

# XXIV. Phosphophyllit und Reddingit von Hagendorf.

Von

H. Steinmetz in München.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Das Mineral Phosphophyllit wurde vom Verfasser in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> kristallographisch beschrieben. Infolge seiner Einziehung zum Heeresdienst wurde er an der Ausführung der Analysen verhindert, und in seiner Abwesenheit das damals sehr spärliche Analysenmaterial Herrn Dr. Spengel zur Bearbeitung übergeben und dessen Analyse in der erwähnten Arbeit publiziert. Jahrelang ist dann das fragliche Mineral nicht mehr gefunden worden; erst im vorigen Jahre kam die mineralogische Sammlung des Staates in Besitz von neuem Material, und die Analyse, die seinerzeit zu einem merkwürdigen Sulfat-Phosphat geführt hatte, konnte neuerdings wiederholt werden. Dabei ergab sich ein von dem Ergebnis der Spengelschen Analyse so vollkommen abweichender Befund, daß alle damals gemachten Angaben über die chemische Natur des Phosphophyllits als falsch zu bezeichnen sind. Wie jenes Ergebnis

Analysentabelle.

| Angewandte Substanzmge. | Gefundene Menge von                  | %-Gehalt       | Mittel    | Molekular-Verhältnisse |
|-------------------------|--------------------------------------|----------------|-----------|------------------------|
| 0,1484                  | 1,2890                               | 32,60 $P_2O_5$ |           |                        |
| 0,1634                  | 1,4074                               | 32,33          | 32,51     | 0,228 4                |
| 0,1176                  | 1,0216                               | 32,60          |           |                        |
| 0,1486                  | 2,5 cm <sup>3</sup> Permngt. 0,00712 | 12,00          |           |                        |
| 0,1710                  | 2,9 > > 0,00717                      | 12,17          |           |                        |
| 0,1420                  | 1,95 > > 0,00717                     | 12,49          | 12,24     | 0,170                  |
| 0,0846                  | 1,4 > > 0,00717                      | 12,31          |           |                        |
| 0,3262                  | 0,0174 $Mn_2O_4$                     | 4,96           | 4,96      | 0,07                   |
| 0,3262                  | 0,2442 $PO_4Zn.NH_4$                 | 34,15          | 34,36     | 0,43                   |
| 0,1367                  | 0,0880 >                             | 34,37          |           |                        |
| 0,4030                  | 0,0660 $H_2O$                        | 16,52          | 16,52     | 0,92 4                 |
|                         |                                      |                | S. 400,49 |                        |

<sup>1)</sup> H. Laubmann u. H. Steinmetz, Zeitschr. f. Krist. 55, 523 (1920).  
Zeitschr. f. Kristallographie. LXIV.

zustande kommen konnte, entzieht sich der Beurteilung des Verfassers. Es handelt sich in dem Phosphophyllit um ein Mangan und Eisen enthaltendes Zinkphosphat mit 4 Mol. Wasser.

Die Phosphorsäure wurde aus der salpetersauren Lösung des Minerals mit Ammonmolybdat gefällt. Das Eisen in eigener Portion in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat titriert; 4 ccm Perm.-Lsg. entsprach 0,00742 bzw. 0,00717 g  $FeO$ .

Zur Trennung des Mangans und Zinks wurde die oxydierte salzsaure Lösung des Minerals mit Ferrichlorid in 6fachem Überschuß und mit Ammonazetat versetzt und nach dem Erhitzen mit genügendem Wasser als basische Ferriphosphat abfiltriert. Im  $P_2O_5$ -freien Filtrat wurde das Mangan mit Brom und Ammoniak gefällt. Im Filtrat wurden die Ammonsalze durch Eindampfen mit konz. Salpetersäure zerstört, dann — ergebnislos — mit Ammonoxalat auf Calcium geprüft. Hierauf wurde das Zink mit Ammonsulfid abgeschieden; im Filtrat war mit Phosphorsalz kein Magnesium fällbar. Das Zinksulfid wurde wieder gelöst und als Zinkammonphosphat zur Wägung gebracht.

Die Formel des Phosphophyllits läßt sich demnach allgemein ausdrücken durch:  $P_2O_5 \cdot 3MeO \cdot 4H_2O$ . Das Verhältnis von  $(FeO + MnO) : ZnO$  ist 1 : 1,75, das Zink spielt also eine sehr wesentliche Rolle. Das seit langem bekannte Zinkphosphat von analoger Zusammensetzung  $P_2O_5 \cdot 3ZnO \cdot 4H_2O$  ist der Hopeit<sup>1)</sup>. Doch ist der Phosphophyllit nicht als ein Hopeit anzusehen, in dem ein Teil des Zinks durch Eisen und Mangan isomorph ersetzt ist. Hopeit kristallisiert rhombisch, Phosph. monoklin. Trotzdem weisen beide Mineralien eine gewisse kristallographische Ähnlichkeit auf, wie folgende Tabelle zeigt:

|                                | Phosphophyllit | Hopeit              |
|--------------------------------|----------------|---------------------|
| (004) : (100)                  | 89° 32'        | 90° 0'              |
| (004) : (011)                  | 60 40          | 60 05               |
| (010) : (110)                  | 43 56          | (010) : (120) 46 24 |
| Vollkommene Spaltbarkeit (001) |                | (001)               |

Dagegen ist die Ebene der opt. Achsen im Hopeit {100}, mit der spitzen Bisektrix in Richtung der  $c$ -Achse, beim Phosphophyllit ist die Achsenebene die Symmetrieebene.

An neuen Flächen wurden noch beobachtet:  $p\{125\}$ ;  $(001) : (125) = 37^\circ 40'$ , gemessen  $37^\circ 50'$ ; bei der nicht sehr vollkommenen Flächenbildung an dem fraglichen Kristall könnte diese Messung nicht mit Sicherheit von der  $(001) : (\bar{1}25) = 37^\circ 49'$  unterschieden werden, doch ist aus der Kombination das Auftreten von {125} sichergestellt. Der

<sup>1)</sup> M. H. Ungemach, Bull. soc. min. franç. 38, 432 (1910).

Habitus der neuerdings gefundenen Kristalle ist im wesentlichen der von Fig. 17 u. 18 der früheren Arbeit. Um die Fläche {400} liegen zumal in dem Zonenstück gegen  $c$  Vicinale, so daß  $a$  mit diesen häufig calottenartig, flach gekrümmt erscheint.

Die Brechungsindizes, gemessen an einer Spaltungsplatte nach {004}, ergaben:  $\alpha = 1,595$ ;  $\beta = 1,606$ ;  $\gamma = 1,617$  Na-Licht.

Phosphophyllit ist eine Neubildung auf den Hagendorfer Pegmatiten. Er findet sich niemals im Aggregat der Primärphosphate, wie es z. B. teilweise noch mit Vivianit der Fall ist. Er tritt stets auf Klüften auf, teils frei in Hohlräumen, teils in der Kluftausfüllung in einem Haufwerk von Triplit, Glimmerschuppen und graulichweißen Zersetzungsmassen. Bei fast allen Vorkommnissen ist in der nächsten Umgebung Zinkblende zu finden, die als primäre Bildung in den Hagendorfer Pegmatiten, wenigstens in den Phosphatschlieren nicht selten ist und sich durch einen Gehalt an Indium auszeichnet<sup>1)</sup>. Zweifellos ist der Phosphophyllit auf Kosten dieser Zinkblende entstanden. Bemerkenswert ist folgende Tatsache: Erhitzt man Kristalle des Minerals trocken im Röhrchen und läßt den entweichenden Wasserdampf über Bleiacetatpapier streichen, so tritt eine unverkennbare Schwärzung desselben ein; es wird also beim Erwärmen occludierter Schwefelwasserstoff abgegeben. Dessen Menge ist nicht groß; aber sein Dasein beweist, daß sich das Mineral bei einer sauren Einwirkung auf das Zinksulfid gebildet haben muß, so daß eine gewisse  $SH_2$ -Atmosphäre vorhanden war. Nun sind aber die Primärphosphate lauter normale Salze, und das Auftreten von juvenilen Lösungen mit freier Phosphorsäure ist wenig wahrscheinlich. Vermutlich haben hier heiße Thermalwässer, wahrscheinlich mit  $CO_2$ -Gehalt (als letzte Gefolgschaft der Pegmatite), die Ferromanganphosphate des Pegmatits angegriffen, wobei durch Hydrolyse neben — nicht mehr vorhandenen — Eisen- und Manganhydroxyden freie Phosphorsäure entstand, die nun ihrerseits wieder auf die Zinkblende einwirkte. Daß es hierbei, auch wenn dieser Vorgang sich in der Nähe der Oberfläche abspielte, nicht zur Bildung von Strengit und Phosphosiderit kam, wie in dem benachbarten Pleystein, ist jedenfalls dem reduzierenden Einfluß des Schwefelwasserstoffs zuzuschreiben.

Die in früheren Arbeiten<sup>2) 3)</sup> hervorgehobene Ähnlichkeit der Vorkommnisse von Branchville<sup>4)</sup> und Hagendorf findet durch den im

1) F. Henrich, H. Laubmann u. Prell, Zeitschr. f. angew. Chem. **37**, 877 (1924).

2) H. Laubmann u. H. Steinmetz, Zeitschr. f. Krist. **55**, 523 (1920).

3) Fr. Müllbauer, Zeitschr. f. Krist. **61**, 318 (1925).

4) G. J. Brush und E. S. Dana, Zeitschr. f. Krist. **2**, 548 (1878); **3**, 584 (1879); **18**, 18 (1894).

folgenden beschriebenen Reddingit eine neue Bestätigung. In den Hagendorfer Phosphatnestern ist von jeher vielfach ein grünes, kristallo-

Fig. 1.

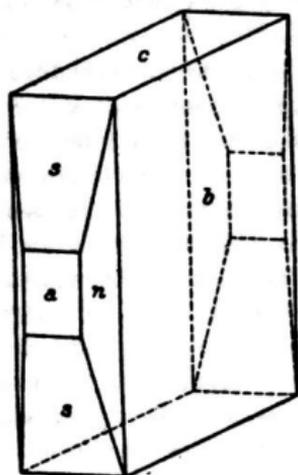


Fig. 2.

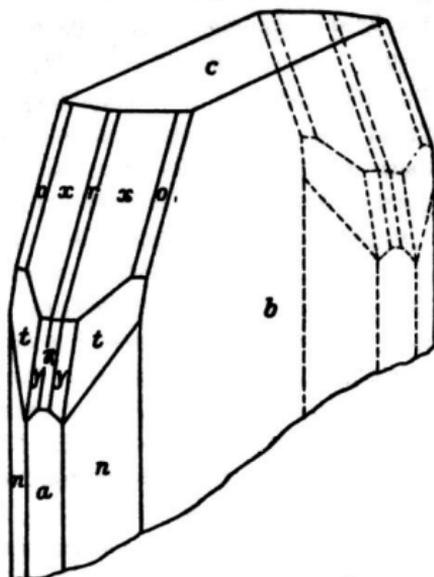
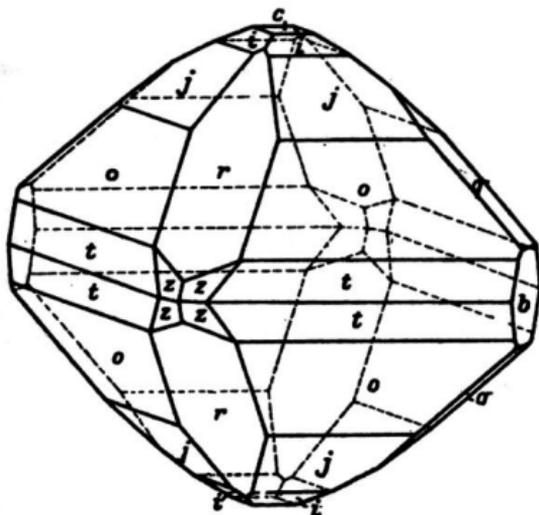


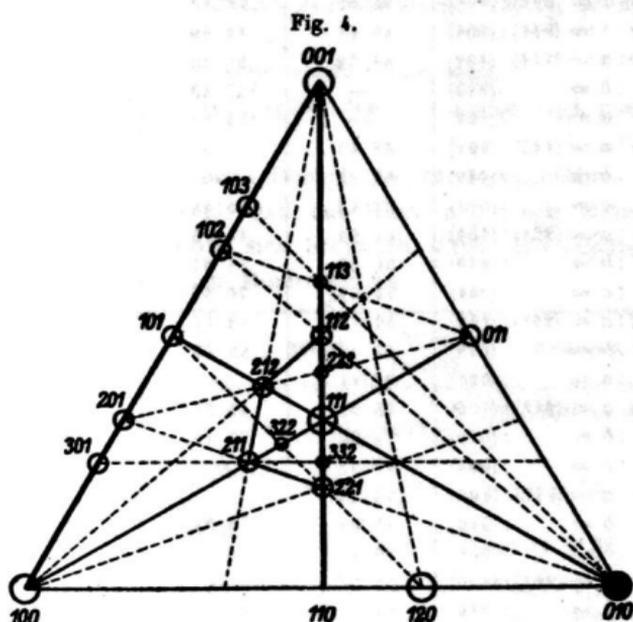
Fig. 3.



graphisch schlecht ausgebildetes Mineral gefunden worden, das seinerzeit nach dem Vorschlag von E. Weinschenk† in der ersten Arbeit als

Phosphoferrit bezeichnet wurde. Es wurde neuerdings wieder häufiger in engster Verwachsung mit Triploidit, Lehnerit und primärem Vivianit gefunden; und wenn letzterer reichlich vorhanden ist, so gelingt es infolge seiner Weichheit leicht das grüne Material zu isolieren, so daß es für Messung und Analyse tauglich ist. Dabei stellte sich Phosphoferrit nicht als ein neues Mineral heraus, sondern als ein stark eisenhaltiger Reddingit. Die Messung ergab:

Rhombisch bipyramidal;  $a : b : c = 0,8629 : 1 : 0,9448$ .



Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $n\{120\}$ ,  $r\{404\}$ ,  $R\{102\}$ ,  $\mathfrak{R}\{204\}$ ,  $s\{304\}$ ,  $S\{103\}$ ,  $q\{044\}$ ,  $o\{114\}$ ,  $i\{112\}$ ,  $y\{214\}$ ,  $x\{242\}$ ,  $t\{224\}$ ,  $v\{113\}$ ,  $p\{332\}$ ,  $j\{223\}$ ,  $\alpha\{322\}$ . Die verbreitetste Ausbildungswiese ist die nach  $b$  tafelige Kristalle. Selten sind so einfach begrenzte Typen wie in Fig. 4, meist sind sie wie in Fig. 2 flächenreich. Wesentlich seltener sind mehr bipyramidal entwickelte Kristalle wie Fig. 3. Da diese Ausbildung nur in Bruchstücken vorlag, ist nicht ganz sicher, ob an diesen bipyramidalen Kristallen auch  $n$  und  $a$  vorkommen. Die horizontalen Prismen  $q$  und  $r$  erscheinen hier nur als sehr schmale Abstumpfungen. Winkeltabelle siehe S. 440. Die Wichtigkeit der einzelnen Formen läßt sich am klarsten aus dem Dreiecksdiagramm Fig. 4 übersehen. An keinem Kristall fehlt die Form  $b$  mit vorherrschender und  $c$  mit etwas weniger vorherrschender Ausbildung; auch  $a$  ist sehr weit verbreitet, wenn auch oft

|                                   | Berechnet | Beobachtet | Brush u. Dana |
|-----------------------------------|-----------|------------|---------------|
| (440):(400)                       | 40° 47½'  | —          |               |
| <i>n</i> : <i>a</i> = (420):(400) | 59 55     | 60° 04'    |               |
| (240):(400)                       | 23 20½    | —          |               |
| (320):(400)                       | 29 55     | —          |               |
| <i>r</i> : <i>c</i> = (404):(004) | 47 30     | 47 32      |               |
| <i>R</i> : <i>c</i> = (402):(004) | 28 37     | 28 36      |               |
| <i>R</i> : <i>c</i> = (204):(004) | 65 23     | —          |               |
| <i>S</i> : <i>c</i> = (403):(004) | 49 59     | 49 58      |               |
| <i>s</i> : <i>c</i> = (304):(004) | 73 04     | 73 10      |               |
| <i>q</i> : <i>c</i> = (044):(004) | 43 17     | 43 19      |               |
| <i>o</i> : <i>a</i> = (444):(400) | 54 32     | 54 28      | 54° 35'       |
| : <i>b</i> = : (040)              | —         | *57 32     | 57 22         |
| : <i>c</i> = : (004)              | —         | *55 15     | 55 21½        |
| <i>i</i> : <i>a</i> = (442):(400) | 63 44     | —          |               |
| : <i>b</i> = : (040)              | 67 32     | —          |               |
| : <i>c</i> = : (004)              | 35 47     | 35 48      |               |
| <i>t</i> : <i>a</i> = (224):(400) | 44 20     | 44 18      |               |
| : <i>b</i> = : (040)              | 54 53     | 54 59      |               |
| : <i>c</i> = : (004)              | 70 52½    | 70 59      |               |
| <i>y</i> : <i>a</i> = (244):(400) | 32 44½    | 32 44      |               |
| : <i>b</i> = : (040)              | 68 35     | 68 46      |               |
| : <i>c</i> = : (004)              | 67 44     | —          |               |
| <i>x</i> : <i>a</i> = (242):(400) | 45 22     | 45 34      | 45 24         |
| : <i>b</i> = : (040)              | 72 24     | 72 18      | 72 15         |
| : <i>c</i> = : (004)              | 49 56     | —          | 49 55½        |
| <i>v</i> : <i>a</i> = (443):(400) | 70 52     | —          |               |
| : <i>b</i> = : (040)              | 73 34     | 73 26      |               |
| : <i>c</i> = : (004)              | 25 40     | 25 26      |               |
| : <i>a</i> = (223):(400)          | 58 56     | —          |               |
| : <i>b</i> = : (040)              | 63 04     | 63 05      |               |
| : <i>c</i> = : (004)              | 43 54½    | 43 53      | 45 44         |
| <i>p</i> : <i>a</i> = (332):(400) | 46 36     | —          |               |
| : <i>b</i> = : (040)              | 53 38     | —          |               |
| : <i>c</i> = : (004)              | 65 44     | 65 06      |               |
| <i>z</i> : <i>a</i> = (322):(400) | 40 00     | —          |               |
| : <i>b</i> = : (040)              | 63 54     | —          |               |
| : <i>c</i> = : (004)              | 62 20     | 62 09      |               |

nur schmal ausgebildet. In der Zone [040] ist es schwer eine besonders vorherrschende Form anzugeben, an den zahlreichen zur Untersuchung vorgelegenen Kristallbruchstücken ist bald die eine bald die andere Fläche gut ausgebildet entwickelt; in der Zone [004] wurde nur {420} mit großen und glänzenden Flächen regelmäßig beobachtet, in Zone [400] meist aber schmal {044}. Sehr flächenreich ist die Zone [470]. *o* fehlt niemals, die übrigen entsprechen nach Häufigkeit und Ausbildung ungefähr der normalen Komplikationsreihe; Zone [420] ist mit *i* und *y* meist vertreten,

[230] mit  $\alpha$  ist seltener. In dem Diagramm ist die Wichtigkeit der Flächen durch verschieden große Kreise, die der Zonen durch verschiedene Stärke der Linien angedeutet. Im wesentlichen dürfte es sich um einen durch die rhombische Symmetrie-abgeänderten kubisch hexaedrischen Typ handeln. Charakteristisch dabei ist, daß die Hauptentwicklung der Formen in der linken Hälfte des Diagramms liegt, während rechts nur die {010}-Form von überragender Entwicklung ist.

An dem amerikanischen, viel mehr Mangan enthaltenden Reddingit hatten Brush und Dana das Achsenverhältnis  $a : b : c = 0,8676 : 1 : 0,9485$  gefunden. Die damals beobachteten Formen waren: {111}, {212}, {223}, und die Vicinalen {338} und {774}.

Das Mineral spaltet nicht sehr vollkommen nach  $b$ .

Ebene der opt. Achsen 010; spitze Bis. =  $c$ -Achse; opt. positiv.

Spez. Gewicht: 2,96—3,10.

Die Analyse wurde wie beim Phosphophyllit durchgeführt. Charakteristisch ist für das Mineral, daß das frisch gepulverte Material sehr rasch, auch in trockener Luft, sich bräunlich färbt. Die Lösung erfolgt rasch in mäßig konzentrierten Mineralsäuren.

| Angew. Menge | Gefundene Menge von | %              | Mittel    | Mol-Verhlt. | Brush u. Dana              |
|--------------|---------------------|----------------|-----------|-------------|----------------------------|
| 0,0878       | 0,7888 Mo-Ndrschl.  | 34,12 $P_2O_5$ | 34,39     | 0,242 4     | 34,52 35,16 34,90 $P_2O_5$ |
| 0,1111       | 1,0248 "            | 34,67          |           |             |                            |
| 0,1090       | 5,7 ccm Perm.       | 37,36 $FeO$    | 37,52     | 0,522       | 7,89 5,43 17,13 $FeO$      |
| 0,2321       | 12,3 " "            | 37,69 "        |           |             |                            |
| 0,3152       | 0,0470 $Mn_2O_4$    | 13,92 $MnO$    | 13,63     | 0,192       | 3,04                       |
| 0,3740       | 0,0536 "            | 13,33 "        |           |             |                            |
| 0,3152       | 0,0038 $CaO$        | 1,20 $CaO$     | 1,20      | 0,024       | 0,71 0,78 0,68 $CaO$       |
| 0,4152       | 0,0553 $H_2O$       | 13,32 $H_2O$   | 13,32     | 0,740 3,06  | 12,27 13,08 13,18 $H_2O$   |
|              |                     |                | S. 100,06 |             | $Na_2O$ 0,31               |

Daraus folgt die dem amerikanischen Reddingit analoge Formel:  $P_2O_5 \cdot 3 MeO \cdot 3 H_2O$ .

Doch enthält der Hagendorfer Reddingit viel mehr Eisen und weniger Mangan als der amerikanische; damit hängt wohl auch die Färbung der beiden Vorkommnisse zusammen: hellgrün-Hagendorf und rosarot-Branchville.

Der Analyse nach ist das vorliegende Mineral nicht identisch mit dem früher von Dr. Spengel analysiertem Phosphoferrit<sup>1)</sup>; das Verhältnis von  $P_2O_5 : MeO$  ergibt sich zu 1 : 3,4, der Wassergehalt von 4,67% ist wesentlich geringer, abgesehen von den vielleicht von Einschlüssen stammenden geringen Gehalt an Alkalien, Kiesel- und Schwefel-

1) H. Laubmann u. H. Steinmetz, Zeitschr. f. Krist. 55, 569 (1920).

säure. Die damals gesammelten Stücke befinden sich jetzt in der Sammlung des naturwissenschaftlichen Vereins zu Regensburg; durch gütige Vermittlung von Herrn Studienprofessor Dr. Priehäuser wurde dem Verfasser eines jener Stücke zur Verfügung gestellt und ergab folgende Analysenwerte:  $P_2O_5$ : 34,86%,  $MnO$ : 44,66%,  $FeO$ : 38,56 u. 39,56%, also Werte, die den oben erhaltenen so ähnlich sind, daß auf Identität mit dem Reddingit geschlossen werden kann und eine Aufklärung der abweichenden Resultate Spengels nicht erreicht wurde.

Man wird daher berechtigt sein, alle die Vorkommnisse der grünen Phosphate ohne glänzende Spaltbarkeit (Lehnerit) als Reddingit zu bezeichnen an Stelle des im Mineralienhandel schon allgemein gebrauchten Namens Phosphoferrit, der in der Literatur zu streichen ist.

Von einigem Interesse ist die paragenetische Stellung des  $Fe$ -Reddingits von Hagendorf zu den mit ihm zusammen vorkommenden Mineralien. Er gehört auf die gleiche Stufe mit den ebenfalls wasserhaltigen Phosphaten Lehnerit<sup>1)</sup> und primärem Vivianit, die jünger sind als der von ihnen umschlossene und kristallographisch ringsum ausgebildete Triploidit<sup>2)</sup>. Sieht man von den Variationen der sich vertretenden Elemente  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Mg$  ab, so hat Lehnerit und Reddingit die gleiche hydratische Zusammensetzung. Dabei kann von einer Identität der beiden Mineralien keine Rede sein; Lehnerit unterscheidet sich schon äußerlich von Reddingit durch seine glänzende Spaltbarkeit. Eine Paragenesis zweier gleicher Hydrate setzt eine bestimmte Bildungstemperatur voraus, bei der die beiden Modifikationen miteinander im Gleichgewicht stehen. Dasselbe gilt auch für das Zusammenvorkommen verschiedener Hydrate von sonst gleicher Zusammensetzung, wie es z. B. zwischen Reddingit oder Lehnerit und Vivianit der Fall ist. Daß hier Vivianit als juveniles Mineral auftritt, nicht wie sonst auch an den Hagendorfer Stücken oft zu beobachten ist, als blaue Zersetzungskruste, ist sicher. Er bildet oft bis nahezu zentimetergroße schwach bläuliche, gut spaltende Kristalle, die die allseitig ausgebildeten Reddingitkristalle umschließen. Man hätte also in diesen Mineralien einen der günstigen Fälle vor sich, wo bestimmte Angaben über die Bildungstemperaturen gemacht werden könnten; aber leider ist über das Zustandsdiagramm der wasserhaltigen Ferrophosphate nichts genaues bekannt.

(Eingegangen den 40. September 1926.)

1) Vgl. die Korrektur der Formeln von Lehnerit, Baldauit und Wentzelit in: Neues Jahrbuch f. Min. usw. 1926, 1, 54: Lehnerit  $(PO_4)_2Me_3 \cdot 3 H_2O$ ; Baldauit  $(PO_4)_4 Me_3 H_2 \cdot 5 H_2O$ ; Wentzelit  $PO_4 Me H \cdot 2 H_2O$ .

2) Fr. Müllbauer, Zeitschr. f. Krist. 61, 348 (1925).