© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet, lieferte beim nachmaligen Kochen mit verdünnter Lösung von salpetersaurem Kobalt ein schön violettes Pulver, war also Aragonit. Nachdem so die Entstehung des Aragonits aus kalter, alkalischer Lösung gezeigt war, stellte ich die folgenden Niederschläge von kohlensaurem Kalk dar. Erstens durch langsames Eintropfen einer mit Kalkwasser alkalisch gemachten Chlorcalciumlösung in überschüssige starke Lösung von kohlensaurem Natron, (alle Lösungen kalt). Zweitens durch Mischen einer kalten Lösung von doppelt kohlensaurem Natron mit einem Ueberschuss von angesäuerter Chlorcalciumlösung (auch kalt). Der erstere wie der zweite Niederschlag wurden beide sorgfältig gewaschen. Der erstere, aus alkalischer Lösung hergestellte, gab sodann beim Kochen mit Kobaltnitratlösung ein schön violettes Pulver. Der zweite, aus saurer Lösung entstanden, gab beim Kochen mit Kobalt ein hellblaues Pulver. Im ersten Fall hatte sich also aus der basischen Lösung in der Kälte Aragonit gebildet, im zweiten Fall aus der sauren Lösung Calcit. In gleicher Weise erhielt ich beim Kochen von fein gepulvertem natürlichem Aragonit ein violettes Pulver und beim Kochen von fein gepulvertem gewöhnlichem Kalkspath ein hellblaues Pulver mit einem Stich ins Grünliche. Nach diesem Versuch unterliegt es keinem Zweifel, dass die alkalische oder die schwach saure (Kohlensäure) Beschaffenheit der Lösungen die Bildung von Aragonit in dem einen und von Calcit in dem anderen Fall bedingt.

Die Fundorte des Aragonits in Basalt, Serpentin u. s. w. deuten jedenfalls auch auf alkalische Lösungen. Ausserdem ist beachtenswerth, dass Aragonit so oft mit Gyps vorkommt und sogar als Pseudomorphose von Gyps. Dies ist ja ganz derselbe Vorgang, wie der im Anfang angegebene Versuch mit Selenit.

Koenenit.

Von **F. Rinne** in Hannover.

Geheimer Bergrath Professor Dr. A. v. Koenen fand beim Befahren des Kalisalzbergwerkes Justus I bei Volpriehausen im Solling ein fremdartiges Mineral und übersandte es mir mit dem Ersuchen um Auskunft über seine Natur. Es stellte sich heraus, dass eine neue Mineralart vorliegt. Ich schlage vor, sie zu Ehren des Entdeckers Koenenit zu nennen.

Weiteres Untersuchungsmaterial verdanke ich dem Grubenvorstand von Justus I, Herrn A. Sauer in Köln, und dem Direktor des erwähnten Bergwerkes, Herrn Saeger, sowie Herrn Dr. Precht in Neu-Stassfurt.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Der Koenenit wurde bislang nur in Klüften des Salzthones der genannten Zechstein-Salzlagerstätte gefunden. Zum Theil tritt er in Gemeinschaft mit klarem bezw. weisslichem Steinsalz auf, zum Theil liegt er in Stücken vor, die aus violettem Anhydrit, klarem Steinsalz und rothem, stellenweise faserigem Carnallit bestehen. Gelegentlich bildet der Koenenit Schnüre im Carnallit. Erwähnt sei bei dieser Gelegenheit auch das Vorkommen sehr kleiner, funkelnder, flächenreicher Eisenkieskryställchen, die sich auf der schwärzlichen Masse des Salzthons gut abheben.

Das neue Mineral besitzt eine Farbe ähnlich der rother Carnallite, und wie diese verdankt es dies schöne Aussehen zahlreichen, sehr kleinen Einschlüssen von durchscheinenden Eisenglanzschüppchen. Im Uebrigen ist der Koenenit mit Carnallit durchaus nicht verwechselbar, denn es zeichnet ihn, im Gegensatz zu letzterem, nicht spaltbaren, vielmehr mit quarzartigem Bruche erscheinenden Mineral, eine vollkommene, glimmerartige Spaltbarkeit aus. Beim Kochen zerfällt das Mineral wegen seiner ausgezeichneten Theilbarkeit in zahllose, glänzende Blättchen.

In den Krusten, als welche der Koenenit oft erscheint, lagern die Krystalle vielfach so zusammen, dass die Spaltflächen ungefähr senkrecht zur Krustenoberfläche, im Uebrigen aber verschieden gerichtet verlaufen. Beim Zerbrechen der Lagen erscheinen dann reichlich die schön sattroth glänzenden, bis 1 cm im Durchmesser haltenden Spaltebenen.

Bei der Herstellung von Spaltpräparaten fällt die ganz ausserordentlich grosse Milde der Krystalle auf. Die Blättchen sind sehr leicht biegsam, sodass sie sich wie weiches Leder zerknüllen und bei vorsichtiger Behandlung auch wieder ausglätten lassen. Schwache Ueberzüge von Koenenit lassen sich an dieser sehr grossen Weichheit, wie sie beim Ueberfahren des Materials mit dem Fingernagel oder mit einem Messer auffällig heraustritt, leicht erkennen.

Krystallformen sind am vorliegenden Koenenit nur angedeutet. Sie weisen auf hexagonal-rhomboedrisches System hin.

Die Oberfläche der zu Krusten vereinigten Krystalle ist uneben rauh. Hier und da heben sich im Allgemeinen tonnenförmig gestaltete Theile mit stumpfen Kanten heraus.

Verhältnissmässig am besten gaben über die Formverhältnisse in Steinsalz eingewachsene, etwa 1 cm lange, schlank spindelförmige Krystalle Aufschluss, die auf Spaltflächen ebene Winkel von abwechselnd 152° und 88° erkennen liessen. Es entspricht das Skalenoederflächen, die auf den Nebenaxen die Längen $4\,a : a : \frac{4}{3}\,a$ abschneiden. Diese Schnittlinien verlangen nämlich Winkel von 152° 12′ und 87° 48′, welche Zahlen somit mit den gemessenen Werthen gut übereinstimmen. Das betreffende Skalenoeder hat eine schlanke Form. Zur Abmessung der Axe c genügte die Ausbildung der mir vorliegenden Individuen nicht. Einige Spaltflächen wiesen regelmäsig dreiseitige Umgrenzung auf, entsprechend dem Einschnitt

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

eines Rhomboeders, das im Uebrigen gelegentlich auch als sehr steile Form an den erwähnten Krystallkrusten angedeutet gefunden wurde.

Aetzfiguren wurden von mir bei Benutzung von H Cl auf den Spaltflächen des Koenenit nicht beobachtet. Auch Schlagfigurversuche ergaben kein sicheres Ergebniss.

Als specifisches Gewicht des Koenenit ermittelte ich mit Kaliumquecksilberjodid-Lösung die Zahl 1,98.

Die optische Untersuchung wurde durch die vortreffliche Spaltbarkeit des Minerals sehr erleichtert. Ihre Ergebnisse stehen im Einklang mit der obigen Annahme einer hexagonal-rhomboedrischen Natur des Minerals.

Im convergenten, polarisirten Lichte des umgewandelten Mikroskops erkennt man auf den Spaltblättchen die auch bei recht dünnen Präparaten scharfe Interferenzfigur optisch einaxiger Krystalle auf der Basis. Nur bei sehr zarten Blättchen verschwinden die Ringe, welche das schwarze Kreuz durchschneiden. Ist somit die in Rede stehende optische Erscheinung etwa der von Biotiten vergleichbar, so tritt beim Einschieben des Gypsblättchens vom Roth 1. Ordnung alsbald der Gegensatz zu diesem Mineral durch die Beobachtung positiver Doppelbrechung heraus.

Die chemische Untersuchung des neuen Minerals vertraute ich meinem Assistenten Herrn Dr. Yngve Buchholz an. Weiterhin bin ich ganz besonders Herrn Dr. Precht in Neu-Stassfurt zu Dank verpflichtet, weil der Genannte, der gleichfalls das Mineral von Justus I erhalten hatte, in seinem Laboratorium durch Herrn Dr. Sundmacher Analysen von Koenenit ausführen liess und mir letztere für diese Veröffentlichung zur Verfügung stellte.

Das Zusammenvorkommen des Koenenit mit Steinsalz, das ihn durchwächst, und mit Carnallit, sowie sein eigenartiger chemischer Charakter machten die Erforschung seiner chemischen Natur zu einer ziemlich schwierigen Arbeit. Indess konnte nach einiger Zeit erfreuliche Uebereinstimmung der Ergebnisse bei den Untersuchungen der Herrn Dr. Sundmacher und Dr. Buchholz festgestellt werden bis auf die Höhe des Wassergehaltes. Wie z. B. bei Zeolithen und auch sonst im Mineralreich führen die verschiedenen Bestimmungen bezüglich dieses Gehaltes zu etwas verschiedenen Resultaten. Da es sich aber nur um ein wenig mehr oder weniger an H_2O in einer wasserreichen Substanz handelt, so ist dieser Unterschied in den Zahlen der beiden Analytiker nicht von erster Wichtigkeit und für die allgemeine stoffliche Natur des chemisch recht interessanten Körpers nicht von Belang.

Stets wurden bei den chemischen Untersuchungen Chloralkalien gefunden, die zum grössten Theil aus Chlornatrium bestanden, das auf beigemengtes Steinsalz zurückzuführen ist. Es war auch durch sorgfältiges Auslesen vom Koenenit nicht vollständig zu trennen. Die Menge solchen beigemengten Chlornatriums schwankte

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

natürlich. Es wurden von 15,94 bis 33,76 % gefunden. Ausserdem trat als schwer mechanisch abzutrennende Verunreinigung etwas Carnallit auf, auf dessen Gegenwart die Erfahrung hinwies, dass ein wenig Chlormagnesium des Analysenmaterials in Alkohol sich löslich zeigte, wie es für das genannte Salz charakteristisch ist. Sein Chlormagnesium ist durch Alkohol leicht ausziehbar, eine Eigenart, die zur Bestimmung von Carnallit neben Kainit benutzt wird[1]. Das dem Koenenit zugehörige $MgCl_2$ ist in Alkohol unlöslich.

Nach diesen Ueberlegungen war es Herrn Dr. Precht möglich, das Analysenergebniss des Herrn Dr. Sundmacher folgendermassen zu deuten.

Es scheiden aus als Beimengungen 15,94 % Chloralkalien und 0,35 % Unlösliches, ferner als in Alkohol löslich 1,87 % $MgCl_2$ und 2,13 % H_2O. Der Rest von 28,60 % $MgCl_2$, 16,91 % MgO; 14,25 % Al_2O_3; 20,36 % H_2O giebt auf 100 berechnet die Zahlen unter I, während die Formel

$$Al_2O_3 \,.\, 3\,MgO \,.\, 2\,MgCl_2 \,.\, 8\,H_2O$$

die Zahlen unter II erfordert.

	I (Gefunden)	II (Berechnet)
Al_2O_3	17,79 %	18,34 %
MgO	21,10	21,58
$MgCl_2$	35,70	34,18
H_2O	25,41	25,90

In Anbetracht der schwierigen Verhältnisse darf der Vergleich der gefundenen und der berechneten Werthe befriedigen.

Die Analyse des Herrn Dr. Yngve Buchholz ergab, auf an Chloralkalien und an Unlöslichem[2] freie Substanz umgerechnet, die im Folgenden unter I vermerkten Zahlen, während die Formel

$$Al_2O_3 \,.\, 3\,MgO \,.\, 2\,MgCl_2 \,.\, 6\,H_2O$$

die unter II gestellten verlangt.

	I (Gefunden)	II (Berechnet)
Al_2O_3	18,25 %	19,58 %
MgO	23,44	23,20
$MgCl_2$	36,85	36,50
H_2O	21,46	20,72

Zum Ueberblick sei nunmehr zusammengestellt was die Formeln $Al_2O_3 \,.\, 3\,MgO \,.\, 2\,MgCl_2 \,.\, 8\,H_2O$ und $Al_2O_3 \,.\, 3\,MgO \,.\, 2\,MgCl_2 \,.\, 6\,H_2O$ erfordern und was die Analysen der Herren Dr. Sundmacher und Dr. Buchholz ergeben haben.

Somit erscheint es nach beiden Analysen zweifellos, dass im Koenenit das erste in der Natur aufgefundene Alu-

---

[1] Precht, Fresenius Zeitschr. f. analytische Chemie, Bd. 18, S. 438, 1879.

[2] An Chloralkalien waren beigemengt 18,48 %. Das Unlösliche betrug 0,245 %.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

	I Berechnet auf $Al_2O_3 . 3 MgO . 2 MgCl_2 . 8 H_2O$	II Berechnet auf $Al_2O_3 . 3 MgO . 2 MgCl_2 . 6 H_2O$	III Analyse von Dr. SUNDMACHER	IV Analyse von Dr. BUCHHOLZ
Al_2O_3	18,34 %	19,58 %	17,79 %	18,25 %
MgO	21,58	23,20	21,10	23,44
$MgCl_2$	34,18	36,50	35,70	36,85
H_2O	25,90	20,72	25,41	21,46

minium-Magnesiumoxychlorid vorliegt. Der Stamm $Al_2O_3 . 3 MgO . 2 MgCl_2$ ist mit 8 oder 6 H_2O verbunden.

Der Koenenit wird durch Wasser zerlegt. Nach viel- z. B. 80-stündigem Kochen mit destillirtem Wasser erhält man ein Cl-freies Präparat. Das Mineral zerfällt hierbei nicht etwa zu Pulver, bewahrt vielmehr seine Blättchenform. Die qualitative Analyse des bei ca. 60° getrockneten Rückstandes ergiebt Al_2O_3, MgO, H_2O und falls Lösung mit Rückstand einige Tage gestanden haben auch CO_2, zum Zeichen dass sich unter dem Einfluss der Kohlensäure des Wassers bezw. der Luft $MgCO_3$ gebildet hat, das nunmehr den abfiltrirten Rückstand beim Behandeln mit HCl aufbrausen lässt.

Auch in optischer Hinsicht kann man eine Umänderung des Koenenit beim Liegen in Wasser feststellen. Blättchen, die etwa 14 Tage in destillirtem, kalten Wasser gelagert hatten, erwiesen sich auf der Basis zwar noch optisch einaxig aber negativ und schwächer als vorher doppelbrechend.

Andere Versuche wurden von Herrn Dr. BUCHHOLZ angestellt, um das Ergebniss einer langtägigen Behandlung des Koenenit mit concentrirter Salmiaklösung kennen zu lernen. Es sollte hierbei die oben erwähnte Ausscheidung von $MgCO_3$ vermieden werden.

Nach etwa 100-stündigem Kochen bestand der Rückstand aus $Al_2O_3 . 2 H_2O$. Während der Operation war somit aus dem Koenenit sämmtliches MgO und $MgCl_2$ in Lösung gegangen und ein Körper von der chemischen Natur mancher Beauxite entstanden. Eine von Herrn Dr. BUCHHOLZ ausgeführte Analyse ergab ausser Al_2O_3 an H_2O 25,60 %; für $Al_2O_3 . 2 H_2O$ berechnen sich 25,99 % H_2O.

Es ist sehr beachtenswerth, dass bei der erwähnten, in das chemische Wesen der Substanz tief einschneidenden Operation die Blättchen nicht zu Pulver zerfallen, vielmehr förmliche künstliche Pseudomorphosen von $Al_2O_3 . 2 H_2O$ nach Koenenit ($Al_2O_3 . 3 MgO . 2 MgCl_2 . 8$ [bezw. 6] H_2O) erzielt werden. Der Zusammenhalt des entstandenen Körpers erscheint durchaus nicht gefährdet. Die entstandenen $Al_2O_3 . 2 H_2O$-Blättchen verhalten sich in der

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Hinsicht wie der Koenenit vor dem Kochen, sodass also das Herauslösen von 3 MgO . 2 $MgCl_2$ und die Entfernung von 6 bezw. 4 H_2O aus dem Krystallgebäude durchaus keinen förmlichen Einsturz veranlasste. Die entstandenen Al_2O_3 . 2 H_2O- Blättchen lassen sich optisch leicht untersuchen. Wenn zwar die Koenenitkrystalle durch die Bewegung beim Kochen in feine Schuppen nach der Basis zerfallen, so kann man doch im convergenten, polarisirten Lichte des umgewandelten Mikroskops auf ihnen noch sehr deutlich das Interferenzkreuz optisch einaxiger Krystalle erkennen. Im Gegensatz zum unberührten Koenenit erweist sich die Doppelbrechung auf diesem Metakoenenit als negativ.

Man kann den chemischen Abbau des Koenenit noch weiter dadurch treiben, dass man die durch Kochen des Minerals in Salmiaklösung erhaltenen Blättchen von Al_2O_3 . 2 H_2O glüht. Sie wandeln sich dann in Al_2O_3 um, sodass nun eine neue Pseudomorphose nämlich einer sehr einfachen Substanz, von Thonerde, nach dem chemisch complicirten Koenenit vorliegt. Eine Analyse des Rückstandes durch Herrn Dr. Buchholz ergab 99,90% Al_2O_3. Auch jetzt erkennt man noch auf den Blättchen, die man am besten in Oel aufklärt, die Interferenzerscheinung optisch einaxiger Körper auf der Basis und zwar von negativem Charakter. Wegen der grossen Dünne der Blättchen erschien das schwarze Kreuz ohne Ringe.

In eigenartigem Gegensatz zu der grossen Zähigkeit, mit der die äussere Form der Krystalle bei der weitgehenden chemischen Umwandlung durch Wasser bezw. Salmiaklösung erhalten bleibt, steht die schnelle Gestaltszerstörung der Koenenitsubstanz beim Erhitzen.

Bringt man ein schmal und lang zugeschnittenes Koenenitblättchen, indem man es mit einer Pincette am einen Ende fasst, in die Nähe einer Flamme, so blättert es sich alsbald fächerartig auf, ähnlich etwa wie sich ein Maikäferfühler entfaltet. Dabei verliert die Substanz ihre rothe Farbe, sie wird weiss. Unter dem Mikroskop erkennt man, dass die Ursache hierfür nicht etwa allein in der Entstehung zahlreicher Hohlräume zu suchen ist, die in bekannter Art eine weisse Farbe der nun porösen Substanz veranlassen, wie es z. B. im Gegensatz zum kompakten, klaren Glase Glaspulver zeigt. Vielmehr sind auch die rothfärbenden Eisenglanzschüppchen nach dem Erhitzen verschwunden. Dies Verflüchtigen des Eisenoxyds wird im Hinblick auf den $MgCl_2$ und den H_2O-gehalt des Koenenit verständlich. Es entsteht wohl beim Erhitzen durch Wechselwirkung zwischen $MgCl_2$ und H_2O Salzsäure, die den zarten Eisenglimmer zerstört. Die lange mit destillirtem Wasser oder Salmiaklösung behandelten Blättchen ertragen das Erhitzen ohne Formzerstörung und ohne die Eisenglanzschüppchen zu verlieren, welch' letztere Erscheinung sich aus dem nunmehrigen Freisein der Substanz an Chlor und damit der Unmöglichkeit der Salzsäureentstehung erklärt.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/;www.zobodat.at

Nach Obigem erweist sich der Koenenit in mancher Hinsicht als ein recht interessantes Mineral. Es ist zu wünschen, dass auf sein etwaiges Vorkommen auch in anderen Salzlagerstätten besonders geachtet wird.

Arsensulfurit.

Von **F. Rinne** in Hannover.

Im August 1899 besuchte ich den unfern Garut in Java gelegenen Vulkan Papandajan, dessen Krater bei seiner sehr bequemen Zugängigkeit das Studium ausklingender vulkanischer Thätigkeit ganz besonders erleichterte. Mühe- und gefahrlos liessen sich dort Beobachtungen machen über bedeutende Exhalationen von Wasserdampf und schwefliger Säure, über ihre bleichende Wirkung auf die Andesite, über die Ablagerung reichlicher Schwefelmassen, das Emporquellen von Thermalwassern, die vereinigt als heisser Bach der breiten Kraterscharte entströmten, u. a. mehr.

Bei der Durchsicht der von mir gesammelten Proben fielen mir kürzlich wieder eigenartige Krusten über dunklen, rauhen Andesiten auf. Es sind braunrothe, meist sehr dünne, ja oft nur papierstarke Ueberzüge mit glatter, z. Th. spiegelnder Oberfläche. Gelegentlich beobachtet man bei ihnen kleinblasig schaumige Struktur. Es kommt auch vor, dass die Ueberzüge feine, runde Oeffnungen aufweisen, mit welchen entweichende Gase die Hülle durchbrachen.

Die in Rede stehende Substanz ist spröde bei einer Härte von etwa 2,5 der Mohs'schen Skala. In Schwefelkohlenstoff löst sie sich nicht. Vor dem Löthrohr verbrennt sie mit dem charakteristischen Geruch nach SO_2. Ausserdem tritt der Arsengeruch auf.

Ich veranlasste meinen Assistenten, Herrn Dr. Yngve Buchholz zu einer quantitativen chemischen Untersuchung des Materials. Da sich die Krusten nicht in genügender Menge rein gewinnen liessen, wurden einige überkrustete Gesteinsstückchen gepulvert und mit Lunge'scher Flüssigkeit (1 Vol. conc. Salzsäure und 3 Vol. conc. Salpetersäure) erst in der Kälte und dann auf dem Wasserbade behandelt. Das Krustenmaterial ging hierbei in Lösung. Abzüglich 12,04 % Schwefel, der aus dem Gesteinspulver durch CS_2 ausziehbar war, also nicht der in diesem Mittel unlöslichen Ueberzugssubstanz angehörte, fand sich

10,83 % S und 4,47 % As, entsprechend (auf 100 berechnet)
70,78 % S und 29,22 % As.

Es liegt somit in den Krusten ein an As ziemlich reicher Schwefel vor[1].

[1] Im Falle im Gesteinspulver noch für sich bestehender, in CS_2 unlöslicher Schwefel vorhanden war, würde sich der Gehalt an Arsen, das mit Schwefel molekular gemischt ist, procentmässig sogar noch erhöhen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1902

Band/Volume: 1902

Autor(en)/Author(s): Rinne Friedrich

Artikel/Article: Koenenit. 493-499