

Letovicit, ein neues Mineral und seine Begleiter.

Von

J. Sekanina in Brno (Č. S. R.).

(Mit 3 Textfiguren.)

Nach der Auffindung des Rosickýites¹⁾ interessierte mich die Frage, in welchen Modifikationen der Schwefel in Mähren vorkommt. Um diese Tatsache zu entscheiden, habe ich eine größere Anzahl von mährischen Schwefelstufen aus der mineralogisch-geologischen Abteilung des mähr. Landesmuseums in Brno untersucht. Herrn Kustos Dr. Zd. Jaroš, sowie Herrn Direktor Dr. B. Kučera und Dr. E. Burkart, deren Material ich benutzt habe, gilt mein herzlichster Dank. Auch meinem Lehrer Universitätsprofessor Dr. V. Rosický, in dessen Institut diese Arbeit durchgeführt wurde, danke ich vielmal für die Überlassung der Meßapparate und gleichfalls für seine vielen wertvollen Ratschläge.

Diese Abhandlung enthält nur die wichtigsten Ergebnisse von allgemeinem Interesse. Dies ist besonders die Entdeckung der natürlichen Verbindung $H(NH_4)_3(SO_4)_2$. Ich habe dieses neue Mineral nach seinem Fundorte Letovice in Mähren Letovicit genannt. Ebenso wie der weiter unten erwähnte Schwefel ist es ein Produkt des Haldenbrandes.

Fast alle Schwefelvorkommen in Mähren (ČSR.), die aber größtenteils gar keine praktische Bedeutung haben, muß man als Produkt der Schwefelkieszersetzung ansehen. Dabei kann man zwei Haupttypen unterscheiden:

1. Zastávkatypus, dessen Schwefel auf brennenden Kohlenhalden und Flözen als rezentes Sublimat entsteht,
2. Lhotatypus, bei welchem die Umwandlungsprozesse bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden.

Den Schwefel des ersten Typus findet man auch jetzt noch auf den Halden des Rosic-Oslavaner Steinkohlenreviers. Daneben war er früher auf den jetzt verlassenen Kohlengruben in der Umgebung von Letovice und Boskovice sehr häufig. Die betreffenden Schichten gehören zum Cenoman. Die dortige Kreidekohle, von ganz geringer Qualität, war stellenweise so reich an Schwefelkies (Pyrit und Markasit), daß z. B. bei Obora und Valchov seinerzeit eine Alaunerzeugung im Betriebe war. Diese Kohle hatte eine große Neigung zur Selbstentzündung, und in diesem Falle bildeten sich an den Haldenoberflächen Überzüge und

1) J. Sekanina, Rosickýit, die natürliche γ -Schwefelmodifikation. Z. Krist. 80, 174. 1931.

Krusten von Schwefel. Solche ähnliche Verhältnisse bestanden auch auf der Lokalität „Písečná“, eine $\frac{1}{2}$ Stunde östlich von Letovice¹⁾, wo zum letztenmal im Jahre 1919 Kohle abgebaut wurde. Von dieser Lokalität stammt das im Folgenden beschriebene Material.

Die Stufen bestehen aus schieferiger Kohle und Kohlenletten, zerfallen leicht und sind von Schwefelanflügen bedeckt. Der Schwefel bildet kugelige, moos- und knospenförmige, auch stalaktitische Aggregate. Diese bestehen aus sehr feinen Kriställchen der α -Modifikation. Mehrere Kriställchen sind gewöhnlich parallel verwachsen und können zusammen goniometrisch untersucht werden. Ich habe bei ihnen folgende Formen festgestellt: {001}, {011}, {111}, {113}.

Daneben kommen stengelige oder nadelige Kriställchen vor, welche trübe und zerbrechlich sind. Die goniometrische Untersuchung ist durch die schlechte Qualität der Flächen sehr erschwert. Auf einem Säulchen wurden Flächen gemessen, deren Position den Formen {110} und {011} des β -Schwefels entspricht. Die Oberfläche dieser Kriställchen ist korrodiert und oft von aufgewachsenen Individuen der α -Modifikation bedeckt. Unter dem Mikroskop sind sie deshalb wenig durchsichtig. Einige der etwas abgeplatteten Kriställchen löschen einheitlich oder undulös aus. Die Auslöschungswinkel gegenüber der Längsrichtung sind sehr verschieden; ich habe 5—42° beobachtet. Es gibt auch Kristalle, die in mehrere unabhängig voneinander auslöschende Partien zerfallen. Der diese Säulchen bildende Schwefel wurde stets als α -Schwefel bestimmt. Diese Beobachtungen zeugen davon, daß es sich um Para- und Perimorphosen von α -Schwefel nach β -Schwefel handelt.

Viel interessanter sind die Schwefelparamorphosen, die ich auch auf anderen mährischen Lokalitäten des ersten Typus gefunden habe. Sie bestehen heute insgesamt aus rhombischem α -Schwefel. Es sind tetragonale Täfelchen etwa 1 mm groß, gewöhnlich sehr dünn, besonders am Rande (s. Fig. 4). Diese sitzen am Ende der stalaktitischen oder knospenförmigen Aggregate des α -Schwefels auf. Ihre rechtwinkligen Ecken, unter dem Mikroskop gemessen, sind oft von kürzeren Seiten abgestumpft, die mit den Seiten des ursprünglichen Tetragons einen Winkel von 45° bilden. Eine Fläche der Täfelchen ist eben und glatt, die Gegenfläche ist dagegen meistens gegen ihre Mitte zu terrassenartig erhöht und weist rippenförmige Streifung auf, die mit den Seiten des Viereckes parallel läuft. Diese Kristallseite gibt im Reflexgoniometer sehr undeutliche Reflexbilder in Form von vier senkrecht zur seitlichen

1) Diese Lokalität ist von dem Fundorte des Rosickýt verschieden.

Begrenzung sich erstreckenden Lichtstreifen. Ein Täfelchen, dessen Form Fig. 2 zeigt, hat in seinen Randpartien einstellbare Signale gegeben.

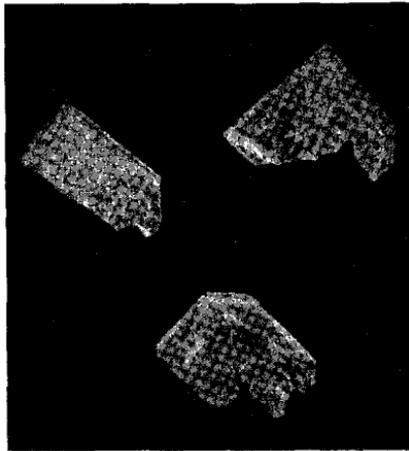


Fig. 1. Paramorphosen nach β -Schwefel von Letovice (etwa 200fach).

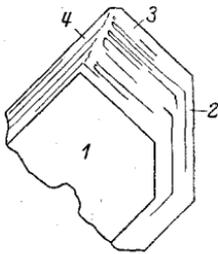


Fig. 2.

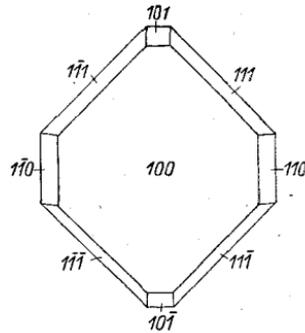


Fig. 3.

Fig. 2. Paramorphose nach β -Schwefel von Letovice. (Nach vorn ist der gestreifte Kristall von einer glatten Fläche begrenzt.)

Fig. 3. Ein schematischer Kristall des β -Schwefels, dessen Form den Paramorphosen von Letovice entspricht.

Es wurde die gut reflektierende Tafelfläche 1 im Pol des Goniometers justiert und gemessen:

| Fläche: | φ' | ρ' | |
|---------|-----------------|----------------|---|
| 1. | $0^\circ -'$ | $0^\circ -'$ | Signal der Fläche 3 war sehr undeutlich. |
| 2. | $0^\circ 03'$ | $45^\circ 33'$ | |
| 3. | $45^\circ -'$ | $51^\circ 51'$ | |
| 4. | $134^\circ 56'$ | $51^\circ 45'$ | |

Diese Winkel nähern sich genügend denen, welche für β -Schwefel gefunden wurden. Nach W. Muthmann¹⁾ beträgt $\{100\}:\{110\} = 44^\circ 44'$, $\{100\}:\{111\} = 51^\circ 52'$. Auch die tetragonale Form unserer Pseudomorphosen entspricht dem Achsenverhältnisse des β -Schwefels ($a:b:c = 0,99575:1:0,99983$), wenn wir sie als Täfelchen nach $\{100\}$ betrachten. Die Täfelchen sind dann von den Kombinationskanten $\{100\}:\{011\}$, $\{100\}:\{001\}$, $\{100\}:\{010\}$ begrenzt (siehe auch Fig. 3, welche eine, unseren Pseudomorphosen entsprechende Kristallform des β -Schwefels veranschaulicht). Ganz ähnliche nach $\{100\}$ tafelige Formen hat auch U. Panichi²⁾ aus dem Krater Vulcano beschrieben und photographiert. Man kann also die mährischen pseudotetragonalen tafeligen Schwefelkristalle als Paramorphosen von α -Schwefel nach der ursprünglichen β -Modifikation ansehen.

Ihre paramorphe Beschaffenheit ist besonders im Mikroskop zwischen gekreuzten Nikols sichtbar. Obwohl einige Täfelchen scheinbar einheitlich auslöschen, besitzen sie, näher betrachtet, eine undulöse Auslöschung. Die optische Orientierung ist bei einzelnen Kriställchen ganz verschieden; jedes Kristallindividuum löscht in einer anderen Position aus. Öfters zerfällt der Kristall in mehrere, abweichend und selbständig auslöschende Partien, ganz so, wie ich es bei der Umwandlung des γ -Schwefels beschrieben habe³⁾. Einige Täfelchen sind von einer Menge von kleinen α -Schwefelkriställchen umwachsen, so daß hier auch eine Perimorphose stattfindet. Auch hypoparallele Verwachsung mehrerer Täfelchen kann man beobachten. Da die untersuchten Stufen viele Jahre alt sind, hat sich aller β -Schwefel schon in die stabile α -Modifikation umgesetzt. Ich hoffe aber, daß es auf anderen Lokalitäten gelingen wird noch frische, nicht umgewandelte Exemplare zu finden und die obigen Beobachtungen noch zu ergänzen. Man könnte diese Pseudomorphosen als Paramorphosen nach einer in der Natur noch unbekanntem, evtl. tetragonalen Schwefelmodifikation erklären. Diese Auslegung ist aber wenig wahrscheinlich.

Auf einer dieser Stufen habe ich ein Gipskriställchen gefunden, das in der vertikalen Zone die Formen $\{010\}$, $\{110\}$, $\{350\}$, $\{120\}$, $\{130\}$ aufwies.

In Gesellschaft mit den oben beschriebenen Schwefelkristallen habe ich auf derselben Stufe kleine Mengen eines farblosen, etwas trüben

1) W. Muthmann, Untersuchungen über den Schwefel und das Selen. Z. Krist. 17, 336. 1890.

2) U. Panichi, Sullo zolfo di Vulcano (Isole Eolie). Atti Accad. Gioenia Sci. natur. Catania. 5. 1912.

3) l. c. S. 185.

Minerals gefunden, welches ich nach der Paragenesis zuerst für Salmiak, nach einer qualitativen Prüfung für Mascagnin hielt. Die optische Untersuchung aber zeigte, daß es mit dem künstlichen $H(NH_4)_3(SO_4)_2$ identisch ist, und daß es sich daher um ein neues Mineral handelt. Nach seinem Fundorte habe ich es Letovicit benannt.

Letovicit bildet nach {001} tafelige, etwa 1 mm große Kriställchen, leider ohne seitliche Begrenzung, mit korrodierter Oberfläche, welche teils unregelmäßig miteinander verwachsen sind. Auch gibt es körnige Aggregate. Teils bildet er die Unterlage des Schwefels, ist also in diesem Falle älter, andernfalls umschließt er auch die Schwefelkörner und ist daher jünger. Wahrscheinlich erfolgte hier eine gleichzeitige Ausscheidung beider Stoffe.

Das Mineral ist farblos oder etwas trübe, infolge mancher Einschlüsse, welche auch die Dichte vermindern. Mittels der Suspensionsmethode (Azetylentetrabromid + Benzol) habe ich $D = 1,81$ bestimmt (bei der künstlichen Verbindung gibt B. Goßner¹⁾ 1,831 an). Der Bruch ist uneben, Spaltbarkeit nach {001} gering.

Doppelbrechung in der Ebene {001} niedrig. Optischer Charakter negativ; schief zu dieser Fläche tritt als erste Mittellinie der Brechungsindex α aus. Die Neigung der Achsenebene (welche senkrecht zu {010} steht) und der Achsenwinkel sind dieselben wie bei der künstlichen Verbindung. Die Brechungsexponenten konnte ich nur mittels der Immersionsmethode bestimmen und fand für Letovicit $\alpha = 1,501$, $\gamma = 1,526$. Für künstliches $H(NH_4)_3(SO_4)_2$ habe ich $\alpha = 1,499$, $\gamma = 1,526$ gefunden. Die Platten und Körnchen des Letovicit zwischen gekreuzten Nikols betrachtet, erschienen stets als Aggregat mehrerer Individuen mit verschiedener optischer Orientierung. Manche Bruchstücke zeigen Zwillinglamellierung. Die Lamellen haben nur eine Richtung, durchschneiden sich nicht, stellenweise keilen sie aus, wie es z. B. bei den Plagioklasen der Fall ist. Ob es sich um mimetische Zwillinglamellierung handelt, die B. Goßner am künstlichen $H(NH_4)_3(SO_4)_2$ beschrieben hat, konnte ich nicht entscheiden.

Im Wasser ist Letovicit leicht löslich. Beim Glühen verflüchtigt er sich leicht und vollständig. Es bleibt nur ein kaum sichtbarer dunkler Rückstand, der wahrscheinlich von den Beimengungen herrührt.

Die Mikroreaktionen auf Schwefelsäure und Ammonium sind sehr stark positiv. Andere Elemente, wie *K*, *Na*, *Mg*, *Fe*, *Al* habe ich trotz wiederholten Prüfungen nicht gefunden.

1) B. Goßner, Untersuchung polymorpher Körper. Z. Krist. 38, 159. 1904.

Da die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Letovicites mit denen des künstlichen $H(NH_4)_3(SO_4)_2$ übereinstimmen, ist die Identität beider Stoffe unzweifelhaft. Die geringe Materialmenge gestattet vorläufig keine quantitative Analyse dieses Mineralen.

Was seine Genesis betrifft, war sie wohl eine ähnliche wie bei der nachfolgend beschriebenen künstlichen Darstellung. Es bildete sich beim Haldenbrand wahrscheinlich zuerst normales Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$, also Mascagnin. Durch die Einwirkung von H_2SO_4 bei hoher Temperatur ist dieses normale Salz in das saure Triammoniumdisulfat übergegangen. Dieses sublimierte dann und kristallisierte als Letovicit aus.

Zwecks Vergleichung des Letovicites mit dem künstlichen Salz wurde im chemischen Laboratorium unseres Institutes die künstliche Verbindung $H(NH_4)_3(SO_4)_2$ dargestellt. Herrn Assistent Dr. Jar. Kokta danke ich für die Mithilfe.

B. Goßner (l. c.) schreibt, daß „nach Mitscherlich (Pogg. An. 39, 195. 1836) das Salz beim Erkalten einer heißgesättigten wässrigen Lösung von $SO_4(NH_4)_2$ entsteht, welche 1 Mol. $SO_4(NH_4)_2$ und 1 Mol. SO_4H_2 enthält“. Tatsächlich aber enthält diese Abhandlung Mitscherlichs keine solche Angabe. Wenn wir das angegebene Molekularverhältnis 1 H_2SO_4 : 1 $(NH_4)_2SO_4$ verwendeten, erhielten wir aus der Lösung stets nur $H NH_4 SO_4$. Triammoniumsulfat wurde folgendermaßen erhalten: Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ wurde mit konzentrierter H_2SO_4 im Molekularverhältnis 3 : 1 gemischt. Diese Mischung wurde erwärmt, bis sie (bei etwa 200° C) in eine klare Flüssigkeit übergang. Beim Erkalten entstand eine feine kristallinische kompakte Masse, welche in einer kleinen Menge heißen destillierten Wassers gelöst wurde. Beim allmählichen Auskühlen dieser Lösung scheiden sich die pseudohexagonalen Täfelchen des Triammoniumdisulfats aus.

Brno, Mai 1932, Mineralogisches und Petrographisches Institut der Masaryk-Universität.

Eingegangen den 23. Mai 1932.