-Gruppen zeigt, sind im Spektrum der teilweise entwässerten Phase nur noch stärkere Absorptionsbanden von verbrückten OH-Gruppen (3330, 3505 und 3570 cm^{-1}) sowie eine schwächere Bande von nicht verbrückten OH-Gruppen (3680 cm^{-1}) zu sehen. Das blaugrüne Arsenat ist bis 290 °C stabil; die Röntgenlinien werden jedoch nach jeder zusätzlichen Temperaturerhöhung, die mit einem weiteren Wasserverlust verbunden ist, schwächer. Bei einer Erhitzung über 290 °C verschwinden alle Röntgenlinien im Pulverdiagramm, das noch vorhandene Wasser wird langsam abgegeben. Die danach noch vorhandene Substanz ist grün und röntgenamorph. Bei einer Erhitzung über 900 °C bilden sich abermals kristalline Phasen, die hier nicht näher betrachtet werden sollen. Als ergänzende Untersuchung wurde eine Differentialther-

moanalyse durchgeführt. Die DTA (Aufheizgeschwindigkeit 5 °C/Min.) zeigt einen stärkeren endothermen Effekt zwischen 200 und 500 °C mit einem ausgeprägten Maximum bei 365 °C. Dieses Ergebnis bestätigt die bereits beschriebene, langsame und kontinuierliche Wasserabgabe von Coeruleit und seiner kristallinen Dehydratisationsphase. Der Wassergehalt dieses Arsenats läßt sich dementsprechend nur annähernd angeben.

Danksagung

Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Ramdohr für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit. Besonderer Dank gebührt dem British Museum of Natural History, London, für die Überlassung einer Probe von Coeruleit aus der Grube Emma Luisa, Provinz Taltal, Chile. Herr Prof. Dr. K. Weber, Institut für Mineralogie und Kristallographie der Technischen Universität Berlin, stellte das Rechenprogramm zur Indizierung der d-Werte von Coeruleit zur Verfügung. Die Infrarotspektren wurden von Herrn Prof. Dr. H. Siebert, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, angefertigt. Für technische Hilfe sei den Herren R. Hüller (DTA) und M. Gastner (Raster-Elektronenmikroskop) aus unserem Institut gedankt.

Literatur

Dana, J. D. (1951): The System of Mineralogy. 7th ed., Vol. II. – John Wiley & Sons, New York.

Doelter, C. (1918): Handbuch der Mineralchemie. Band III, 1. – Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig.

Dufet, H. (1900): Sur une nouvelle espèce minérale, la céruléite. – Bull. Soc. Franç. Min. 23, 147–150.

Fleischer, M. (1975): 1975 Glossary of Mineral Species. – Mineralogical Record, Bowie, Maryland.

Hey, M. H. (1955): An index of mineral species and varieties arranged chemically. 2nd ed. – The British Museum, London.

Hintze, C. (1933): Handbuch der Mineralogie. Band I.4.2. – Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig.

Strunz, H. (1970): Mineralogische Tabellen. 5. Aufl. – Akad. Verlagsges. Geest & Portig K.-G., Leipzig.

Bei der Schriftleitung druckfertig eingegangen am 20. Mai 1976.

Anschrift der Verfasser:
Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 236, 6900 Heidelberg.