Zum Chemismus von Admontit und Machatschkiit

Autor(en): **Walenta, K.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **62 (1982)**

Heft 2

PDF erstellt am: **28.03.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-47968

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 62, 177–183, 1982

Zum Chemismus von Admontit und Machatschkiit

von *K. Walenta**

Abstract

The chemical composition of admontite is $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ (instead of $7.5H_2O$) as shown by the structure determination (DAL NEGRO et al. 1976). Eugsterite described as new species 1981 was identified as another mineral associated with admontite.

In the case of machatschkiite as well the structure determination by EFFENBERGER et al. (1981) makes an adaptation of the formula necessary. According to it PO_4 and/or SO_4 are essential structural constituents leading to following formulae: $Ca_6(AsO_4)(AsO_3OH)_3PO_4 \cdot 15H_2O$ or $Ca_6(AsO_4)_2(AsO_3OH)_2SO_4 \cdot 15H_2O$. New analyses of the mineral show that both SO_4 and PO_4 are present. Their amount varies. Two specific determinations yield an As:P:S ratio of 4.35:0.27:0.38 ($\Sigma = 5$) in one case, and of 4.04:0.61:0.35 in the other. Consequences to the nomenclature are discussed in this context.

Zusammenfassung

Die chemische Zusammensetzung des Admontits ist $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$ (statt $7{,}5\,H_2O$), wie aus der Strukturuntersuchung hervorgeht (DAL NEGRO et al. 1976). Unter den Begleitmineralien konnte zusätzlich der erst 1981 als neue Mineralart beschriebene Eugsterit identifiziert werden.

Auch beim Machatschkiit ergibt sich auf Grund der Strukturuntersuchung von EFFENBERGER et al. (1981) die Notwendigkeit zu einer Änderung der Formel. Danach sind PO_4 und/oder SO_4 als wesentliche Gitterbestandteile anzusehen, was zu folgenden Formeln führt: $Ca_6(AsO_4)(AsO_3OH)_3PO_4 \cdot 15H_2O$ oder $Ca_6(AsO_4)_2(AsO_3OH)_2SO_4 \cdot 15H_2O$. Neue Analysen des Minerals zeigen, dass sowohl SO_4 als auch PO_4 im Mineral enthalten sind. Ihre jeweiligen Mengenanteile schwanken. Zwei genauere Bestimmungen ergaben in einem Fall ein As:P:S-Verhältnis von 4,35:0,27:0,38 ($\Sigma = 5$), im anderen von 4,04:0,61:0,35. In Zusammenhang damit werden nomenklatorische Folgerungen diskutiert.

EINLEITUNG

Strukturuntersuchungen von Mineralien führen nicht selten zu einer Änderung der bisherigen Formelschreibweise, wofür auch die beiden hier behandel-

* Institut für Mineralogie und Kristallchemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80 (Vaihingen)

ten Mineralien, Admontit und Machatschkiit (WALENTA 1977, 1979), ein Beispiel liefern.

Die Beschreibung beider Mineralien wurde durch Substanzmangel erschwert, was besonders bei der Klärung der chemischen Zusammensetzung Probleme verursachte. Die von anderer Seite ausgeführten quantitativen Analysen, auf die der Verfasser bei der Ableitung der Formeln seinerzeit zurückgriff, waren - wie sich jetzt erwies - nicht ganz so genau, wie dies wünschenswert gewesen wäre, was insbesondere für die Machatschkiitanalyse gilt.

1) ADMONTIT

Der aus der Gipslagerstätte Schildmauer bei Admont in der Steiermark beschriebene Admontit ist ein wasserhaltiges Magnesiumborat, dem auf Grund der verfügbaren Analysenwerte die Formel $2MgO \cdot 6B_2O_3 \cdot 15H_2O$ zugeschrieben wurde (WALENTA 1979, S. 74). In einer Fussnote der Arbeit (l.c. S. 75) wurde allerdings bereits darauf hingewiesen, dass auf Grund der von H. RIFFEL und H. HESS, Stuttgart, begonnenen Strukturbestimmung auch ein Wassergehalt von 14 H_2O möglich erscheint. Die Formel (bei Z = 4) vereinfacht sich dadurch auf $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$.

Diese Annahme fand durch die Strukturbestimmung von DAL NEGRO et al. (1976), die an der entsprechenden künstlichen Verbindung vorgenommen worden war, ihre Bestätigung. Von dieser Arbeit erhielt der Verfasser erst nach der Veröffentlichung der Mineralbeschreibung Kenntnis. Die unter Benützung eines natürlichen Kristalls in Angriff genommene Strukturbestimmung wurde daraufhin eingestellt.

Die Daten, die DAL NEGRO et al. bei der Untersuchung der künstlichen Verbindung ermittelten, zeigen eine gute Übereinstimmung mit jenen für das natürliche Mineral, wie aus der Tab. 1 hervorgeht. Die Unterschiede in den Gitterkonstanten sind gering und überschreiten nicht die zugrundegelegten Fehlergrenzen.

Zu den seinerzeit angeführten Begleitmineralien des Admontits ist noch eine weitere Mineralart hinzuzufügen, nämlich der erst 1981 von VERGOUWEN als

Tab. 1 Gitterkonstanten und Röntgendichte für natürlichen und künstlichen Admontit.

	Admontit, Admont (WALENTA 1979)	$MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$, synthetisch (DAL NEGRO et al., 1976)
a_o	12,68 ± 0,02 Å	12,664(1) Å
b_o	10,07 ± 0,02	10,091(2)
c_o	11,32 ± 0,02	11,322(1)
β	109,68 ± 0,1°	109,6(1)
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
D_x	1,831 $g \cdot cm^{-3}$	1,83 $g \cdot cm^{-3}$

neues Mineral beschriebene Eugsterit, $Na_4Ca(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$. Der Eugsterit wurde zunächst (WALENTA 1976, S. 36) auf Grund ähnlicher optischer Eigenschaften und eines durch Verunreinigungen beeinträchtigten Pulverdiagramms als Leonhardit angesprochen, doch schon in der Arbeit von 1979 (Fussnote S. 70) wurde darauf hingewiesen, dass nicht alle Eigenschaften des fraglichen Minerals mit dem Leonhardit in Einklang stünden. Die Möglichkeit wurde offengelassen, ob es sich um eine weitere neue Mineralart handelt. Dies hat sich nun bestätigt, wobei bemerkt sei, dass das Material von Admont - nur Bruchteile eines Milligramms waren von dem jetzt als Eugsterit bezeichneten Mineral verfügbar - nicht dazu geeignet gewesen wäre, eine vollständige Mineralbeschreibung durchzuführen.

Es wird deshalb auch darauf verzichtet, die Angaben von VERGOUWEN, die sich hauptsächlich auf die synthetisierte Verbindung beziehen, durch Bestimmungen an dem natürlichen Eugsterit von Admont zu ergänzen. In der Ausbildung entspricht der Eugsterit von Admont derjenigen der von VERGOUWEN beschriebenen Vorkommen in salinaren Böden von Kenya und der Türkei. Es sind nadelige Kristalle, die rosettenförmige Aggregate bilden. Die Kristallänge erreicht 0,05 mm. Der Glanz ist seidig. Zum Chemismus sei erwähnt, dass das Mineral von Admont bei der Prüfung auf Magnesium eine positive Reaktion ergab. Auch bei einer Analyse mit der Elektronen-Mikrosonde konnte Magnesium in deutlichen Mengen festgestellt werden. Es lässt sich zwar nicht völlig ausschliessen, dass der Magnesiumnachweis durch eine Verunreinigung mit Hexahydrit bedingt wurde, andererseits ist aber auch denkbar, dass im Eugsterit von Admont Mg (wohl an Stelle von Ca) im Gitter eingebaut ist.

2) MACHATSCHKIIT

Der Machatschkiit wurde zunächst als unbenannte Mineralart unter der Bezeichnung «neues Calciumarsenatsulfat» beschrieben (WALENTA 1972, S. 318). Die später vom Institut Fresenius, Taunusstein, angefertigte Analyse erbrachte aber nur einen SO_3-Anteil von 0,5%, so dass davon ausgegangen wurde, dass SO_4 nur als Nebenkomponente zu betrachten ist, wofür im übrigen auch Untersuchungen mit der Elektronen-Mikrosonde sprachen. Bei letzterer handelte es sich allerdings um eine ältere Ausführung, deren Empfindlichkeit nicht an jene der in jüngster Zeit entwickelten Geräte heranreichte, so dass geringe Gehalte an P und S nicht mehr eindeutig erfassbar waren. In der Folge ist das zur Formel $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot 9H_2O$ führende Analysenergebnis nochmals angegeben:

CaO	29,5%
As_2O_5	40,8
SO_3	0,5
H_2O	29,2

Die Strukturbestimmung von EFFENBERGER et al. (1981) ergab nun, dass neben AsO_4 doch noch weitere Anionenkomplexe der Struktur zugrunde liegen, und zwar entweder PO_4 oder SO_4, wobei folgende Formeln angegeben werden: $Ca_6(AsO_4)(AsO_3OH)_3PO_4 \cdot 15H_2O$ bzw. $Ca_6(AsO_4)_2(AsO_3OH)_2SO_4 \cdot 15H_2O$. Eine Entscheidung der Frage, ob PO_4- oder SO_4-Gruppen vorliegen, konnte nicht getroffen werden.

Geht man von der unter anderem auch Gips, aber keine Phosphate umfassenden Paragenese aus und dem Umstand, dass SO_4 bereits nachgewiesen wurde, wird man eher geneigt sein, SO_4 für diese Komponente zu halten. Um die Frage zu klären, wurden neue Analysen mit einer Elektronen-Mikrosonde Kevex 7077 durchgeführt. Bei der quantitativen Ermittlung der Gewichtsanteile kam ein standardloses EDS-Verfahren zur Anwendung. Die Zuverlässigkeit der Ergebnisse lässt sich an dem Calciumgehalt ermessen, der von dem theoretischen Wert nach der Formel von EFFENBERGER et al. (1981) nur minimal abweicht. Der Wassergehalt blieb bei den Analysen unberücksichtigt. Er interessiert jedoch in diesem Zusammenhang nicht, da die Aussage der Strukturanalyse in diesem Fall eindeutig ist. Um die Analysenergebnisse aber den aus den neuen Formeln berechneten Gewichtsprozenten anzupassen, erfolgte eine Umrechnung unter Zugrundelegung eines Wassergehaltes von 25%.

In der Tabelle 2 sind die Analysenwerte den theoretischen Werten nach den zur Diskussion stehenden Formeln einander gegenübergestellt. Erwähnt sei, dass die beiden analysierten Proben von zwei verschiedenen Stufen stammen, die an der gleichen Fundstelle in der Grube Anton vom Verfasser seinerzeit aufgesammelt worden waren.

Es zeigt sich eindeutig, dass wir es mit Mischkristallen zu tun haben, die wechselnde Anteile an SO_4 und PO_4 aufweisen. Bei der einen Probe dominiert

Tab. 2 Vergleich der theoretischen Zusammensetzung des Machatschkiits auf Grund der Strukturanalyse von EFFENBERGER et al. (1981) mit den Ergebnissen von neuen Analysen mit der Elektronen-Mikrosonde.

	theoretische Zusammensetzung		Analysenergebnisse	
	$Ca_6(AsO_4)(AsO_3OH)_3PO_4 \cdot 15H_2O$	$Ca_6(AsO_4)_2(AsO_3OH)_2SO_4 \cdot 15H_2O$	Probe 1	Probe 2
CaO	28,90%	28,90%	28,7%	28,7%
As_2O_5	39,48	39,48	42,1	40,0
P_2O_5	6,10		1,6	3,7
SO_3		6,88	2,6	2,5
H_2O	25,53	24,75		
As:P:S ($\Sigma = 5$)	4:1:0	4:0:1	4,35:0,27:0,38	4,04:0,61:0,35
D_x ($Z = 6$)	2,605 g·cm^{-3}	2,605 g·cm^{-3}		
n[x)]	1,579	1,567		

x) mittl. Brechungsindex berechnet nach der Formel von GLADSTONE & DALE

Bemerkungen: Die von Dr. O. Hildebrand mittels eines Rechenprogramms erstellten standardlosen Analysen wurden unter Zugrundelegung eines Wassergehalts von 25% umgerechnet. Bei Probe 1 handelt es sich um Mittelwerte von zwei, bei Probe 2 von drei Analysen.

SO_4, bei der anderen PO_4. Ausserdem ist festzustellen, dass Probe 2 den theoretischen Werten in bezug auf das Verhältnis von AsO_4 zu PO_4/SO_4 nahezu ideal entspricht, während bei Probe 1 ein PO_4/SO_4-Defizit bzw. AsO_4-Überschuss besteht. Selbst wenn man einräumt, dass sich die Zahlen auf Grund der Fehlergrenzen etwas verschieben könnten[1], lässt sich an der Realität eines über 4:1 liegenden Verhältnisses von AsO_4:PO_4/SO_4 bei dieser Probe nicht zweifeln. In begrenztem Ausmass werden offenbar Positionen der PO_4/SO_4-Gruppen durch AsO_4 eingenommen.

In bezug auf die früheren Analysenergebnisse lässt sich die Folgerung ziehen, dass der Analyse von Fresenius eine SO_4-arme, jedoch PO_4-reiche Probe zugrunde lag, deren PO_4-Gehalt übersehen wurde. Demgegenüber dürfte die Probe, welche vom Verfasser zuerst einer mikrochemischen Analyse unterzogen wurde, relativ reich an SO_4 gewesen sein, so dass die darauf sich gründende Bezeichnung «neues Calciumarsenatsulfat» wohl zu Recht bestand.

Indessen kann gesagt werden, dass auch die Feststellung eines in der Grössenordnung der neuen Analysenergebnisse liegenden Phosphatgehalts bei der vom Institut Fresenius seinerzeit ausgeführten Analyse nicht zur Aufstellung einer Formel geführt hätte, wie sie sich jetzt aus der Strukturuntersuchung ergibt. Der nachgewiesene Phosphor wäre sicherlich als Vertreter des Arsens angesehen worden in Übereinstimmung mit den zahlreichen sowohl bei natürlichen Mineralien als auch bei Syntheseprodukten anzutreffenden Substitutionen bzw. Mischkristallbildungen dieser Art. Damit, dass das P vom As unabhängige Gitterpositionen einnehmen könnte, wäre nicht gerechnet worden.

In dieser Hinsicht stellt der Machatschkiit auch durchaus eine strukturelle Besonderheit unter den Arsenaten und Phosphaten dar. Es überrascht sogar, dass eine solche Verbindung in dem zweifellos durch ein starkes Vorherrschen der Arsensäure gekennzeichneten Bildungsmilieu entstehen konnte. Weniger bemerkenswert ist dagegen der Eintritt von SO_4 als selbständige Komponente neben den Arsenatkomplexen, da dies auch von anderen Mineralien bekannt ist. Auch wenn man vom Bildungsmilieu ausgeht, ist der Einbau von SO_4 eher verständlich als der von PO_4, da Gips in der Paragenese keine Seltenheit ist, woraus sich das Vorhandensein von SO_4-Ionen in den Lösungen in stärkerer Konzentration ergibt. Phosphate fehlen dagegen. Man kann daher wohl davon ausgehen, dass das PO_4-Angebot in Lösungen der Oxydationszone gering war. Wenn trotzdem Machatschkiit mit mehr PO_4 als SO_4 gebildet wurde, könnte dies zum Schluss veranlassen, dass in das Machatschkiitgitter bei gleichzeitigem Angebot der beiden Anionen bevorzugt PO_4 eingebaut wird.

Die Frage der möglichen Mischkristallbildungen zusätzlich zum wechselseitigen Ersatz von PO_4 und SO_4 - wie die PO_4- bzw. SO_4-/AsO_4-Substitution - soll hier nicht weiter erörtert werden. Es sei aber noch auf eine nomenklatori-

---

[1] Bei Probe 2 ergab die Berechnung der Fehlergrenzen beim As_2O_5-Wert 40,0 ± 1%.

sche Konsequenz hingewiesen, die sich aus der Tatsache ergibt, dass die natürlichen Kristalle auf Grund der neuen Analysen teils PO_4, teils SO_4 als vorherrschenden zusätzlichen Anionenkomplex enthalten. Da diese Komplexe selbständige Gitterbestandteile bilden, haben wir es streng genommen mit zwei verschiedenen Mineralarten zu tun. Es sind Glieder einer sicherlich als kontinuierlich zu betrachtenden Mischkristallreihe, deren Endgliedern die in Tab. 2 angegebenen Formeln zukommen. So gesehen, würde für eine der beiden Proben ein neuer Name erforderlich werden. Es soll aber hier ein solcher nicht eingeführt, sondern zur Diskussion gestellt werden, ob nicht in solchen Fällen, bei denen nur relativ geringe Unterschiede im Gesamtchemismus bestehen, anstelle eines neuen Namens eine andere Kennzeichnung erfolgen könnte, eventuell durch Hinzufügen von (PO_4) bzw. (SO_4) zum Mineralnamen oder auch durch Voransetzen von Phosphat und Sulfat vor den Mineralnamen.

Schwierig wird sich im übrigen in der Praxis ein Auseinanderhalten der beiden Mineralarten gestalten, da selbst die Eigenschaften der reinen Endglieder (Brechungsindizes nach der Berechnung, Dichte) sehr ähnlich sind. Auch in den Gitterkonstanten sind nur geringe Unterschiede zu erwarten, die zumindest im Pulverdiagramm eine Identifizierung kaum erlauben dürften, selbst wenn man es mit den Endgliedern zu tun hat.

Die Gitterkonstanten wurden in der Beschreibung (WALENTA 1977) mit a_o 15,10 und c_o 22,59 Å angegeben. EFFENBERGER et al. (1981) fanden bei dem von ihnen untersuchten Kristall a_o 15,127(2) und c_o 22,471(3). Eine Zuordnung der Daten zu einer bestimmten Zusammensetzung der Mischkristalle ist jedoch in beiden Fällen nicht möglich.

Die Raumgruppe ist nach den genannten Autoren R3c, die seinerzeit nicht in Betracht gezogen wurde, da im Pulverdiagramm der diffuse Charakter der zweiten Linie (d 7,72 Å) als nicht aufgelöste Doppellinie gedeutet wurde und so den Anlass gab, ihr die Indizes $11\bar{2}0$ und 0003 zuzuordnen, was die genannte Raumgruppe (die $1 = 2n$ verlangt) ausgeschlossen hätte.

Die Raumgruppe R3c, die zur ditrigonal-pyramidalen Klasse gehört, bedingt auch, dass die rhomboedrische Flächenform $(10\bar{1}2)$ bzw. - wie es besser hätte ausgedrückt werden sollen $(01\bar{1}2)$ - nun als trigonale Pyramide 1. Stellung zu gelten hat.

Verdankung

Herrn Dr. O. HILDEBRAND vom Physikalischen Institut der Universität Stuttgart und Fräulein H. WILLERSCHEID vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart-Büsnau, ist der Verfasser für analytische Untersuchungen mit der Elektronen-Mikrosonde zu Dank verpflichtet. Gedankt sei ausserdem Herrn Prof. Dr. R. ALLMANN, Marburg, Herrn Prof. Dr. J.D.H. DONNAY, Montreal, und Herrn Prof. Dr. J. ZEMANN, Wien, für Hinweise und Diskussionsbeiträge.

Literatur

DAL NEGRO, A., UNGARETTI, L. & BASSO, R., 1976: The crystal structure of synthetic hydrated borates: (II) $MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$. Cryst. Struct. Comm. 5, 433–436.

EFFENBERGER, H., MEREITER, K. & ZEMANN, J., 1981: Röntgenographische Bestimmung des Machatschkiits: Ein Beitrag zur Kenntnis dieses Minerals. Österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. Anz. 1981, 15–17.

EFFENBERGER, H., MEREITER, K. & ZEMANN, J., 1981: Die Kristallstruktur des Machatschkiits. Fortschr. Miner., 59, Beih. 1, 41–43.

VERGOUWEN, L., 1981: Eugsterite, a new mineral. Amer. Miner. 66, 632–636.

WALENTA, K., 1972: Die Sekundärmineralien der Co-Ni-Ag-Bi-U-Erzgänge im Gebiet von Wittichen im mittleren Schwarzwald. Aufschluss 23, 279–329.

WALENTA, K., 1976: Uranmineralien aus der Gipslagerstätte Schildmauer bei Admont in der Steiermark. Mitt.-Bl. Abt. f. Min. Landesmuseum Joanneum (Graz) Heft 44, 35–41.

WALENTA, K., 1977: Machatschkiit, ein neues Arsenatmineral aus der Grube Anton im Heubachtal bei Schiltach (Schwarzwald). Tschermaks Min. Petr. Mitt. 24, 125–132.

WALENTA, K., 1979: Admontit, ein neues Boratmineral aus der Gipslagerstätte Schildmauer bei Admont in der Steiermark (Österreich). Tschermaks Min. Petr. Mitt. 26, 69–77.

Manuskript erhalten am 2. Mai 1982, angenommen am 12. Juli 1982