

Thomas Witzke: Minerale mit einer Typlokalität in Sachsen

Heterogenit (Heterogenite)

Formel: HCoO_2 (bzw. CoOOH), trigonal und hexagonal

Typlokalität: Grube Wolfgang Maaßen, Neustädtel, Schneeberg, Erzgebirge, Sachsen

Erstbeschreibung:

FRENZEL, A. (1872): Mineralogisches. 5. Heterogenit.- Journal für praktische Chemie 113 (Neue Folge 5), 404-407



Schwarzer, traubiger Heterogenit. Haldengelände am Roten Berg, Hundshübel bei Schneeberg, Erzgebirge, Sachsen. Bildbreite 1 cm. Sammlung und Foto Thomas Witzke.

Ein neues Cobaltmineral von Schneeberg

August FRENZEL (1872) fand das neue Mineral bei der Untersuchung von einem vermeintlichen Asbolan aus Schneeberg:

"Dieses Mineral wurde in ähnlicher Weise wie der Lithiophorit und gleichzeitig mit demselben aufgefunden. Ein angeblicher Asbolan von Schneeberg ergab bei der Lötrohruntersuchung gar keinen Mangangehalt, sondern reagierte nur auf Kobalt und Wasser. Erst jetzt ausgeführte Analysen haben dargethan, dass das Mineral wesentlich ein Kobaltoxydoxydulhydrat ist. Der Heterogenit ist amorph; erscheint derb, in traubigen und nierenförmigen Gestalten von dichtem Bruche. Wenig glänzend. Farbe schwarz, schwärzlichbraun bis röthlichbraun; das geglühte Mineralpulver sieht kohlschwarz. Strich dunkelbraun und fettartig glänzend. Kalkspathhärte; spec. Gewicht 3,44."

Bezugsgröße für die Dichte ist Wasser = 1, der Wert kann also ohne Umrechnung verwendet werden. FRENZEL gibt nach zwei Analysen (siehe Tabelle) als Formel für den Heterogenit " $\text{CoO} \cdot 2 \text{Co}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ " an. Weiter schreibt er:

"Der Heterogenit ist ein Zersetzungsproduct des Speiskobalts; während nun diese Kiese gewöhnlich einen namhaften Nickelgehalt führen, ist es auffallend, dass die Zersetzungsproducte des Speiskobalts: Asbolan, Kakochlor, Heterogenit und Kobaltblüthe fast oder gänzlich nickelfrei sind. [...] Der Name des Minerals wurde von *ἐτερογενής*, d.i. von anderer Art, abgeleitet, mit Bezug auf die grosse Aehnlichkeit, die es in seinem Aeusseren mit einigen Manganerzen, als Kupfermanganerz, Lithiophorit und Kakochlor – der Asbolan unterscheidet sich von diesen durch seine grosse Weichheit – zeigt. Der Heterogenit kommt auf den Kobalt- und Nickelgängen zu Schneeberg, Grube Wolfgang Meessen [Schreibfehler im Original, es muss "Wolfgang Maassen" heißen – d.A.], vor, scheint aber ziemlich selten zu sein, indem nur wenige Exemplare zu erlangen waren; ein hübsches Stückchen besitzt die Freiburger Sammlung. Begleiter des Heterogenit sind ein rothgefärbter Kalkspath und Pharmakolith".

Heterogenit ist auch heute noch in Schneeberg ein seltenes Mineral. In der Mineralogischen Sammlung der TU Bergakademie Freiberg befindet sich eine Stufe mit schwarzem Heterogenit und hellrosa Cobalthaltigem Calcit (Inv.-Nr. MiSa11752), die von August FRENZEL zur Verfügung gestellt wurde und als Typexemplar betrachtet werden kann.

Mehrfache Beschreibungen unter vielen verschiedenen Namen: Winklerit, Heubachit, Schulzenit, Transvaalit, Mindigit, Trieuit, Boodtit, Stainierit

Heterogenit findet sich öfter im Gemenge mit anderen Mineralen, bis hin zu sehr engen Verwachsungen auf mikroskopischer Ebene, ist zum Teil schlecht kristallin und enthält adsorbiertes Wasser. Eine eindeutige Charakterisierung kann deshalb sehr schwierig sein. In der zweiten Hälfte des 19. bis in die erste Hälfte des 20. Jahrhunderts standen die Methoden zu einer eindeutigen Charakterisierung noch nicht zur Verfügung oder waren wie die Röntgenbeugung noch nicht allgemein verbreitet. Das führte dazu, dass eine große Anzahl vermeintlich neuer Minerale aufgestellt wurde.

August BREITHAUPT beschrieb ebenfalls 1872, aber einige Monate nach FRENZEL, ein bläulichschwarzes bis samtschwarzes, derbes Material von Oria bei Motril in der Sierra Alhamilla in Spanien als neues Mineral und benannte es Winklerit nach Clemens WINKLER, damals Hüttenmeister zu Pfannenstiel bei Aue. Das Material enthielt 28,91 % "Cobaltoxydul". Aus der Analyse stellte BREITHAUPT die außerordentlich komplizierte Formel " $8 (5\text{CoO} \cdot 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}) + 6 (\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + 8 (2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}) + 4 (2\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ " auf.

Nach neuen Untersuchungen betrachtet Albin WEISBACH (1882) das Material als ein Gemenge, wobei der eigentliche Winklerit jedoch einen Bestandteil darstellen soll. Dem Winklerit kommt dabei die Zusammensetzung " $\text{R}^2\text{O}^3 + 2 \text{H}^2\text{O}$ " oder speziell " $\text{Co}^4\text{Ni}^2\text{O}^9 + 2 \text{H}^2\text{O}$ " zu.

1876 beschrieb Friedolin SANDBERGER ein tiefschwarzes Mineral von der Grube St. Anton im Heubachtal bei Wittichen im Schwarzwald, das er zunächst für FRENZELS Heterogenit gehalten hatte, auf Grund des hohen Nickelgehaltes (14,50 % Nickeloxid) dann aber als eigenständig betrachtete. Nach dem Fundort nannte er es Heubachit. Als Formel gibt SANDBERGER etwas angepasst an die heutige Schreibweise, $3(\text{Co},\text{Ni},\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ an.

Ein kupferhaltiges Cobalhydroxid mit (Co : Cu etwa 4 : 1) von einer unbekanntem Fundstelle, vermutlich in Nord-Chile, beschrieb MARTENS 1895 als Schulzenit. Eine weitere Beschreibung unter dem Namen Transvaalit von einem Material aus Middleburg, Transvaal, Südafrika stammt von MCGHIE & CLARK (1890). Gleich drei verschiedene kupferhaltige Cobalhydroxide beschrieb DE LEENHEER aus Shaba (Katanga) als neue Minerale Mindigit, Lubumbashit, Trieuit und Boodtit (1934, 1935 und 1936).

Bereits vorher hatten SCHOEP & CUVELIER (1929) einen Heterogenit aus Katanga als amorphes, kolloidales Material charakterisiert. Originalmaterial vom Heterogenit oder andere Proben des Minerals wurden jedoch nicht untersucht. Ein unter dem Erzmikroskop optisch anisotropes und deutlich pleochroitisches Material von Mindigi, Katanga betrachteten sie als kristallines Äquivalent und benannten es Stainierit.

Stainierit oder Heterogenit ?

Valère BILLIET & Adrien VANDENDRIESSCHE (1940) zeigten, dass der scheinbar amorphe Heterogenit aus Katanga nur mikrokristallin ausgebildet ist, und dass es sich bei Mindigit, Trieuit und Boodtit um eine Spezies mit der Zusammensetzung " $(\text{Co}_2\text{O}_3, \text{CuO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ " handelt. Unterschiedliche Eigenschaften sind lediglich auf verschiedene Kristallgrößen und Kupfergehalte zurückzuführen. Obwohl der Name Heterogenit Priorität hätte, wählten sie für das Mineral die Bezeichnung Stainierit. Dem schlossen sich PALACHE, BERMAN & FRONDEL (1944) an, sie übernahmen den Namen Stainierit für das Cobalhydroxid.

Im Gegensatz dazu wählte Hugo STRUNZ 1957 den Namen Transvaalit für das Mineral und schreibt: "Zu Transvaalit gehören wahrscheinlich: Heterogenit, Stainierit, Mindigit, Trieuit, Winklerit, Heubachit und Schulzenit". STRUNZ betrachtete das Mineral als $\text{Co}(\text{OH})_2$ und zur Brucit-Familie gehörig. Das Kobalt wäre in dem Mineral dann zweiwertig.

Max Hutchison HEY (1963) stellte die Literatur und die unter den vielen verschiedenen Namen publizierten Daten zusammen und untersuchte mehrere Proben röntgenografisch, allerdings keinen Heterogenit aus Schneeberg. Er verglich die Röntgendaten mit denen von synthetischem $\text{Co}(\text{OH})_2$ und CoOOH . Die Daten stimmten mit denen von KONDRASHEV & FEDOROVA (1954) für trigonales ($R3m$, $a = 2,849$, $c = 13,30 \text{ \AA}$) CoOOH sehr gut überein. HEY kommt zu dem Ergebnis, dass dem Name Heterogenit eindeutig die Priorität zukommt und es sich bei dem Mineral um natürliches CoOOH handelt. Kobalt liegt hier in dreiwertiger Form vor.

Die Redefinition von Heterogenit und auch der Name wurden von der Commission on New Minerals and Mineral Names der International Mineralogical Association (1967) akzeptiert, Namen wie Heubachit, Mindigit, Schulzenit und Transvaalit wurden diskreditiert.

M. DELIENS & H. GOETHALS zeigten 1973, dass es zwei Strukturvarianten vom Heterogenit gibt. Neben der bereits beschriebenen trigonalen Polytype mit drei Schichten aus $\text{Co}(\text{O}, \text{OH})_6$ -Oktaedern pro Elementarzelle gibt es auch eine hexagonale Variante mit zwei Schichten. Diese beiden Polytypen Heterogenit-3R und Heterogenit-2H stellen entsprechend den Richtlinien der IMA keine eigenständigen Minerale dar, sondern sind strukturelle Varianten eines Minerals. Für die 2H-Polytype, die an Material von Mindigi, Katanga, Demokratische Republik Congo (ehemals Zaire) festgestellt wurde, fanden DELIENS & GOETHALS die Raumgruppe $P6_3/mmc$ und die Gitterparameter $a = 2,85$ und $c = 8,80 \text{ \AA}$. Eine Strukturanalyse konnten die Autoren nicht vornehmen, da keine geeigneten Einkristalle vorlagen.

Eine röntgendiffraktometrische Analyse einer Probe vom Roten Berg bei Schneeberg ergab die trigonale Polytype 3R (WITZKE, nicht publiziert).

Eine neue Formel für Heterogenit

Die Formel von Heterogenit wurde durch KONDRASHEV & FEDOROVA (1954) sowie HEY (1963) mit $\text{CoO}(\text{OH})$. Danach soll Heterogenit eine Struktur aus Schichten von von Kobalt-Oxyhydroxid-Schichten aufweisen, analog Brucit, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, nur mit dreiwertigem Zentralatom und einem teilweisen Ersatz von Hydroxid durch Sauerstoff.

Diese Formel erscheint analog zu der von Manganit, $\text{MnO}(\text{OH})$, und Goethit, $\text{FeO}(\text{OH})$, wobei die Minerale jedoch eine andere Kristallstruktur aufweisen.

DELAPLANE et al. (1969) zeigten nach Röntgen- und Neutronenbeugungs-Techniken sowie Infrarot-Spektroskopie an synthetischem Material, dass eine etwas andere Struktur vorliegt. Die trigonale Symmetrie und die Raumgruppe $R3m$ wurden bestätigt. Die Struktur weist Schichten aus kantenverknüpften CoO_6 -Oktaedern auf. Die Schichten werden durch Wasserstoff in symmetrischen O-H-O-Bindungen parallel zur c -Richtung verbunden. Der Wasserstoff bildet somit quasi eine Schicht zwischen den Kobaltoxid-Schichten. Damit liegt kein Kobaltoxyhydroxid vor, sondern eine kobaltige Säure, HCoO_2 .

Diese Struktur wurde durch BURLET et al. (2016) bestätigt. Sie zeigten nach detaillierten Untersuchungen

von gut kristallinen Proben des Minerals mittels Raman- und Infrarot-Spektroskopie, dass das Mineral zum Delafossit-Strukturtyp gehört. Diese Verbindungen weisen die allgemeine Formel ABO_2 auf. Der Delafossit selber hat die Formel $Cu^+Fe^{3+}O_2$. Im Raman-Spektrum von Heterogenit fehlen die Schwingungsmodi von freien OH-Gruppen. Gleiches gilt für Grimaldiit, für den gewöhnlich die Formel $CrOOH$ angegeben wird. Das Infrarot-Spektrum weist starke Absorptionsbanden von Wasserstoffbindungen auf. Danach lässt sich für Heterogenit in Analogie zum Delafossit die Formel $HCoO_2$ (bzw. $HCo^{3+}O_2$) angeben.

Die Struktur von Delafossit, $Cu^+Fe^{3+}O_2$, wurde bereits von Adolph PABST (1938) ermittelt. Sie weist alternierende Schichten von kantenverknüpften FeO_6 -Oktaedern und Kupfer auf. Das Kupfer ist mit zwei Sauerstoff-Atomen aus gegenüberliegenden Schichten koordiniert und bildet eine eigene Lage mit trigonaler Symmetrie. Eine analoge Struktur zeigt Mcconnellit, $Cu^+Cr^{3+}O_2$. Crednerit, $Cu^+Mn^{3+}O_2$, weist die gleiche Topologie auf, aber durch den Jahn-Teller-Effekt der Mn^{3+} -Kationen wird die dreizählige Symmetrie gebrochen. Es gibt eine größere Anzahl synthetischer Verbindungen mit Delafossit-Struktur, z.B. $AgCoO_2$, $PtCoO_2$, $PdRhO_2$, $CuGaO_2$ und zahlreiche weitere. Diese Verbindungen zeigen zum Teil interessante magnetische Effekte und Quantenphänomene.

In Heterogenit und Grimaldiit wird die zweite Schicht aus Wasserstoff-Kationen an Stelle der Metall⁺-Kationen gebildet, wie bereits oben erwähnt. Durch den geringeren Ionenradius ergibt sich auch ein geringerer Schichtabstand c' (siehe Tabelle).

Die neue Schreibweise der Formel $HCoO_2$ für den Heterogenit hat bisher (Stand 2025) aber kaum Eingang in die mineralogische Literatur gefunden.

Vergleich von kristallografischen Daten von Heterogenit mit verwandten Mineralen

	Delafossit	Mcconnellit	Heterogenit	Grimaldiit
Formel	$Cu^+Fe^{3+}O_2$	$Cu^+Cr^{3+}O_2$	$HCo^{3+}O_2$	$HCr^{3+}O_2$
Kristallsystem	trigonal	trigonal	trigonal	trigonal
Raumgruppe	$R3m$	$R3m$	$R3m$	$R3m$
a (Å)	3,04	2,97	2,851	2,985
c (Å)	17,12	17,11	13,150	13,48
c' (Å)	5,707	5,703	4,433	4,493
Literatur	PABST (1938)	MILTON et al., (1976)	DELAPLANE et al. (1969)	CHRISTENSEN et al. (1977)

Chemische Analyse von Heterogenit (in Masse-%)

	Komponenten, nach FRENZEL, (1872)	Heterogenit, von Schneeberg (FRENZEL, 1872) ¹⁾	Heterogenit, theoretische Zusammensetzung
CoO	Kobaltoxydul	14.32	
Co ₂ O ₃	Kobaltoxyd	67.26	90.21
H ₂ O	Wasser	18.54	9.79
Summe		100.12	100.00

¹⁾ nach Abzug von Verunreinigungen

Literatur:

BILLIET, V. & VANDENDRIESCHE, A. (1940): Les oxydes hydratées du Katanga.- Bulletin de la Société Belge de Géologie, de Paléontologie et d'Hydrologie 49, 63-78

BREITHAUPT, A. (1872): Mineralogische Notizen. Nantokit. Winklerit. Rothnickelkies. Peganit. Snarumit.- Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie, Jahrgang 1872, 814-820

- BURLET, C.; GOETHALS, H. & VANBRABANT, Y. (2016): Delafossite structure of heterogenite polytypes (HCoO₂) by Raman and infrared micro-spectroscopy.- *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 159, 90-97
- CHRISTENSEN, A.N.; HANSEN, P. & LEHMANN, M.S. (1977): Isotope effects in the bonds of alpha-CrOOH and alpha-CrOOD.- *Journal of Solid State Chemistry* 21, 325-329
- DE LEENHEER, L. (1934): Over mindigiet, een nieuw kobalthydroxyde.- *Natuurwetenschappelijk Tijdschrift voor Nederlandsch-Indie* 16, 237-241
- DE LEENHEER, L. (1935): Trieuit, een nieuw kobalt mineraal.- *Natuurwetenschappelijk Tijdschrift voor Nederlandsch-Indie* 17, 91
- DE LEENHEER, L. (1936): Nieuwe kobalt mineralen.- *Natuurwetenschappelijk Tijdschrift voor Nederlandsch-Indie* 18, 77-78
- DELAPLANE, R.G.; IBERS, J.A.; FERRARO, J.R. & RUSH, J.J. (1969): Diffraction and spectroscopic studies of the cobaltic acid system HCoO₂ - DCoO₂.- *Journal of Chemical Physics* 50, 1920-1927
- DELIENS, M. & GOETHALS, H. (1973): Polytypism of heterogenite.- *Mineralogical Magazine* 39, 152-157
- FRENZEL, A. (1872): Mineralogisches. 5. Heterogenit.- *Journal für praktische Chemie* 113 (Neue Folge 5), 404-407
- HEY, M.H. (1963): Cobaltic hydroxide in nature.- *Mineralogical Magazine* 33, 253-259
- International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names (1967): (Report).- *Mineralogical Magazine* 36, 131-136
- KONDRASHEV, Y.D. & FEDORAVA, N.N. (1954): The crystal structure of CoHO₂.- *Doklady Akademii Nauk SSSR* 94, 229-231
- MARTENS, P. (1895) *Actes Soc. Sci. Chili* 5, 87 (in HEY, 1963)
- MCGHIE, T.B. & CLARK, J. (1890) *Eng. Mining Journal* 50, 96 (in HEY, 1963)
- MILTON, C.; APPLEMAN, D.E.; APPLEMAN, M.H.; CHAO, E.C.T.; CUTTITTA, F.; DINNIN, J.I.; DWORNIK, E.J.; INGRAM, B.L. & ROSE, H.J. Jr. (1976): Merumite, a complex assemblage of chromium minerals from Guyana.- *U.S. Geological Survey Professional Paper* 887, 1-29
- PABST, A. (1938): Crystal structure and density of delafossite.- *American Mineralogist* 23, 175-176
- PALACHE, C.; BERMAN, H. & FRONDEL, C. (1944): *The System of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana*.- New York, John Wiley and Sons, 6th edition, Volume I, p. 650
- SCHOEP, A. & CUVELIER, V. (1929): Sur la stainerite, un hydroxyde cobaltique, nouveau minéral.- *Bulletin de la Société Belge de Géologie, de Paléontologie et d'Hydrologie* 39, 74
- SANDBERGER, F. (1876): Ueber Heubachit, ein natürlich vorkommendes Kobaltnickeloxhydhydrat.- *Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Classe der königlich-bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München* 6, 238-242
- STRUNZ, H. (1957): *Mineralogische Tabellen*.- Leipzig, 3. Auflage, p. 162
- WEISBACH, A. (1882): *Mineralogische Notizen* II. 9. Apatit. 10. Lautit. 11. Broncit. 12. Keramohalit. 13. Wismutcarbonat. 14. Domeykit. 15. Eulytin. 16. Winklerit. 17. Uranocher.- *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie, Jahrgang 1882, 2. Band*, 249-259

© Dr. Thomas Witzke

WITZKE, T. (2025): Minerale mit einer Typlokalität in Sachsen. Heterogenit (Heterogenite).-
www.strahlen.org/tw/typloc/heterogenit.html