

2) Bemerkungen über den Melanophlogit.

Von A. Streng.

Dieses von Herrn v. Lasaulx^{*)} zuerst entdeckte Mineral, welches durch seine höchst merkwürdige Zusammensetzung großes Aufsehen erregte, war bisher ein sehr seltenes. Neuerdings scheint es etwas häufiger vorgekommen zu sein, denn es ist mir vor Kurzem aus verschiedenen Quellen direct von Racalmuto und indirect von Fontana fredda in größerer Menge zugeschiedt worden.

Die theils von v. Lasaulx, theils von Spezia^{**)} gegebene Beschreibung stimmt im Allgemeinen mit dem neuen Vorkommen überein. Das Mineral sitzt auf einer dünnen Opalkruste auf, die ihrerseits wieder Kalkspathkryställchen und öfter auch Schwefel bedeckt. Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure löst sich der Kalkspath auf und eine Kruste, die unten aus Opal mit Eindrücken der spitzen Kalkspathkrystalle, oben aus einer zusammenhängenden Lage kleiner Melanophlogit-Kryställchen besteht, löst sich los. Bei Anwesenheit von Schwefel muß dieser in Schwefelkohlenstoff gelöst werden.

Die Kryställchen sind meist nur Würfel von 0,5 mm Kantenlänge, hie und da kommen aber auch solche von 2,5 mm Kantenlänge vor. Die ersteren sind farblos, die letzteren im Innern hellbräunlich. Der Glanz ist in beiden ein deutlicher Glasglanz. Die Kanten sind meist gut, die mittleren Theile der Würfel Flächen aber häufig drusig ausgebildet. Neben den Würfeln^{*} finden sich nun auch untergeordnete Pyramidenwürfel Flächen. Mein Assistent, Herr Dr. Greim hat einige Schimmermessungen (scharfe Reflexe waren nicht zu erhalten) an denselben ausgeführt und Folgendes gefunden: $\infty O \infty : \infty O n = 153^{\circ}27'$ und $\infty O n : \infty O n = 143^{\circ}22'$ in beiden Fällen als Mittel aus 22 Messungen. Da der berechnete Winkel für die längere Kante von $\infty O_2 =$

^{*)} Neu. Jahrb. f. Min. 1876 p. 250 und 1879 p. 513.

^{**)} Osservazioni sulla Melanoflogite. Neu. Jahrb. f. Min. 1884. II. Ref. p. 177.

143°8' und für $\infty O \infty : \infty O_2 = 153^{\circ}26'$ ist, so ist wohl ∞O_2 hier mit dem Würfel combinirt.

Das mir zu Gebot stehende Material ist von dreierlei Art: 1) Der Ueberzug besteht aus kleinen farblosen Würfeln mit vereinzelt gröfseren Würfeln, die nur innen braun sind (von Racalmuto), die directe Unterlage ist nur Kalkspath. 2) Der Ueberzug besteht aus mittelgrofsen, sehr hellbräunlichen Krystallen (Fontana fredda), die directe Unterlage ist theils Kalkspath, theils Schwefel. 3) Der Ueberzug ist dunkler braun und besteht aus stark drusig ausgebildeten, schlecht entwickelten gröfseren Würfeln (von Racalmuto), die Unterlage ist Kalkspath. Diese Kruste war in gröfserer Menge zu haben. An ihr bildete der braune Melanophlogit etwa $\frac{2}{3}$, der weifse Opal etwa $\frac{1}{3}$ der Dicke der ganzen Kruste.

Das gröfste Interesse erweckte bei dem Melanophlogit die chemische Zusammensetzung, insbesondere der sowohl von v. Lasaulx als auch von Spezia angegebene Gehalt an Schwefelsäure. Die Analyse v. Lasaulx's gab die Zusammensetzung I, diejenige von Spezia die Zahlen unter II.

I.			II.		
SiO ₂	= 86,29	90,68	SiO ₂	= 89,46	91,78
FeO ₃	} = 0,70		FeO ₃	= 0,25	
AlO ₃			C	= 1,33	
SrO	= 2,80		SO ₃	= 5,60	5,74
SO ₃	= 7,20	6,31*)	H ₂ O	= 2,42	2,48
H ₂ O	= 2,86	3,01		99,06	100,00
	96,85	100,00			

Bei diesen Analysen mußte der Gehalt an Schwefelsäure in hohem Grade auffallen und zu Zweifeln Veranlassung geben. Da das mir zur Verfügung stehende Material geeignet schien, um die Frage, ob wirklich Schwefelsäure vorhanden sei, zu entscheiden, so stellte ich mir aus dem dreierlei Material durch Behandeln mit Salzsäure und Schwefelkohlenstoff

*) Nach Abzug der an SrO gebundenen SO₃.

die entsprechenden Melanophlogit- und Opalkrusten her. Eine Trennung beider schien mir zur Entscheidung der vorliegenden Frage nicht nöthig. Der erhaltene Melanophlogit ist also mit etwa $\frac{1}{3}$ Opal gemengt.

Zunächst suchte ich auf mikroschemischem Wege der Frage näher zu treten. Eine sehr kleine Menge der pulverisirten Opal- und Melanophlogit-Kruste wurde gut mit Schwefelkohlenstoff und kochendem Wasser ausgewaschen, auf Platinblech mit wässriger Flußsäure, darauf mit Salzsäure bei 100° zur Trockne verdampft und dann mit einem Tröpfchen Chlorcalcium versetzt. Es entstand keine Spur von Gyps-Nadeln. Schwefelsäure war also nicht nachzuweisen. Dieses negative Resultat wurde bei allen drei Arten von Krusten auch dann erhalten, wenn etwas größere Mengen des Pulvers im Platinschälchen mit Flußsäure bei 100° C. eingedampft wurden. Darauf wurden 0,1982 gr. der zweiten Kruste (gute, mittelgroße Würfel) mit Flußsäure eingedampft und der Rückstand gewogen: 0,0017 gr. = 0,86 %. Auch hier war Schwefelsäure nicht nachzuweisen, dagegen wurde mikrochemisch Natrium als Kieselfluornatrium nachgewiesen.

Darauf wurden 0,1925 gr. der Kruste mit kleinen farblosen Würfeln direct mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen. Beim Behandeln der Schmelze mit Salzsäure war kein Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar. Hier wurde nun quantitativ bestimmt: $\text{SiO}_2 = 89,14\%$, BaSO_4 (durch Kochen mit BaCl_2) entsprechend 0,63 % SO_3 , $\text{FeO}_3 + \text{AlO}_3 = 1,61\%$.

Als eine braune Kruste zuerst nach dem Pulvern geglüht und dann mit kohlensaurem Natron geschmolzen worden war, wurden bei Anwendung von 0,4413 gr. erhalten: Glühverlust = 1,63; $\text{SO}_3 = 2,57$; $\text{SiO}_2 = 92,05$; $\text{AlO}_3 + \text{FeO}_3 = 1,36\%$. Die braune Kruste wurde nun nach dem Pulverisiren nochmals ohne vorheriges Glühen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen. Dieses Mal gab die Schmelze beim Behandeln mit Salzsäure deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Bei Anwendung von 1,0292 gr wurden erhalten: $\text{SiO}_2 = 92,49\%$, $\text{SO}_3 = 3,82\%$, $\text{AlO}_3 + \text{FeO}_3 = 0,60\%$.

Jetzt wurden größere Mengen der braunen Kruste mit

wässriger Flußsäure im Wasserbad zur Trockne verdampft : 0,8420 gr. gaben 0,0043 gr. = 0,50 % Rückstand, in dem nur 0,0006 gr. BaSO_4 , d. h. 0,03 % SO_3 nachgewiesen werden konnten, also nur eine kleine Spur.

Wenn wirklich Schwefelsäure im Melanophlogit vorhanden gewesen wäre, so hätte sie im Rückstand sich finden müssen, denn die Temperatur ist nie über 100° in die Höhe gegangen und bei dieser Temperatur ist Schwefelsäure nicht flüchtig. Um aber jede Möglichkeit einer Verflüchtigung der Schwefelsäure auszuschließen, wurden 0,7527 gr. des Melanophlogit-Pulvers in wässriger Flußsäure in einem Platintiegel gelöst und mit Chorbaryumlösung versetzt, wobei natürlich ein starker Niederschlag von Kieselfluorbaryum entstand. Derselbe mußte aber auch die gesammte etwa vorhandene Menge von Schwefelsäure als BaSO_4 enthalten. Nun wurde zur Trockne verdampft und geglüht, dann im Platintiegel mit viel Salzsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, das gebildete Chlorbaryum mit Wasser aufgelöst und abgegossen, der Rückstand wieder mit Salzsäure eingedampft und dann wieder mit Wasser behandelt und damit abwechselnd fortgefahren, bis alles Fluorsilicium und alles Kieselfluorbaryum, bezw. Chlorbaryum, gelöst war. In der abgegossenen Flüssigkeit war 0,0019 gr. BaSO_4 , d. h. 0,09 % SO_3 . In beiden Fällen waren also nur sehr kleine Mengen von Schwefelsäure vorhanden.

Es geht hieraus hervor, daß der Melanophlogit nur dann Schwefelsäure enthält, wenn er mit kohlensaurem Natron bei Luftzutritt geschmolzen wird, daß aber so gut wie keine Schwefelsäure vorhanden ist, wenn das Aufschließen mit Flußsäure bewirkt wird. Man kann daher wohl sagen, der unveränderte Melanophlogit enthält keine Schwefelsäure, dagegen enthält er eine andere Schwefelverbindung, welche durch das oxydirende Schmelzen mit kohlensaurem Natron in schwefelsaures Salz übergeht. Die Schwefelsäure entsteht offenbar erst durch oxydirende Mittel. So hatte Spezia sein Material mit Kalisalpeter geschmolzen, v. Lasaulx hatte es mit Salpetersäure behandelt.

Dafs aber durch das Schmelzen mit kohlensaurem Natron nicht aller Schwefel in Schwefelsäure übergeht, lehrt das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff in der beim Behandeln der Schmelze mit Salzsäure frei werdenden Kohlensäure.

Das Vorhandensein eines Glühverlustes im Melanophlogit ist schon von v. Lasaulx und Spezia angegeben worden. Auch aus meinen Untersuchungen ergibt sich ein wenn auch geringer Glühverlust (1,63 %). Ein Gehalt an Kohlenstoff ist von Spezia nachgewiesen worden.

Es sind nun hier bezüglich des Schwefelgehalts zwei Möglichkeiten vorhanden: 1) Der Schwefel gehört zum Melanophlogit-Molekül, etwa als Vertreter des Sauerstoffs in der Kieselerde oder in irgend einer anderen Verbindungsweise. In diesem Falle ist das Mineral ein selbstständiges. 2) Der Schwefel ist etwa als schwefelhaltige organische Substanz dem Melanophlogit mechanisch beigemengt und in ihm eingeschlossen. Die Entscheidung dieser Fragen mufs der Zukunft vorbehalten bleiben.

Die reguläre Form des Melanophlogits legt den Gedanken nahe, das Mineral könnte etwa mit dem von G. v. Rath*) aufgefundenen in Oktaëdern krystallisirenden Christobalit übereinstimmen. Beiden würde nicht nur die reguläre Form, sondern auch das Vorhandensein optischer Anomalien gemeinsam sein, welche Bauer**) am Christobalit und Bertrand***) am Melanophlogit beobachtet und beschrieben haben. Indessen steht einer Vereinigung das spec. Gewicht entgegen. v. Lasaulx hat für den Melanophlogit ein Eigengewicht von 2,04, v. Rath für dasjenige des Christobalit 2,27 gefunden. Ein höchst merkwürdiges Resultat gaben die drei von mir untersuchten Stufen. Reine opalfreie Stückchen von brauner drusiger Kruste von Racalmuto gaben mit Kaliumquecksilberjodid 2,044, dieselbe Zahl, die auch die weifse Opal-Unterlage für sich ergab, dieselbe Zahl, die auch v. La-

*) Neues Jahrb. 1887 I pag. 198.

**) Ebendas. p. 200.

***) Ebendas. 1881 II Ref. 22.

saule gefunden hatte. Die hellbräunlichen schönen Würfel von Fontana fredda gaben aber für G die Zahl 2,586, die farblosen und nur innen braun gefärbten größeren schönen Krystalle von Racalmuto gaben die Zahl 2,562.

Als ich die beschriebenen Melanophlogit-Krystalle erhielt, glaubte ich den Gedanken an das Vorhandensein einer Pseudomorphose entschieden von der Hand weisen zu müssen, weil die Krystalle ganz das Gepräge echter Krystalle an sich trugen. Ich bin jetzt etwas schwankend geworden, seitdem ich erkannt habe, daß die verschiedenen schwefelhaltigen Krystalle ein so verschiedenes spec. Gewicht haben, wie Quarz und Opal, obgleich sie im Uebrigen völlig gleich zu sein scheinen. Darf man der v. Rath'schen nur mit sehr geringem Material ausgeführten spec. Gewichts - Bestimmung volles Zutrauen schenken, dann würde diese dem G des wasserfreien Opals entsprechen oder dem G des Tridymit nahe stehen. Für den Melanophlogit könnte es sich daher hier um eine Pseudomorphose einerseits von Opal, andererseits von Quarz handeln und beide Substanzen kommen ja gemeinsam mit Schwefel dort vor. Was das ursprüngliche Mineral anbetrifft, so könnte man hier an die Combination $\infty O \infty . \infty O 2$ des Flußspaths denken. Indessen erscheinen mir derartige Vermuthungen verfrüht, so lange wir noch nicht wissen, welche Rolle der Schwefel im Melanophlogit spielt.

Gießen im März 1890.

3) Eine neue Limatula aus dem Oligocän des Mainzer Beckens.

Von G. Greim.

(Mit Taf. II Bild 8.)

Als Herr Prof. v. Sandberger im Jahre 1863 die Conchylien des Mainzer Beckens beschrieb, erwähnte er auf pag. 368 unter der Gattung Lima, daß außer der von ihm abgebildeten L. Sandbergeri noch eine zweite zur Untergat-

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Bericht der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde](#)

Jahr/Year: 1890

Band/Volume: [27](#)

Autor(en)/Author(s): Streng Johann August

Artikel/Article: [Bemerkungen über den Melanophlogit. 123-128](#)