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

Das Gesagte genügt, um die Identität von Chlorocalcit und Baeumlerit zu beweisen, weil beide Mineralien gleiche Zusammensetzung und dieselben Kohäsionsverhältnisse besitzen.

Herrn O. Renner bleibt das unbestrittene Verdienst, ein neues, reichliches und sehr interessantes Vorkommen des Chlorocalcits entdeckt zu haben, welches ihm sicher auch eine erschöpfende Untersuchung dieses merkwürdigen Doppelchlorides erlauben wird.

Palermo, Min. Institut der k. Universität, den 5. März 1912.

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

Von **A. Beutell** in Breslau.

Mit 2 Textfiguren.

(Fortsetzung.)

Es wird nun zu untersuchen sein, wie weit die hier gezogene Folgerung mit den Ansichten in Einklang ist, welche von Arzruni, Scherer und Weibull auf Grund eingehender Messungen geäußert worden sind. Arzruni (Zeitschr. f. Krist. etc. **7**. p. 343) war zu folgenden Schlüssen gekommen:

1. „Mit einer Änderung der Achse a ist eine gleichsinnige Änderung im Schwefelgehalt verbunden."

2. „Die Änderungen sind einander direkt proportional, und ist eine Differenz von 0,00001 in der a-Achse äquivalent einer Differenz von 0,0236 % im Schwefelgehalt."

Weibull (Zeitschr. f. Krist. etc. **20**. p. 22) fand die genaue Proportionalität zwischen Schwefelgehalt und der a-Achse nicht bestätigt. Nach ihm „ist dieser Zuwachs nicht gleichförmig, sondern er geschieht in verschiedener Progression ober- und unterhalb des Schwefelgehaltes von 19,63 %, welcher der Formel FeSAs oder dem Normalarsenkies entspricht". „Bei höherem Schwefelgehalt entspricht jeder Zuwachs der a-Achse um 0,00001 einer Vermehrung des Schwefelgehaltes von 0,0026 %, bei schwefelärmeren Arsenkiesen nur um 0,0019 %." Während Weibull ein Wachsen der a-Achse mit zunehmendem Schwefelgehalt bestätigt, kommt Scherer (Zeitschr. f. Krist. etc. **21**. p. 382) auf Grund der folgenden Tabelle zu dem Schlusse, „daß die Zunahme der Brachyachse nicht in einem regelmäßigen Zusammenhange mit dem Schwefelgehalt steht". In der Tat erweckt die Zusammenstellung der Daten Arzruni's, Weibull's, Scherer's und Magel's, welche nach

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

zunehmendem Winkel (110) (1$\bar{1}$0) geordnet ist, den Eindruck, daß sich der Schwefelgehalt ganz unregelmäßig ändere.

Tabelle 6.

	(110) (1$\bar{1}$0)	a	S	
Wunsiedel	67° 25′	0,66713	18,64	Oebbecke
Thala Bizstra	67 26	0,66733	19,36	Scherer
Spräkla II	67 41	0,07049	17,49	Weibull
Reichenstein	67 43	0,67092	18,05	Arzruni
Deloro	67 46	0,67155	22,23	Scherer
Wester-Silfberg	67 50	0,67239	18,22	Weibull
Mitterberg	67 59	0,67429	21,36	Arzruni
Hohenstein	68 13	0,67726	19,41	Arzruni
Auerbach II	68 15	0,67768	20,10	Magel
Freiberg Himmelf. . . .	68 19	0,67834	20,27	Scherer
Nyberg I	68 22	0,67917	19,00	Weibull
„Plinian“	68 24	0,67959	20,08	Plattner
Macagão	68 28	0,68046	21,07	Scherer
Sala	68 29	0,68066	20,41	Arzruni
Joachimsthal	68 36	0,68215	20,52	Arzruni
Spräkla I	68 36½	0,68077	19,42	Weibull
Auerbach I	68 37	0,68236	20,64	Magel
Freiberg	68 39	0,68279	20,83	Arzruni
Wester-Silfberg II . . .	68 40	0,68300	19,86	Weibull
Sala	68 44	0,68386	20,39	Weibull
Freiberg	68°48′-69°24′	0,689	21,60	Weibull
Binnenthal	69 11	0,68964	22,47	Arzruni

Ein ganz anderes Gesicht bekommt die Tabelle, wenn man die Analysenresultate jedes einzelnen Forschers zusammenstellt, wie ich es weiter unten getan habe. Es stellt sich dann heraus, daß für diese Unregelmäßigkeiten nicht die Arsenkiese, sondern die unzulänglichen analytischen Methoden verantwortlich zu machen sind. Zum besseren Vergleich habe ich durch Interpolation die Schwefelgehalte für alle in der Tabelle angeführten Winkelwerte berechnet. Die Originalmessungen sind von den interpolierten durch einen beigefügten Stern zu unterscheiden. Die von Scherer selbst als weniger zuverlässig bezeichneten Daten über die Arsenkiese von Bieber, Modum und Turtmannsthal habe ich nicht zum Vergleich herangezogen; ebenso ist nicht aufgeführt eine Einzelbestimmung von Oebbecke, sowie zwei Bestimmungen von A. Schmidt und Loczka, weil sie sich nicht zum Interpolieren verwenden lassen.

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

Tabelle 7.

	(110)	(1$\bar{1}$0)	Scherer S	Magel S	Arzruni S	Weibull S
Thala Bisztra . . .	67° 26′		19,36*	—	—	—
Spräkla	67 41		19,62	—	—	17,49
Reichenstein	67 43		19,65	—	18,05*	17,65
Deloro	67 46		(22,23*)	—	18,18	17,89
Wester-Silfberg . .	67 50		19,77	—	18,36	18,22*
Mitterberg	67 59		19,93	—	(21,36*)	18,44
Hohenstein	68 13		20,17	—	19,41*	18,78
Auerbach	68 15		20,20	20,10*	19,53	18,83
Freiberg	68 19		20,27*	20,20	19,77	18,93
Nyberg	68 22		20,54	20,27	19,96	19,00*
„Plinian“	68 24		20,72	20,32	20,08*	19,10
Macagão	68 28		21,07*	20,42	20,34	19,29
Sala	68 29		—	20,44	20,41*	19,34
Joachimsthal	68 36		—	20,62	20,52*	19,67
Spräkla I	68 36½		—	20,63	20,57	19,69
Auerbach	68 37		—	20,64*	20,63	19,72
Freiberg	68 39		—	—	20,83*	19,81
Wester-Silfberg II .	68 40		—	—	20,88	19,86*
Sala	68 44		—	—	21,09	20,39*
Serbien	68 55		—	—	21,65	20,99
Freiberg	68° 48′-69° 24′		—	—	22,21	21,60*
Binnenthal	69 11		—	—	22,47*	—

Unter den aufgeführten Daten lassen sich nur zwei nicht einordnen, nämlich der Arsenkies von Deloro und der von Mitterberg, welche ich durch Klammern kenntlich gemacht habe. Der Arsenkies von Deloro ist von Scherer gemessen und auch analysiert, weist jedoch einen viel zu hohen Schwefelgehalt auf. Bedenkt man, daß nach Scherer „viele Vorkommen von Arsenkies einen deutlichen Aufbau aus verschieden löslichen, daher auch verschieden zusammengesetzten Schalen erkennen lassen“, und „daß zuweilen Kristalle, die äußerlich einheitlich zu sein scheinen, aus mehreren Individuen aufgebaut sind“, so kann es nicht Wunder nehmen, wenn gelegentlich eine Beobachtung nicht in den Rahmen hineinpaßt. Denn es wird der Winkel der äußeren Schale gemessen, deren Zusammensetzung von der Bauschanalyse des ganzen Kristalls unter Umständen sehr verschieden sein kann.

Die Analyse des Arsenkieses von Mitterberg wurde durch v. Hauer (Jahrb. geol. Reichsanst. 1883. 4. p. 400) ausgeführt, und zwar 25 Jahre bevor Arzruni seine Messungen vornahm. Bei der großen Verschiedenheit, welche selbst Arsenkiese desselben

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

Fundorts aufzuweisen pflegen, ist es daher möglich, daß zur Analyse und zur Messung verschiedenes Material gedient hat. Alle übrigen Daten beweisen ein Anwachsen des Schwefelgehaltes mit steigendem Winkel des Prismas (110), solange wir jede Beobachtungsreihe für sich betrachten.

Miteinander verglichen, tritt hervor, daß Scherer durchweg höhere Werte für den Schwefel gefunden hat, als die drei übrigen Analytiker, während im Gegensatz Weibull durchweg die niedrigsten Schwefelprozente ermittelt hat. Man kann hiernach mit Recht den absoluten Wert einzelner Versuchsreihen bemängeln, doch nicht den relativen und die aus ihnen gezogenen Schlüsse.

Die Erklärung für diese auffallenden Abweichungen ist leicht zu finden. Scherer löst die Arsenkiese in Salpetersäure, welche er dann mittels Salzsäure austreibt, worauf er die Schwefelsäure in der eisenhaltigen Lösung fällt. Die Resultate fallen, wie schon oben erwähnt, nach dieser Methode stets zu hoch aus, weil der SO_4Ba-Niederschlag trotz ausgiebigsten Waschens stark eisenhaltig bleibt. Derselbe muß daher, um richtige Resultate zu erhalten, durch Schmelzen mit CO_3Na_2 aufgeschlossen und die Schwefelsäure nochmals gefällt werden.

Arzruni's Schwefelsäurebestimmung ist einwandsfrei, so daß in bezug auf den Schwefelgehalt seine Angaben die zuverlässigsten sind.

Weibull hat zur Schwefelbestimmung den folgenden Weg eingeschlagen: „Das fein pulverisierte Mineral wird mit der zehnfachen Menge Kaliumnitrat und Natriumcarbonat geschmolzen. Ein Verlust von Schwefel ist bei vorsichtigem Erhitzen nicht zu befürchten, und wenn die Schmelze nach dem Erkalten in ammoniakalischem Wasser gelöst wird, so kann das Eisenoxyd meist klar filtriert und ausgewaschen werden. Die Arsen- und Schwefelsäure enthaltende Lösung wird mit HCl sauer gemacht, die Salpetersäure von jener Säure vollständig verdrängt und der Schwefel in der gewöhnlichen Weise bestimmt." Weibull bemerkt selbst, daß der Eisengehalt nach dieser Methode in der Regel etwas zu groß ausfällt, was er durch fremde Beimengungen oder unreine Reagentien erklärt. Da er das Eisen durch Auflösen des Arsenkieses in Salpetersäure bestimmt, ist der erwähnte Fehler zwar ohne Bedeutung für die Eisenbestimmung, jedoch nicht für die Schwefelbestimmung. Denn zur Erklärung der zu hohen, für das Eisen gefundenen Werte braucht man keine unreinen Reagentien heranzuziehen; vielmehr wird der Fehler durch die Methode selbst verursacht. Fällt man $Fe(OH)_3$ aus einer Lösung, welche beträchtliche Mengen Alkalisalze enthält (hier CO_3Na_2, NO_3K und die entsprechenden Sulfate), so bleibt der Niederschlag stets mit diesen Salzen verunreinigt. Da sich nun unter denselben auch Sulfate befinden, so wird der Schwefel stets zu niedrig ausfallen.

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

Unter Zugrundelegung der von Arzruni ermittelten Schwefelprozente ist aus Tabelle 7 zu ersehen, daß der Schwefelverlust zwischen 0,1 und 1,0 % schwankt.

Ein noch klareres Bild von dem Zusammenhang zwischen dem Schwefelgehalt und der a-Achse gibt die graphische Darstellung, welche ich durch Auftragen der Schwefelprozente auf die Abszissenachse und der entsprechenden Längen der a-Achse auf die Ordinate erhalten habe. Alle drei Kurven zeigen einen Knick, und zwar liegt derselbe bei Arzruni und Weibull ungefähr bei dem Schwefelgehalte des Normalarsenkieses, während er bei Scherer, von dem leider nur drei Beobachtungen vorliegen, erst bei einem höheren Schwefelgehalte auftritt. Da seine Schwefelprozente zu hoch sind, ist diese Verschiebung des Knickpunktes erklärlich. Allerdings erscheint bei Arzruni der Knick nicht so deutlich ausgeprägt, und dies war wohl der Grund, weshalb er auf genaue Proportionalität zwischen Schwefelgehalt und a-Achse geschlossen hat. Jedoch trägt die geknickte Linie seinen Beobachtungen besser Rechnung als die gerade, welche die beiden Endbeobachtungen verbindet, da in diesem Falle alle anderen Beobachtungen außerhalb der Verbindungslinie liegen. Übrigens würde sich der Knick auch bei Arzruni verstärken, wenn man nicht den schwefelreichsten Arsenkies von Binnenthal der Konstruktion zugrunde legen wollte, sondern einen der beiden aus der Geraden herausfallenden. Der Umstand, daß sich die Arsenkiese, die außerhalb liegen, beide unter der Verbindungslinie befinden, weist mehr auf diesen Weg hin, doch habe ich von dieser Konstruktion abgesehen, um den Schein des Erkünstelten zu vermeiden.

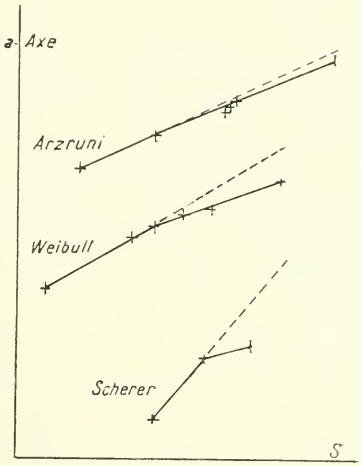

Fig. 1.

Bei der Weibull'schen Kurve kann ein Zweifel nicht aufkommen, da sich sämtliche Beobachtungen, mit Ausnahme einer einzigen, auf der geknickten Geraden befinden.

Die graphische Darstellung der Weibull'schen und Arzruni-schen Resultate erbringt den Beweis, daß sich sowohl oberhalb wie unterhalb des Knickpunktes (bei der Zusammensetzung S As Fe) der Schwefelgehalt proportional mit der a-Achse ändert; doch muß, entgegen den Ansichten Arzruni's, aus dem Knick auf zwei verschiedene Proportionen geschlossen werden. Es bestätigt sich

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

also in vollem Maße die These Weibull's, daß die Progression eine verschiedene ist ober- und unterhalb des Schwefelgehaltes von 19,63, welcher dem Normalarsenkies (SAsFe) entspricht.

Sowohl der Knickpunkt der Dichtekurven, als auch die hohe Dichte des reinen Arsenkieses von Hohenstein hatten zur Annahme einer völlig unabhängigen, chemischen Verbindung von der empirischen Formel SAsFe geführt. Ein anderes nicht zu unterschätzendes Argument für die Selbständigkeit eines solchen Normalarsenkieses muß in der Tatsache erblickt werden, daß schon sechs Arsenkiese dieser Zusammensetzung aufgefunden worden sind.

Wenn hiernach an der Existenz des Normalarsenkieses nicht mehr zu zweifeln ist, so tritt nunmehr die Frage in den Vordergrund, welcher Art die Mischungen sind, welche mit dieser Formel nicht übereinstimmen.

Vom Standpunkte des Kristallographen aus ist zu untersuchen, ob die geometrischen Konstanten des Markasits und Löllingits denjenigen Grad von Übereinstimmung besitzen, den man bei Mischkristallen anzutreffen pflegt. Wie aus einem Vergleich der Winkel (110) ($1\bar{1}0$) beim Markasit und Löllingit, sowie der betreffenden Achsenverhältnisse zu ersehen ist, weichen die geometrischen Konstanten recht erheblich ab.

	Markasit	Löllingit
Winkel (110) ($1\bar{1}0$) . .	74° 38′	67° 33½′
Achsenverhältnis . . .	0,7623 : 1 : 1,2167	0,6689 : 1 : 1,2331

Mit Recht sagt daher schon Arzruni (Physik. Chemie der Kristalle, Braunschweig 1893, p. 206): „Ungezwungen lassen sich Markasit und Löllingit nicht als isomorph betrachten.“ Auch betont er, daß die aus den Arsenkiesen durch Extrapolation für die a-Achsen von Markasit und Löllingit abgeleiteten Werte mit den durch Messung gefundenen nicht übereinstimmen, was bei isomorpher Mischung der Fall sein müßte. Da die Arsenkiese in ihren Winkeln zwischen dem Markasit und Löllingit stehen, so wäre es viel eher möglich, daß sich der Normalarsenkies mit den beiden Endgliedern mischte, als daß dieselben direkt miteinander Mischkristalle bilden sollten. Gegen die Mischbarkeit des Markasits mit Arsenkies liegen weniger Bedenken vor, weil sich beide in der Kristalltracht außerordentlich ähnlich sehen. Für den Löllingit und den Arsenkies trifft dies nicht zu; es muß im Gegenteil betont werden, daß die Kristalltracht eine so verschiedene ist, daß sie gegen eine Mischungsmöglichkeit beider spricht. Allerdings darf nicht unerwähnt bleiben, daß, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, die geometrischen Konstanten des Arsenkieses mehr von denen des Markasits als von denen des Löllingits abweichen.

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

	a-Achse	Differenz
Löllingit	0,6689	0,0141
Arsenkies	0,6830	0,0793
Markasit	0,7623	

Für den Arsenkies sind die Messungen Weibull's von Wester-Silfberg II zugrunde gelegt worden (Zeitschr. f. Krist. etc. 1892. **20**. p. 8).

Retgers (N. Jahrb. f. Min. etc. 1891. **1**. p. 151), dessen Arbeiten über Isomorphie grundlegend für die heutigen Anschauungen geworden sind, spricht sich über die Markasitgruppe folgendermaßen aus: „Die drei rhombischen Minerale Markasit (FeS_2), Arsenkies (FeSAs oder $FeS_2 + FeAs_2$) und Arseneisen ($FeAs_2$) sind nicht isomorph, sondern das Doppelsalz steht wiederum isoliert mit 19,63 % S und 46,01 % As, während die Markasite nur wenig As (0,039—4,39 %) und das Arseneisen nur wenig S (0, 0,70, 1,10, 1,97, 2,36, 3,18, 4,31, 5,18—7,22 %) enthalten. Auch hier trifft man also wieder links und rechts des Doppelsalzes eine beträchtliche Lücke an.

Was die Formähnlichkeit zwischen den drei Mineralien betrifft, so ist erstens das Arseneisen viel zu abweichend, sowohl vom Markasit als vom Arsenkies, um noch eine ungezwungene Analogie annehmen zu können. Sowohl im Habitus als im Kristallwinkel ist ein deutlicher Unterschied von den beiden andern vorhanden. Ich halte es demnach für kristallographisch völlig unabhängig: es ist nicht nur nicht isomorph mit FeS_2 und FeSAs, sondern auch nicht morphotrop. Was diese beiden letzteren betrifft, so weisen sie allerdings unverkennbare Formähnlichkeiten auf: die Abweichungen ihrer Winkel, resp. Achsenverhältnisse sind jedoch nach meiner Ansicht größer, als sie bei echt isomorphen Körpern vorkommen."

Retgers verwirft also sowohl die Möglichkeit der Isomorphie als auch der Morphotropie zwischen Markasit, Arsenkies und Löllingit. Da jedoch der analytische Befund die Existenz derartiger Mischungen ganz unzweifelhaft nachweist, wird zu prüfen sein, inwieweit die Ansichten Retgers' den Tatsachen Rechnung tragen. Seine Vermutung: „die sehr seltenen Arsenkiese nach anderer Zusammensetzung (als FeSAs) werden, wie ich glaube, als inhomogene Mischungen (z. B. Umwachsungen von FeSAs um einen FeS_2-Kern) aufgefaßt werden müssen," konnte bisher nicht bewiesen werden. Auch sind die Arsenkiese „anderer Zusammensetzung", wie die Tabelle 3 beweist, durchaus nicht selten, sondern viel häufiger als die Normalarsenkiese. Eine Umwachsung von Markasit mit Arsenkies hätte bei den sehr eingehenden Versuchen Scherer's zutage

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

treten müssen, welcher angeschliffene und polierte Flächen mit Königswasser ätzte. Wahrscheinlich wäre beigemengter Markasit schon auf der polierten Fläche ohne Ätzung sichtbar geworden. Nun hat ja Scherer in der Tat bei vielen Arsenkieskristallen einen schaligen Aufbau nachgewiesen, welcher beim Ätzen wegen der verschiedenen Löslichkeit der einzelnen Schichten deutlich zutage tritt. „Da der Arsenkies zweifelsohne wässeriger Entstehung ist, so ist es beim Wechsel der Zusammensetzung der Mutterlauge leicht erklärlich, daß um einen schon vorhandenen Kern chemisch verschieden zusammengesetzte und deshalb verschieden lösliche Schichten ankristallisierten" (Zeitschr. f. Krist. etc. 1893. **21**. p. 378). Daß Scherer hier keineswegs an Markasitschichten denkt, geht daraus hervor, daß er den Arsenkiesen die allgemeine Formel $Fe_{m+n} S_{2m} As_{2n}$ zuschreibt. Gegen die mechanische Beimengung von Markasit spricht auch die von Scherer hervorgehobene Tatsache, daß der Arsenkies von Sala, welcher 3 % S_2Fe enthält, gegen Säuren sehr widerstandsfähig ist, und daß erst nach langem Behandeln mit Königswasser Ätzlinien erscheinen. Da Markasit in Königswasser viel löslicher ist als Arsenkies, so müßten die Ätzlinien, falls sie von beigemengtem Markasit herrührten, sehr rasch auftreten.

Ein nach dieser Richtung interessantes Arsenkiesvorkommen aus den Gängen von Bergmannstrost bei Altenberg in Schlesien befindet sich in der Sammlung des hiesigen mineralogischen Museums. Dasselbe besteht aus einem Aggregat von 1—2 cm großen Kristallen, deren stark gestreifte Brachydomen sich zu gewölbten Flächen zusammenfügen; nur stellenweise ist auch das Vertikalprisma zu beobachten. Im Innern ist die Struktur strahlig in der Richtung der Vertikalachse. Auf Rissen treten intensive Anlauffarben von allen Nuancen des Regenbogens auf. Dieselben bieten einen ausgezeichneten Anhalt zum Nachweis von Überwachsungen oder mechanischen Beimengungen. Auch auf der Oberfläche (auf den Brachydomenflächen) treten derartige Anlauffarben auf, doch sind sie hier weniger intensiv. Weder auf der Oberfläche, noch auf Sprüngen in der Richtung der Vertikalachse, noch auf solchen senkrecht dazu, konnten Umwachsungen oder Beimengungen nachgewiesen werden.

Nach der chemischen Analyse, die von W. Stockmann im Laboratorium des Mineralogischen Instituts zu Breslau ausgeführt wurde, enthält der Arsenkies von Altenberg 21,17 % S, 34,82 % Fe und 44,35 % As. Die Berechnung ergibt 4,2 % beigemengtes S_2Fe, woraus nach Abzug desselben das Atomverhältnis S : As : Fe = 1,0 : 1,0 : 1,0 folgt. Würde es sich bei derartigen, abweichend vom Normalarsenkies zusammengesetzten Vorkommen, im Retgersschen Sinne um Umwachsungen mit S_2Fe und As_2Fe handeln, so hätte diese Erscheinung durch die Anlauffarben zutage treten

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

müssen, da der Markasit gegen chemische Agentien viel weniger widerstandsfähig ist als der Arsenkies.

Auch die Proportionalität zwischen dem Schwefelgehalt und der Brachyachse ist ein klarer Beweis für die Haltlosigkeit der Umwachsungstheorie. Denn, da das Achsenverhältnis von a : b aus dem Prismenwinkel der äußersten Schale berechnet wird, während die chemische Analyse die mittlere Zusammensetzung sämtlicher Schalen gibt, könnte eine regelmäßige Änderung der a-Achse mit wechselndem Schwefelgehalt nicht auftreten. Auch könnte es bei Umwachsungen nicht mehr als drei verschiedene Winkel geben, nämlich den Prismenwinkel des Markasits, des Arsenkieses und des Löllingits.

Da alle diese Tatsachen gegen die Retgers'sche Umwachsungshypothese sprechen, und da für dieselbe keinerlei Beweis erbracht worden ist, so handelt es sich darum, eine Erklärung zu suchen, welche dem reichen, an Mischkristallen erhaltenen Beobachtungsmaterial gerecht wird. Schon Arzruni hat auf den Weg hingewiesen, welcher geeignet erscheint, Licht in diese komplizierten Verhältnisse zu bringen. Er schreibt (Physikalische Chemie p. 292): „Auf eine andere Erklärung machte mich Herr O. Wiemer aufmerksam. Es können die Arsenkiese als Mischungen von allerdings hypothetischen, aber ebenfalls rhombischen labilen Modifikationen von $FeAs_2$ und FeS_2 aufgefaßt werden, deren a-Achsen durch Extrapolation aus den entsprechenden Werten der Arsenkiese folgen und für $FeAs_2$ 0,59441, für FeS_2 0,8204 (Arzruni gibt irrtümlich 0,72464 an) ergeben würden. Diese Erklärungsweise darf eine um so größere Beachtung beanspruchen, als der Fall eines Zusammenkristallisierens zweier labiler Modifikationen nicht isoliert dasteht, sondern in demjenigen der beiden monoklinen Verbindungen $CuSO_4, 7H_2O$ und $ZnSO_4, 7H_2O$ ein längst bekanntes Gegenstück besitzt."

Die graphische Darstellung bringt das ganze Verhalten am klarsten zum Ausdruck. Verlängert man die bereits weiter oben abgebildeten Kurven nach beiden Seiten, so müßten, falls die von der Formel SAsFe abweichenden Arsenkiese Mischungen des Normalarsenkieses SAsFe mit Markasit respektive Löllingit wären, die gestrichelten Verlängerungen rechts auf den Markasit und links auf den Löllingit führen. In Wirklichkeit liegt jedoch der Markasit viel tiefer und der Löllingit viel höher.

Schon der bloße Augenschein zeigt, daß die Abweichung beim Löllingit etwa doppelt so groß ist als beim Markasit. Genaueren Aufschluß gewähren die folgenden Daten, welche auf Grund der Weibull'schen Angaben berechnet sind. (Es dienten zur Extrapolation die Arsenkiese von Sprákla I und Freiberg einerseits, und die von Sprákla I und Sprákla II anderseits.)

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

	a gemessen	a extrapoliert	Differenz
Markasit	0,7623	0,8032	0,0460
Löllingit	0,6689	0,5773	0,0917

Bevor man den von Arzruni angedeuteten Weg betritt, ist es nötig, sich die Momente vor Augen zu führen, welche für oder gegen denselben sprechen. Obwohl die geometrischen Konstanten des Löllingits von denen des Arsenkieses nicht so sehr abweichen, daß man deshalb die Isomorphie für ausgeschlossen halten müßte,

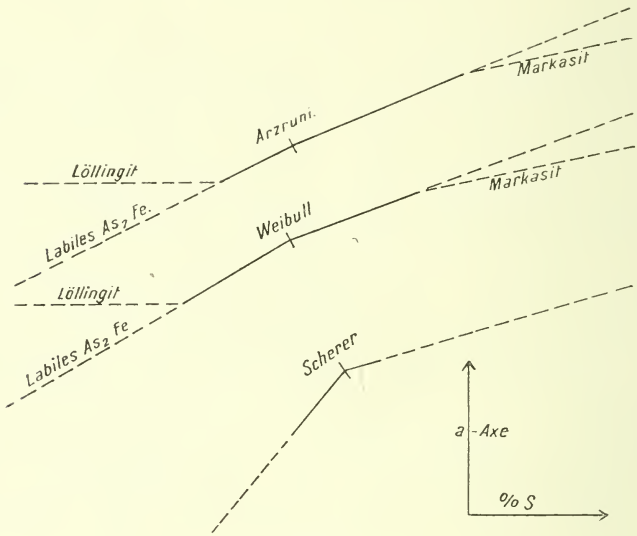

Fig. 2.

so sind doch die Kristalltrachten beider Mineralien so verschieden, daß schon allein aus diesem Grunde schwere Bedenken gegen ihre Isomorphie vorliegen. Man sollte nun erwarten, daß sich wegen der großen Verschiedenheit nur ganz geringe Mengen von As_2Fe dem Arsenkies beimischen könnten; doch trifft diese Vermutung nicht zu, da der Arsenkies von Freiberg (No. 77 der Tabelle 2) 19 Gewichtsprozente oder, was dasselbe ist, 18 Molekularprozente As_2Fe aufweist. Auf 4 Moleküle SAsFe kommt hiernach etwa 1 Molekül As_2Fe.

Da eine so beträchtliche Beimischung von Löllingit nach den bisherigen Beobachtungen an isomorphen Mischungen nicht denkbar erscheint, so wird die Existenz einer labilen, rhombischen Modifikation von As_2Fe, welcher die extrapolierte Brachyachse 0,5772 zukäme, äußerst wahrscheinlich.

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

Für den Markasit liegen die Verhältnisse anders. Die Kristalltracht ist die gleiche wie beim Arsenkies, wenn auch die Achsenverhältnisse ziemlich abweichend sind; der durch Extrapolation berechnete Wert der a-Achse liegt dem am Markasit gemessenen bedeutend näher als beim Löllingit. Bei der Inhomogenität der Arsenkiese, sowie bei der Unsicherheit des Achsenverhältnisses des Markasits, können sich diese Abweichungen durch die Beobachtungsfehler erklären. Ein zwingender Grund für die Annahme einer labilen Form von S_2Fe liegt nach Weibull's Messungen nicht vor. Allerdings muß anerkannt werden, daß es bis zu einem gewissen Grade Gefühlssache ist, ob man Isomorphismus noch für möglich hält oder nicht, denn feste Normen für die Differenzen der Achsenverhältnisse bei isomorphen Substanzen konnten bisher nicht aufgestellt werden. Die Messungen Arzruni's führen zu den gleichen Schlußfolgerungen; die von Scherer sind an Zahl zu gering und erstrecken sich auf ein zu kleines Intervall, um für allgemeine Folgerungen geeignet zu sein. Ferner spricht gegen die Existenz einer labilen, rhombischen S_2Fe-Modifikation die Tatsache, daß die beigemischten Markasitmengen trotz der großen Ähnlichkeit der Kristalltrachten, und trotzdem der gemessene und berechnete Wert der a-Achse hier viel näher liegen, nicht größer sind als das beigemischte As_2Fe. Denn je ähnlicher zwei isomorphe Substanzen sind, in um so höherem Grade müssen sie mischbar sein. Die größte beobachtete Menge beigemischten Markasits beträgt 13,2 Gewichts- oder 21 Molekularprozente: 4 Molekülen Arsenkies entspricht 1 Molekül Markasit.

Somit würde die Ansicht Retgers' bestehen bleiben, daß der Löllingit vom Markasit und vom Arsenkies völlig unabhängig ist und aus diesem Grunde weder isomorphe noch morphotrope Mischungen mit den beiden andern bilden kann. Jedoch müssen im Gegensatz zu den Ausführungen Retgers' Mischungen zwischen Arsenkies und Markasit einerseits, sowie mit einer labilen Modifikation von As_2Fe anderseits zugestanden werden.

Während für die Deutung der arsenhaltigen Markasite keine Schwierigkeit besteht, stellen uns die schwefelhaltigen Löllingite vor eine neue Frage. Sind dieselben Mischungen von Löllingit mit Arsenkies — in diesem Falle müßte man eine labile Modifikation von $SAsFe$ annehmen — oder ist vielleicht die labile Modifikation des As_2Fe durch die beigemischten, nicht unbedeutenden Mengen von $SAsFe$ stabil geworden? Der Löllingit enthält bis 35,7 Gewichtsprozente oder 23 Molekularprozente $SAsFe$, d. h. 3 Molekülen As_2Fe entspricht etwa 1 Molekül $SAsFe$. Da von den gemessenen und gleichzeitig analysierten Löllingiten keiner auf das richtige Atomverhältnis führt, so fehlt es für die Lösung dieser Frage noch an der nötigen Unterlage.

Zwar wird in den Lehrbüchern der Mineralogie und Chemie

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

dem Arsenkies fast allgemein die einfache Formel S As Fe zugeschrieben, doch spricht gegen dieselbe der Umstand, daß es wegen der Dreiwertigkeit des Arsens unmöglich ist, eine Konstitutionsformel aufzustellen. Durch Verdoppelung derselben fällt diese Schwierigkeit fort, und zwar nicht allein für den Arsenkies, sondern auch für die mit ihm isomorphen Mineralien, welche zwei Metalle enthalten. So läßt sich z. B. der Glaukodot, dem die Formel S_2As_2CoFe zukommt, überhaupt nicht durch die einfache Formel ausdrücken, so daß dieselbe unhaltbar geworden ist. Mit Recht ist daher Groth (Tab. Übers. 1898. p. 21) dazu übergegangen, die Formel zu verdoppeln, wobei er gleichzeitig für den Arsenkies die folgende Konstitutionsformel aufgestellt hat:

Wenn man aus den angeführten Gründen für das Arsenkiesmolekül die verdoppelte Formel $S_2As_2Fe_2$ annimmt, und wenn man außerdem die Mischbarkeit zwischen Arsenkies, Markasit und der labilen Modifikation von As_2Fe anerkennt, so erhebt sich die Frage, ob sich die Verbindung $S_2As_2Fe_2$ mit den Verbindungen S_2Fe oder As_2Fe mischen kann, oder ob auch diese verdoppelt werden müssen.

(Schluß folgt.)

Kolloiderscheinungen in Konkretionen.

Von **E. Geinitz** in Rostock.

Mit 6 Textfiguren.

Die im Centralbl. 1910. p. 593 und „Aus der Natur", 1911. p. 561—566 mitgeteilten Versuche von Liesegang über rhythmische Ablagerungen in Kolloidsubstanzen, die er zur Erklärung der Achatstruktur heranzieht, erinnerten mich an ähnliche Bildungen in unseren Diluvialtonen, gewöhnlich unter dem Sammelnamen „Konkretionen" bekannt.

In den oberen Lagen der Tone, die durch den Einfluß der atmosphärischen Wässer ihre blaugraue Farbe verloren haben und gelb gefärbt sind, sieht man häufig, oft massenhaft verteilt, festere, kugelrunde, elliptische oder zylindrische Konkretionen von härterer Beschaffenheit, die sich mehr oder weniger leicht von dem umgebenden Ton herauslösen lassen. Sie zeigen einen ausgeprägt konzentrischen Bau, indem sie nämlich aus konzentrisch wechselnden Lagen bestehen, welche abwechselnd reinere Tonmasse und eisenschüssigen Ton zeigen; letzterer kann wohl auch zu einer

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. (Fortsetzung.) 271-282