

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Ueber die Isomorphieverhältnisse und die Konstitution der Markasit-Arsenkies-Glaukodot-Gruppe.

Von **A. Beutell** in Breslau.

Mit 2 Textfiguren.

1. Arsenkies, Markasit und Löllingit.

Der Arsenkies hat wegen seiner zahlreichen, überall verbreiteten Varietäten, sowie wegen seiner relativ einfachen Zusammensetzung das Interesse der Mineralogen in hohem Maße auf sich gelenkt, zumal da man glaubte, in ihm ein ausgezeichnetes Material für das Studium der Isomorphie zu besitzen. Auf diese Weise sind eine Reihe umfangreicher, sehr sorgfältiger Arbeiten entstanden, die sämtlich das Ziel verfolgen, einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung aufzufinden. Leider hat sich die Materie als äußerst spröde erwiesen, sodaß der positive Erfolg, verglichen mit den sehr mühevollen Untersuchungen, ein recht geringer war.

Sehr auffallend ist der Umstand, daß sich die Ergebnisse der einzelnen Forscher in direktem Widerspruch befinden. So kommt z. B. ARZRUINI (Zeitschr. f. Krist. etc. 1878. 2. p. 430. 1883. 7. p. 337) zu dem Schlusse, daß sich die Arsenkiese nicht durch die Formel $S_2Fe + nAs_2Fe$ ausdrücken lassen, wie man allgemein angenommen hatte. Während WEIBULL (Zeitschr. f. Krist. etc. 1892. 20. p. 1) und SCHERER (ebenda 1893. 21. p. 283) diese Formel durchaus bestätigt finden, tritt RAMELSBERG in seinem Handbuch für die Formel $RS_2 + xR_mAs_n$ ein. Es ist daher nicht zu verwundern, wenn die Lehrbücher der Mineralogie noch bis zum heutigen Tage die verschiedensten Ansichten über die empirische Zusammensetzung der Arsenkiese vertreten. Nicht weniger widersprechend sind die Meinungen über eine gesetzmäßige Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung der Arsenkiese. Auch die Frage, ob Markasit und Löllingit unter sich sowie mit dem Arsenkies isomorph sind, oder ob die Arsenkiese als isomorphe Mischungen von Markasit und Löllingit anzusehen seien, hat noch keine Erledigung gefunden.

Bei der großen Fülle von Beobachtungen kam von einer erneuten experimentellen Prüfung dieser interessanten Fragen kaum eine wesentliche Förderung erwartet werden. Die Ursache der

Mißerfolge darf nicht in den verdienstvollen Forschern gesucht werden, sondern sie findet ihre Erklärung in dem ungeeigneten Material, welches eine Menge ungeahnter Schwierigkeiten in sich birgt.

Da sich nunmehr die Gründe übersehen lassen, welche zu diesem Chaos von widersprechenden Ansichten geführt haben, erschien es aussichtsvoll, das gesamte Material einer kritischen Durcharbeitung zu unterziehen. Außerdem sind vom Verfasser eigene experimentelle Untersuchungen über die chemische Konstitution beigelegt worden, welche geeignet erscheinen, auch die Frage der Isomorphieverhältnisse zwischen den verschiedenen Gruppen einer endgültigen Lösung näher zu führen.

In erster Linie wird es sich darum handeln, die Widersprüche aufzuklären, welche über die empirische Zusammensetzung der Arsenkiese zwischen ARZRUNI, WEIBULL, SCHERER und RAMELSBERG zutage getreten sind. Hierfür ist es unerlässlich, die analytischen Methoden, welche den Untersuchungen zugrunde liegen, einer genauen Prüfung zu unterziehen.

Die erste umfangreichere Arbeit stammt von ARZRUNI, welcher dann fünf Jahre später den Gegenstand nochmals gemeinsam mit BAERWALD, in Angriff nahm (Zeitschr. f. Krist. etc. 1883. 7. p. 337). Das Resultat der chemischen Untersuchung faßt er in folgender Weise zusammen: „Die Zusammensetzung der Arsenkiese läßt die Auffassung, sie seien isomorphe Mischungen von den Verbindungen FeS_2 und FeAs_2 nicht zu.“ ARZRUNI hat von den drei Elementen des Arsenkieses nur den Schwefel und das Eisen direkt bestimmt, das Arsen hingegen aus der Differenz berechnet. Das Mißliche einer indirekten Bestimmung konnte einem so gewandten Analytiker wie ARZRUNI nicht entgehen; es müssen daher wichtige Gründe gewesen sein, die ihn zu diesem Entschluß gedrängt haben. Die quantitative Arsenfällung mit Schwefelwasserstoff ist eine sehr zeitraubende und lästige Operation. Man muß häufig vier- bis fünfmal während mehrerer Stunden Schwefelwasserstoff einleiten, ehe alles Arsen niedergeschlagen ist. Hat man einmal das Arsen quantitativ abgeschieden, so geht seine endgültige Fällung als $\text{AsO}_4\text{MgNH}_4$ ohne Schwierigkeit von statten. ARZRUNI hätte sicherlich von einer direkten Arsenbestimmung nicht Abstand genommen, wenn er dasselbe quantitativ aus der Eisenlösung ausgefällt hätte. Daß seine Analysen z. T. mit der Formel $\text{S}_2\text{Fe} + n\text{As}_2\text{Fe}$ nicht stimmen, kommt daher, daß sich beim Fällen des Eisenhydroxydes mit Ammoniak die letzten Spuren des noch in Lösung befindlichen Arsens als AsO_4Fe zusammen mit dem Eisen niederschlagen. Der Eisengehalt wird dann (falls noch As in Lösung ist) zu hoch, und der Arsengehalt zu niedrig gefunden. Hierdurch erklären sich die starken Abweichungen der Arsenkiesanalysen von Sala, Joachimsthal und Sangerberg. Die übrigen

VON ARZRUNI untersuchten Arsenkiese weisen eine befriedigende Übereinstimmung mit obiger Formel auf, wenn man beim Atomverhältnis Fe:As eine Abweichung um eine Einheit der ersten Dezimale als zulässig ansieht.

Die von ARZRUNI für die Schwefelbestimmung benutzte Methode ist einwandfrei, so daß seine Schwefelbestimmungen als richtig angesehen werden müssen.

Die folgende Tabelle ist der Arbeit ARZRUNI's entnommen. Um das Atomverhältnis von Eisen und Arsen übersehen zu können (welches nach der Formel 1:2 sein müßte), hat er das zum Schwefel gehörige Eisen als S_2Fe abgerechnet und dann das Atomverhältnis zwischen dem Rest des Eisens und dem Arsen festgestellt.

Tabelle 1.

	S_2Fe		Fe	As	Fe:As
	S	Fe			
Reichenstein	18,05	15,80	18,88	42,27	1:1,87
Sangerberg	18,29	16,00	19,05	46,66	1:1,83
Hohenstein I	19,58	17,14	17,71	45,56	1:1,92
Hohenstein II	19,76	17,29	13,35	45,62	1:1,97
„Plinian“	20,08	17,57	16,89	45,46	1:1,99
Sala	20,41	17,85	19,11	42,63	1:1,67
Joachimsthal	20,52	17,96	18,57	42,95	1:1,73
Freiberg	20,83	18,22	16,80	44,14	1:1,96
Binnenthal	22,47	19,66	15,25	42,61	1:2,09

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, stimmt genau die Analyse des BREITHAUPt'schen „Plinians“, welche von PLATTNER herrührt. Befriedigende Übereinstimmung mit dem Atomverhältnis Fe:As = 1:2 zeigen die Analysen der Arsenkiese von Reichenstein, Hohenstein I und II, „Plinian“, Freiberg und Binnenthal.

An dem Analysengang SCHERER's ist zu bemängeln, daß er die Schwefelsäure in der eisenhaltigen Lösung des Arsenkieses gefällt hat, ohne den erhaltenen Niederschlag hinterher noch mit CO_3Na_2 aufzuschließen. Das Plus, welches seine Schwefelbestimmungen gegen die ARZRUNI'schen und WEIBULL'schen aufweisen, dürfte in einem geringen Eisengehalt zu suchen sein.

Nachdem feststeht, daß die mit reinem Material ausgeführten Analysen mit Ausnahme der drei erwähnten von ARZRUNI mit der Formel $S_2Fe + nAs_2Fe$ in Einklang zu bringen sind, ist es von Interesse, auch die übrigen in der Literatur verzeichneten, sehr zahlreichen Analysen nach dieser Richtung zu untersuchen. Zu diesem Zwecke habe ich für sämtliche mir zugängliche Analysen

Tabelle 2.

	S	As	Fe	Summe	Inklusive	% S ₂ Fe	$\frac{0}{100} \frac{S}{As_2Fe}$	S : As : Fe
1. Assinghausen	23,59	39,37	36,37	99,42	0,09 Co	13,2	—	1,0 : 1,0 : 1,0
2. Elpe	22,39	38,71	36,80	98,06	0,16 Co	11,4	—	1,0 : 1,0 : 1,1
3. Wettin	21,70	38,23	35,97	99,17	3,27 Si O ₂ , Mg, Ca Spur	10,2	—	1,0 : 1,0 : 1,1
4. Deloto	22,23	41,90	35,52	99,99	0,34 Co	8,4	—	1,0 : 1,0 : 1,0
5. Binnenthal	22,47	[42,61]	34,92	100,00	—	7,8	—	1,0 : 1,0 : 1,0
6. N. Hoffnung Gottes	22,36	42,80	34,59	100,00	0,25 Zn	7,8	—	1,0 : 1,0 : 1,0
7. Sultjelma	21,86	42,18	35,31	100,50	1,15 Co	7,2	—	1,0 : 1,0 : 1,0
8. Rodna	21,82	42,04	35,72	99,74	0,16 Sb	7,2	—	1,0 : 1,0 : 1,0
9. Serbien	21,71	42,38	34,58	99,43	—	7,2	—	1,0 : 1,0 : 1,0
10. Küschacht	21,25	42,27	34,82	100,14	1,80 Unlös.	6,0	—	1,0 : 1,0 : 1,0
11. Jauernig	21,14	41,91	36,95	100,00	—	6,0	—	1,0 : 1,0 : 1,1
12. Felsöbanya	21,11	42,94	35,04	99,37	0,28 Sb	5,4	—	1,0 : 1,0 : 1,0
13. Freiberg	21,08	42,88	36,04	100,00	—	5,4	—	1,0 : 1,0 : 1,0
14. Queropulca	20,96	42,54	35,03	99,00	0,47 Co	4,8	—	1,0 : 1,0 : 1,0
15. Mitterberg	21,36	45,00	33,52	99,88	—	4,2	—	1,0 : 1,0 : 1,0
16. Příbram	21,27	43,99	34,74	100,00	—	4,2	—	1,0 : 1,0 : 1,0
17. Altenberg, Schl.	21,17	44,35	34,82	100,34	—	4,2	—	1,0 : 1,0 : 1,0
18. Macagão	21,07	43,74	35,19	100,00	—	4,2	—	1,0 : 1,0 : 1,0
19. Goldkronach	20,84	41,36	34,07	100,00	3,73 Sb	4,2	—	1,0 : 1,0 : 1,0
20. Schlading	21,06	45,23	34,18	100,76	0,29 Ni	3,6	—	1,0 : 1,0 : 1,0
21. Kindberg	21,00	45,00	32,70	99,70	0,70 Si O ₂ , 0,30 Al ₂ O ₃	3,6	—	1,0 : 1,0 : 1,0

22. Freiberg, Morgenst.	20,93	43,90	53,02	99,85	—	3,6	1,0:1,0:1,0
23. Freiberg	20,65	43,73	53,62	100,00	—	3,6	1,0:1,0:1,0
24. Auerbach	20,64	[43,55]	53,81	100,00	—	3,6	1,0:1,0:1,0
25. Zalathna	20,59	43,37	53,30	99,89	0,14 Sb, 0,07 Au, 0,42 Rückstand	3,2	1,0:1,0:1,0
26. Freiberg	20,13	43,42	54,94	98,49	—	3,2	1,0:1,0:1,0
27. Oravicza	20,60	43,85	55,59	100,04	Mn Spur	3,0	1,0:1,0:1,0
28. Joachimsthal	20,51	42,95	56,53	100,00	—	4,2	1,0:1,0:1,1
29. Sala	20,39	44,51	54,92	99,82	—	3,0	1,0:1,0:1,0
30. Schneeberg	20,05	43,45	54,94	99,67	0,23 Ni	3,0	1,0:1,0:1,0
31. Freiberg, Morgenst.	20,38	44,83	54,32	99,53	—	1,8	1,0:1,0:1,0
32. Himmelfahrt	20,27	45,00	54,94	99,98	0,37 Pb	1,8	1,0:1,0:1,0
33. Altenberg	20,25	43,78	54,35	99,43	1,05 Sb	1,8	1,0:1,0:1,0
34. Cziklowa	20,24	45,23	54,78	100,55	0,30 Co	1,8	1,0:1,0:1,0
35. Bindt-Alpe	20,10	45,12	55,04	100,32	0,06 Co	1,8	1,0:1,0:1,0
36. Auerbach	19,91	44,11	55,04	99,06	—	1,8	1,0:1,0:1,0
37. Thalheim	19,77	44,00	54,02	98,71	0,92 Gaugart	1,8	1,0:1,0:1,0
38. N. Hoffnung Gottes	20,10	45,67	54,23	100,00	—	1,2	1,0:1,0:1,0
39. „Pimian“	20,07	45,46	54,46	99,99	—	1,2	1,0:1,0:1,0
40. Ehrenfriedersdorf .	19,89	44,97	53,75	99,86	1,03 Co, 0,22 Bergart 0,35 Unlös.	1,2	1,0:1,0:1,0
41. Sala	19,85	45,03	54,55	99,78	0,08 Pb	1,2	1,0:1,0:1,0
42. Weiler	19,84	[45,35]	54,73	100,00	1,40 Co Ni	1,2	1,0:1,0:1,0
43. Oravicza	19,80	45,19	53,60	99,99	0,92 Sb	1,2	1,0:1,0:1,0
44. Rothenzeclau	19,77	44,02	54,83	99,54	—	1,2	1,0:1,0:1,1
45. Thala-Bisztra	19,37	44,20	56,43	100,00	—	1,2	1,0:1,0:1,1
46. Wester Silberberg . .	19,96	45,96	54,14	100,06	—	0,6	1,0:1,0:1,0

	S	As	Fe	Summe	Inklusive	% S ₂ Fe	% As ₂ Fe	S : As : Fe
47. Setrouñ	19,96	45,53	33,66	99,15	Au Spur	0,6	—	1,0 : 1,0 : 1,0
48. Wester Silfberg	19,86	46,00	34,26	100,12	—	0,6	—	1,0 : 1,0 : 1,0
49. Hohenstein	19,76	45,62	34,64	100,02	—	0,6	—	1,0 : 1,0 : 1,0
50. Sala	19,13	43,26	34,78	98,60	1,43 Sb, 0,14 Bi	0,6	—	1,0 : 1,0 : 1,0
51. Cornwall	20,06	46,29	33,15	100,00	0,50 Cu	—	—	1,0 : 1,0 : 1,0
52. Reichenstein	19,90	46,60	33,50	100,00	—	—	—	1,0 : 1,0 : 1,0
53. Chalanches	19,56	45,78	34,64	99,98	—	—	—	1,0 : 1,0 : 1,0
54. Baldomero	19,53	45,46	34,47	100,07	0,44 Co, 0,03 Ni, 0,14 Mn	—	—	1,0 : 1,0 : 1,0
55. Hohenstein	19,41	45,52	35,07	100,00	—	—	—	1,0 : 1,0 : 1,0
56. Språkla, Dalarn	19,37	45,38	34,44	99,19	—	—	—	1,0 : 1,0 : 1,0
57. Reichenstein	19,26	45,92	33,08	100,23	1,97 Bergart	—	1,0	1,0 : 1,0 : 1,0
58. M. Cristo	19,70	47,60	29,65	100,00	3,05 Co	—	2,1	1,0 : 1,0 : 1,0
59. Hawlowitz	19,30	47,40	33,10	99,80	—	—	3,1	1,0 : 1,0 : 1,0
60. Nyberg	19,00	46,76	34,23	99,99	—	—	3,1	1,0 : 1,0 : 1,0
61. Wunstedel	18,64	46,92	34,31	99,87	—	—	5,1	1,0 : 1,0 : 1,0
62. Wester Silfberg	18,22	46,60	34,72	99,72	0,18 Mn	—	5,1	1,0 : 1,0 : 1,0
63. Vena	18,16	46,33	31,90	99,71	2,50 Co, 0,82 Unlös.	—	5,1	1,0 : 1,0 : 1,1
64. Sangerberg	18,29	46,66	35,05	100,00	—	—	5,1	1,0 : 1,0 : 1,1
65. Meymac, Corrèze	16,34	40,15	31,90	100,00	1,70 Sb, 1,62 Bi, 0,16 Co, 0,10 Pb, 6,10 Gang, 1,93 H ₂ O	—	5,1	1,0 : 1,0 : 1,0
66. Inquisivi	18,12	46,95	34,93	100,00	Co Spur	—	6,2	1,0 : 1,0 : 1,0
67. Wester Silfberg	17,93	46,32	34,60	99,05	0,2 Mn	—	6,2	1,0 : 1,0 : 1,0

68. Alabama	18,32	47,10	33,84	99,96	0,70 Cu	—	7,2	1,0:1,0:1,0	
69. Reichenstein	18,05	[47,27]	34,68	100,00	—	—	7,2	1,0:1,0:1,0	
70. Meymac, Corrèze	15,92	39,96	30,21	100,00	1,90 Sb, 4,13 Bi, 0,76 Co, 4,90 Gang., 2,22 H ₂ O	—	7,2	1,0:1,0:1,0	
71. Reichenstein	18,34	45,29	34,29	99,17	1,25 Bergart	—	8,2	1,0:1,0:1,0	
72. Altenberg	15,29	42,06	33,18	99,57	0,62 Pb, 6,10 Si O ₂ , 2,32 Al ₂ O ₃	—	8,2	1,0:1,0:1,1	
73. Hühnerkobel	17,68	47,18	34,67	99,53	—	—	9,3	1,0:1,0:1,0	
74. Språkla, Dalarne	17,49	[48,40]	34,11	100,00	—	—	10,3	1,0:1,0:1,0	
75. Meymac, Corrèze	14,60	39,30	28,71	100,00	1,50 Sb, 6,58 Bi, 1,07 Co, 0,10 Pb, 5,70 Gang., 2,44 H ₂ O	—	10,3	1,0:1,0:1,0	
76. Freiberg	15,40	48,10	36,40	99,90	—	—	19,0	1,0:1,0:1,0	
Weniger genaue Analysen.									
77. Bieber	19,64	38,18	36,97	96,03	1,24 Rückstand	6,6	—	1,0:1,0:1,2	
78. Modum	20,55	40,14	38,06	100,00	1,25 Pb	6,0	—	1,0:1,0:1,2	
79. Turtmanntal	20,53	41,06	38,41	100,00	—	5,4	—	1,0:1,0:1,2	
80. Sala	20,41	42,63	36,96	100,00	—	4,2	—	1,0:1,0:1,2	
81. Sala	18,52	42,05	37,65	99,32	Bi Spur, 1,10 Sb	1,2	—	1,0:1,0:1,2	
82. Chalanches	18,55	42,78	38,67	100,00	—	0,6	—	1,0:1,0:1,2	
83. Baldomero	18,27	42,83	29,22	100,00	3,11 Co, 0,81 Ni, 5,12 Mn, 0,64 Bi, 28,61 Gangart	—	—	1,0:1,0:1,3	
84. Reichenstein?	12,50	30,62	26,28	99,48	1,47 H ₂ O	—	3,1	1,0:1,0:1,2	
85. Neusorg	17,27	42,89	34,64	99,18	4,38 Ni ^o	—	3,1	1,0:1,0:1,2	
86. Chacaltaya	16,76	43,68	34,93	100,20	4,74 Ni, Co Spur 0,09 Ag, 0,002 Au	—	6,2	1,0:1,0:1,3	
87. San Simon	19,40	49,45	23,20	98,85	2,19 Co, 4,70 Umlösl.	—	6,2	1,3:1,3:1,0	
88. Hühnerkobel	7,44	54,70	35,20	97,31	—	—	51,0	1,0:1,0:1,8	

das Atomverhältnis $S : As : Fe$ ermittelt. Kobalt und Nickel wurden in Eisen, Antimon und Wismut in Arsen umgerechnet. War im Vergleich zum Arsen ein Überschuß von Schwefel vorhanden, so wurden die überzähligen Schwefelatome mit dem Atomgewicht des Schwefels multipliziert, um die entsprechenden Gewichtsprocente des Schwefels zu erhalten. Aus diesen ergaben sich dann die Gewichtsprocente des dazu gehörigen Eisens unter der Voraussetzung, daß dasselbe als $S_2 Fe$ beigemengt war. In der gleichen Weise wurden bei einem Überschuß von Arsen die Gewichtsprocente des als $As_2 Fe$ beigemengten Arsens und Eisens ermittelt. Entsprechen die analysierten Arsenkiese der oben angeführten Formel $S_2 Fe + n As_2 Fe$, so muß nach Abzug des Überschusses von $S_2 Fe$ respektive von $As_2 Fe$ eine Mischung übrig bleiben, welche die Formel $S_2 Fe + As_2 Fe$ aufweist. Die Atomverhältnisse von $S : As : Fe$ müssen nunmehr $1,0 : 1,0 : 1,0$ sein.

Die obenstehende Tab. 2 von 88 Arsenkiesanalysen ist in ihrem ersten Teile nach abnehmendem $S_2 Fe$ -Gehalt geordnet¹. No. 1, ein Arsenkies von Assinghausen weist mit 13,2 % das Maximum an $S_2 Fe$ auf. Nachdem der Gehalt an $S_2 Fe$ bis auf 0,6 % gesunken ist, folgen (No. 51—56) einige „Normalarsenkiese“, welche gleich viel Moleküle von $S_2 Fe$ und $As_2 Fe$ enthalten. Von No. 58 ab beginnen die Varietäten, welche einen Überschuß von $As_2 Fe$ erkennen lassen. Die Tabelle schließt mit einem Arsenkies von Freiberg (No. 76), welcher 19,0 % von $As_2 Fe$ aufweist.

Die Analysen, welche in ihren Atomverhältnissen um mehr als eine Einheit der ersten Dezimale abweichen, sind als weniger zuverlässig abgesondert. Sie umfassen die Nummern 77—88 und sind unter sich in derselben Weise geordnet, wie die übrigen Analysen.

Die Umrechnung der Arsenkiesanalysen beweist, daß 87 % aller Analysen eine gute Übereinstimmung mit der Formel $S_2 Fe + n As_2 Fe$ aufweist. Der Umstand, daß 13 % mit dieser Formel nicht in Einklang gebracht werden können, darf gegen ihre Richtigkeit nicht geltend gemacht werden. Denn Arsenkiesanalysen sind an und für sich schwierig, und ferner ist nach den Untersuchungen WEIBULL'S „der Arsenkies kaum ein einziges Mal rein zu finden“.

Somit haben die Untersuchungen ARZRUNI'S, WEIBULL'S und SCHERER'S, sowie die überwiegende Mehrheit aller sonstigen Arsenkiesanalysen auf die Formel $S_2 Fe + n As_2 Fe$ geführt.

Für die Formel von RAMMELSBURG (N. Jahrb. f. Min. etc. 1897. II. p. 45; Mineralchemie 1895. p. 12, 1875. p. 28; Zeitschr. d. geol. Ges. 1873. 25. p. 266) $RS_2 + xR_m As_n$, welche außerdem gegen die geltenden Anschauungen über Isomorphie verstößt, fehlt es nunmehr an jeder Unterlage.

¹ Die Berechnungen sind mit abgerundeten Atomgewichten und mittels Rechenschiebers ausgeführt.

Tabelle 3. Markasit.

	S	As	Fe	Summe	Inklusive	S As Fe	S ₂ Fe	As ₂ Fe	S:Fe
1. Münsterthal	51,95	—	46,93	99,88	—	—	100,00	—	1,9:1,0
2. Hannover	52,70	—	44,90	99,60	—	—	100,00	—	2,0:1,0
3. Annaberg (Kyrosit)	53,05	0,93	45,60	100,99	—	2,0	97,58	1,3	2,0:1,0
4. Hansach	49,56	2,73	45,12	100,54	—	5,6	91,81	3,6	2,0:1,0
5. Freiberg, Lonchidit	49,61	4,40	44,23	99,54	—	9,5	88,74	6,0	2,0:1,0

Tabelle 4. Löllingit.

	S	As	Fe	Summe	Inklusive	S As Fe	S ₂ Fe	As:Fe
1. La Paz	7,01	64,84	24,35	99,43	0,13 Co, 0,10 Bi	35,7	13,4	2,0:1,0
2. Chalanches	3,66	63,66	21,22	100,59	5,61 Sb, 6,44 Co	18,6	6,9	2,1:1,0
3. Andreasberg	3,19	59,96	26,89	100,00	9,96 Sb	15,8	6,0	2,0:1,0
4. Reichenstein	1,97	67,81	28,19	99,11	1,14 Bergart	10,0	3,7	1,9:1,0
5. „	1,94	65,99	28,06	98,16	2,17 Serpentin	10,0	3,7	1,9:1,0
6. „	1,93	66,59	28,28	98,86	2,06 Bergart	9,8	3,6	1,9:1,0
7. Andreasberg	1,65	70,59	28,67	100,91	—	8,4	3,1	1,9:1,0
8. Andreasberg	1,40	58,75	26,70	99,53	0,36 Sb	7,1	2,6	1,9:1,0
9. Sätersberg	1,28	70,22	28,14	99,64	—	6,5	2,4	1,9:1,0
10. Radanthal	1,20	70,16	23,75	99,73	0,29 Sb, 4,13 Co, 0,20 Ni	6,1	2,2	2,1:1,0
11. Breitenbrunn	1,10	69,85	27,41	99,41	1,05 Sb	5,6	2,1	2,0:1,0
12. Descubridora	1,10	70,30	27,60	99,20	0,20 Ag	5,6	2,1	1,9:1,0
13. La Loreto	0,87	71,58	27,35	99,80	—	4,4	1,6	1,9:1,0
14. Galway	0,81	70,85	24,67	100,00	2,88 Co, 0,79 Ni	4,1	1,5	2,1:1,0
15. Drum's Farm	0,77	70,83	27,93	99,53	Cu Spur	3,9	1,4	1,9:1,0
16. Schladming	0,70	72,18	26,48	99,36	—	3,6	1,3	2,0:1,0
17. Teocalli Mt.	0,56	71,18	22,96	99,75	0,08 Bi, 0,39 Cu, 4,37 Co, 0,21 Ni	2,9	1,0	2,1:1,0
18. Brewik	0,37	72,17	27,14	99,68	P und Cu Spur	1,9	0,7	2,0:1,0

Es entsteht die Frage, ob sich die arsenhaltigen Markasite und die schwefelhaltigen Löllingite ebenso deuten lassen wie die Arsenkiese. Um hierüber Klarheit zu erhalten, habe ich in den folgenden Tabellen auch die Analysen dieser Mineralien zusammengestellt und ebenso ungerechnet wie die Arsenkiesanalysen. Diejenigen Analysen, welche von dem richtigen Atomverhältnis um mehr als eine Einheit der ersten Dezimale abweichen, sind als unzuverlässig nicht aufgeführt worden. Leider gehören hierzu auch die einzigen analysierten Löllingitkristalle von Reichenstein. Es wurde zunächst nach dem Arsengehalt des Markasits, beziehentlich dem Schwefelgehalt des Löllingits der prozentische Gehalt an Arsenkies $SAsFe$ berechnet, und erst nach Abzug desselben das Atomverhältnis ermittelt.

Von 39 Löllingitanalysen erwiesen sich nur 19 als brauchbar. Die meisten enthielten zu wenig Arsen, was sich durch fremde Beimengungen erklären dürfte. Unter sämtlichen Löllingiten findet sich nicht ein einziger schwefelfreier, während unter den sechs analysierten Markasiten zwei kein Arsen aufweisen.

Die Markasite sind nach steigendem $SAsFe$ -Gehalt, die Löllingite nach fallendem $SAsFe$ -Gehalt geordnet; die Arsenkiese würden zwischen diese beiden Gruppen zu stehen kommen.

Die großen Lücken, welche die Mischungsreihe aufweist, treten in den Tabellen klar zutage. Während der arsenreichste Markasit nur 9,5 % $SAsFe$ aufweist, enthält der schwefelreichste Arsenkies von Assinghausen (Tab. 2, No. 1) bereits 86,8 % $SAsFe$, so daß das Intervall von 9,5—86,8 unüberbrückt bleibt. Die Lücke am anderen Ende der Reihe ist weniger beträchtlich, da der arsenreichste Arsenkies 81,0 % $SAsFe$ enthält, während sich für den schwefelreichsten Löllingit 35,7 % $SAsFe$ berechnen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Lücke in Wirklichkeit noch größer ist, da die Analysen ausnahmslos an derben Varietäten ausgeführt worden sind, so daß mechanische Beimengungen sehr wohl möglich erscheinen.

Die Frage, ob der Arsengehalt der Markasite durch Beimischung von As_2Fe oder von $SAsFe$ zu erklären ist, läßt sich durch die chemische Analyse allein nicht entscheiden. Ebenso kann vom Standpunkt des Analytikers aus der Schwefel der Löllingite sowohl als S_2Fe wie als $SAsFe$ beigemischt sein. Jedoch spricht der Umstand, daß der Arsenkies zwischen Markasit und Löllingit steht so, daß seine geometrischen Konstanten von denen der beiden Endglieder weniger abweichen, als die der beiden Endglieder unter sich, mehr für eine isomorphe Beimischung von Normalarsenkies sowohl zum Markasit als auch zum Löllingit.

Da für einige der in der Tabelle 2 aufgeführten Arsenkiese auch die Dichte bestimmt wurde, ist es interessant zu prüfen, inwieweit die Dichtebestimmungen einen gesetzmäßigen Zusammen-

Tabelle 5.

		S	As	Fe	Summe	Dichte	S ₂ Fe	As ₂ Fe
18. Macaço	SCHERER	21,07	43,74	35,19	100,00	5,83	4,2	—
20. Schladming	RUMPF	21,06	45,23	34,18	100,76	5,89	3,6	—
69. Reichenstein	ARZRUNI, HASE	18,05	47,27	34,68	100,00	5,898	7,2	—
33. Himmelfahrt	SCHERER	20,27	45,00	34,34	99,98	6,022	1,8	—
22. Freiberg, Morgenstr.	ARZRUNI	20,93	43,90	35,02	99,85	6,035	3,6	—
9. Serbien	SCHMIDT	21,71	42,38	34,58	99,43	6,059	7,2	—
49. Wester Silfberg	WEIBULL	19,86	46,00	34,26	100,12	6,07	0,6	—
4. Deloro	SCHERER	22,23	41,90	35,52	99,99	6,073	8,4	—
37. Auerbach	MAGEL	19,91	44,11	35,04	99,06	6,082	1,8	—
36. Bindt	SCHMIDT	20,10	45,12	35,04	100,32	6,090	1,8	—
5. Binnenthal	ARZRUNI	22,47	[42,61]	34,92	100,00	6,091	7,8	—
63. Wester Silfberg	WEIBULL	18,22	46,60	34,72	99,72	6,11	—	5,1
62. Wunsiedel	OEBBECKE	18,64	46,92	34,31	99,87	6,123	—	5,1
35. Cziklowa	SCHERER	20,24	45,23	34,78	100,55	6,16	1,8	—
56. Hohenstein	ARZRUNI	19,41	45,52	35,07	100,00	6,192	—	—
74. Spräkla	WEIBULL	17,49	[48,40]	34,11	100,00	6,204	—	10,3
40. „Plinian“	BREITHAUPT,							
	FRENZEL	20,07	45,46	34,46	99,99	6,30	1,2	—
46. Thata Bisztra	SCHERER	19,37	44,20	36,43	100,00	6,33	1,2	—

hang mit der chemischen Zusammensetzung erkennen lassen. Zu diesem Zwecke sind in der folgenden Tabelle die Arsenkiese nach steigender Dichte zusammengestellt.

Die Numerierung ist dieselbe wie in Tabelle 2, und da diese nach fallendem S_2Fe - resp. nach steigendem As_2Fe -Gehalt geordnet ist, so war zu erwarten, daß die Numerierung der Dichte ungefähr parallel laufen würde. Aber leider spielen auch hier wieder die analytischen Eigentümlichkeiten der einzelnen Forscher eine so störende Rolle, daß auf den ersten Blick von einer Gesetzmäßigkeit kaum etwas zu bemerken ist. Betrachtet man die Zahlen jedes Beobachters für sich, so tritt ein unverkennbarer Parallelismus zutage.

Die Daten WEIBULL'S, SCHERER'S und SCHMIDT'S, für sich betrachtet, folgen der Numerierung, d. h. mit abnehmendem S_2Fe und zunehmendem As_2Fe tritt eine Vermehrung der Dichte ein. So fallen auf die Werte WEIBULL'S der Reihe nach die Nummern 49, 63 und 74, auf die SCHERER'S die Nummern 18, 33, 4, 35 und 46, und endlich auf die SCHMIDT'S die Nummern 9 und 36. Es fällt somit nur eine einzige Bestimmung (No. 4 von SCHERER) aus der Reihe heraus. Bei der von SCHERER erkannten Inhomogenität der allermeisten Arsenkiese (einschließlich der Kristalle) kann dies nicht wundernehmen, da es unmöglich ist, unhomogenes Material mit Sicherheit auszuschließen. Wenn es hiernach, trotz aller Aufmerksamkeit, SCHERER passieren konnte, daß er einen inhomogenen Arsenkies für seine Beobachtungen benutzt hat, so wird es verständlich, daß ARZRUNI'S Dichtebestimmungen, weil ihm die Inhomogenität unbekannt war, z. T. nicht mit der chemischen Zusammensetzung übereinstimmen. Unter seinen Bestimmungen verdient die am Material von Hohenstein ein besonderes Interesse, weil sie von einem Normalarsenkies von der empirischen Formel $SAsFe$ herrührt, und weil gerade aus der Dichte geschlossen werden kann, ob der Normalarsenkies eine Mischung oder Verbindung darstellt: die Dichte einer Mischung läßt sich aus den Komponenten berechnen, während die Dichte einer chemischen Verbindung von dem berechneten Werte abweichen muß. Bei der Wichtigkeit dieser Entscheidung ist es sehr zu begrüßen, daß von dem Arsenkies von Hohenstein zwei Analysen von ARZRUNI und BALSON (*Zeitschr. f. Krist. etc.* 2. p. 335) ausgeführt sind, welche eine gute Übereinstimmung zeigen und welche beide auf die Formel $SAsFe$ führen. Diese Übereinstimmung weist auf gleichmäßiges Material hin, so daß die von ARZRUNI bestimmte Dichte als zuverlässig gelten kann.

ARZRUNI hat, weil der Arsenkies porös war, und weil durch Luft einschüsse die Resultate ziemlich stark differierten, die Dichte siebenmal mit dem Pyknometer und fünfmal mit dem Körbchen bestimmt, wobei die beiden Mittelwerte 6,1253 und 6,1826 ge-

funden wurden. Als wahrscheinlichste Zahl darf in diesem Falle nicht das Mittel gelten, da Luft einschüsse das Ergebnis stets in demselben Sinne beeinflussen, d. h. herabdrücken. Die wahrscheinlichste Zahl ist hier die höchste. Aus diesem Grunde gibt ARZRUH nicht den Mittelwert als Dichte an, sondern einen höheren, und zwar 6,192. Für den Markasit sind Dichten zwischen 4,65 und 4,88 und für den Löllingit von 7,0—7,4 bestimmt worden. Da die Beimengung von $SAsFe$ die Dichte des Markasits erhöht, so ist die niedrigste Zahl, d. h. 4,65 die wahrscheinlichste. Für den Löllingit ist umgekehrt der höchste Wert, nämlich 7,4 der richtigste, weil die niedrigeren Resultate von beigemengtem $SAsFe$ herrühren. Aus diesen beiden Zahlen berechnet sich für den Normalarsenkies, wenn man ihn als Mischung einer gleichen Zahl von Markasit- und Löllingit-Molekülen betrachtet, die Dichte 6,08. Die beobachtete von 6,192 ist also um 0,112 höher, d. h. der Normalarsenkies weist eine beträchtliche Kontraktion auf. Hiernach kann der Normalarsenkies nicht als Mischung von Markasit und Löllingit aufgefaßt werden; er ist vielmehr eine selbständige chemische Verbindung. Die vom Normalarsenkies abweichenden Varietäten sind als Mischungen des Normalarsenkieses $SAsFe$ mit S_2Fe beziehentlich mit As_2Fe zu deuten.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber ein Topasmodell zur Demonstration des rationalen Verhältnisses der Kantenabschnitte.

Von A. Johnsen in Kiel.

Mit 1 Textfigur.

Oft findet man HAÜY's Gesetz der Kantenlängen an „Achsen“ exemplifiziert, wobei obendrein — besonders in dem kristallographischen Kapitel physikalischer und chemischer Lehrbücher — oft in dem Wort „Achse“ der Begriff der Koordinatenachse mit demjenigen der Symmetrieachse vermengt und von Kanten überhaupt nicht die Rede ist¹.

Will man HAÜY's Gesetz in seiner allgemeinsten Form demonstrieren, d. h. an zwei beliebigen Kanten (statt der drei Koordinatenachsen), die von zwei beliebigen Flächen geschnitten werden, so kann man sich des folgenden Topasmodells (Figur) bedienen, das den Schneckensteiner Habitus $\{001\}$, $\{110\}$, $\{120\}$, $\{021\}$, $\{111\}$ zeigt. Die Fläche (111) genügt obigen Anforderungen, da sie von vier gleichwertigen Kanten begrenzt ist: $[(111):(001)] = [1\bar{1}0]$, $[(111):(120)] = [211]$, $[(111):(021)] = [11\bar{2}]$, $[(111):(1\bar{1}1)] = [\bar{1}01]$.

¹ Von Büchern, deren Verfasser das HAÜY'sche Gesetz so vollkommen mißverstanden haben wie FOEHR in „Mineralogie für Ingenieure und Chemiker“ (Leipzig 1911, Hirzel) sehe ich natürlich ab.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: [1912](#)

Autor(en)/Author(s): Beutell A.

Artikel/Article: [Ueber die Isomorphieverhältnisse und die Konstitution der Markasit-Arsenkies-Glaukodot-Gruppe. 225-237](#)