

Während A. FRENZEL im Terrain selbst die Entstehung des Mehlquarzes aus dem Amethyst verfolgen und erklären konnte, ist die Herkunft unserer Varietät noch ganz unerforscht, so daß man nur Vermutungen aufstellen kann. Die Art des Vorkommens spricht mehr für die Entstehung aus wässriger Lösung. Das Siliciumdioxyd kommt, wie schon erwähnt, zusammen mit dem Kalke als dünne Schicht auf dem dichten Kreidekalke vor. Der Kalkstein, in welchen das Siliciumdioxyd vorkommt, ist unzweifelhaft hier auskristallisiert. Möglicherweise trugen jene Wässer, welche durch die Klüftungen und Sprünge des Kalksteines durchfließend aufgelöstes Calciumbicarbonat führten, auch aufgelöste Kieselsäure mit sich, die dann zusammen mit dem Kalkcarbonat auskristallisierte und sich sedimentierte. Diese Auffassung nötigt uns zur Annahme, daß das (kohlen säurehaltige) Wasser, welches leicht den Kalkstein löst, auch den Quarz in Lösung bringen kann, der sich regelmäßig in den Kalken und Dolomiten des kroatischen Karstes findet.

Min.-petr. Institut zu Zagreb (Agram), 1912.

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

Von A. Beutell in Breslau.

Mit 2 Textfiguren.

(Schluß.)

Um der Besprechung dieser, für die Konstitution der verschiedenen Glieder der Arsenkiesgruppe wichtigen Frage, eine sichere Grundlage zu geben, lege ich den folgenden Betrachtungen die Ausführungen NERNST's zugrunde (NERNST, Theoretische Chemie 1907. p. 183), welcher den gegenwärtigen Stand der Isomorphielehre in folgender treffender Weise präzisiert: „Die Fähigkeit fester Stoffe, ein molekulares festes Gemisch zu bilden, ist eine ganz allgemeine; in weitaus den meisten Fällen aber sind Mischkristalle nur innerhalb gewisser Grenzen, nämlich derer der gegenseitigen Sättigung, darstellbar. Jeder feste Stoff vermag also jede andere Substanz mindestens spurenweise aufzunehmen und mit ihr eine, wenn auch meistens äußerst verdünnte, feste Lösung zu bilden; ihre Konzentration ist zweifellos außerordentlich klein, wenn der feste Stoff ein Metall und die zu lösende Substanz eine nicht metallische ist, oder vice versa, und sie entzieht sich meistens wegen ihrer Geringfügigkeit, obwohl wahrscheinlich sehr viel größer als im obigen Falle, der Wahrnehmung auch dort, wo es sich um Auflösung von festem Salz in Salz handelt. Mit der chemischen Analogie wächst der Grad der Mischbarkeit, so daß man die Fähigkeit, innerhalb weiterer Grenzen oder gar in jedem Mengenverhältnis Mischkristalle zu bilden, fast ausschließlich bei chemisch völlig vergleichbaren Stoffen antrifft. Da beim Falle

vollständiger Mischbarkeit alle Eigenschaften des Mischkristalls, also auch seine Form eine stetige Funktion der Zusammensetzung (genau wie bei jedem flüssigen oder gasförmigen Gemische) sein muß, da aber ein allmählicher, stetiger Ausgleich der Kristallform erfahrungsgemäß nur möglich ist, wenn bei den beiden reinen Kristallen bereits anfängliche Ähnlichkeit vorhanden war, so folgt (gewissermaßen als ein Spezialfall des obigen, viel allgemeineren Satzes) die MRSCHERLICH'sche Regel, daß häufig chemisch analoge Stoffe ähnliche Kristallform besitzen.

Zeigt die Mischungsreihe eine Lücke, so kann die Kristallform der Endglieder beliebig verschieden sein, während chemische Analogie doch im weitesten Maße vorhanden ist; da nun in den Mischungsreihen zu beiden Seiten der Lücke jeder Kristall gezwungen ist, sich der Kristallform des andern anzupassen, so deutet eine größere Ausdehnung der Mischungsreihe darauf hin, daß er sie anzunehmen eine gewisse Neigung besitzt, tatsächlich wird es dann oft beobachtet, daß auch in ganz reinem Zustande der eine Kristall als labile Modifikation die Form des anderen anzunehmen vermag (Isodi—Isopolymorphie).

Sozusagen versteckt liegt also der Isomorphie die Regel zugrunde, daß die Mischbarkeit mit der chemischen Analogie wächst.“

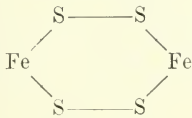
Da auf die große Ähnlichkeit im Habitus des Markasits und des Arsenkieses, sowie auf die Verschiedenheiten zwischen Arsenkies und Löllingit wiederholt hingewiesen worden ist, so erübrigt nur noch die Diskussion der chemischen Analogie, weil sie sich nach den Ausführungen NERNST's in dem Grade der Mischbarkeit widerspiegeln muß.

Wie aus den Tabellen 3, 4 und 2 hervorgeht, enthält nach den bisher ausgeführten Analysen

der Markasit	bis	9,5 %	SAsFe
der Löllingit	„	35,7 „	SAsFe
der Arsenkies	{	„	13,2 „ S ₂ Fe
		„	19,0 „ As ₂ Fe

beigemischt. Die Mischbarkeit ist zwar eine beschränkte, doch geht sie weit hinaus über diejenigen Beimengungen, die man als Verunreinigungen zu bezeichnen pflegt und die nur in Spuren auftreten. Während aus solchen spurenweisen Beimengungen auf chemische Analogie zwischen den Komponenten nicht geschlossen werden kann, weisen die aufgefundenen Beimengungen von S₂Fe, As₂Fe und SAsFe immerhin schon auf eine beträchtliche chemische Ähnlichkeit hin. Nun sind Schwefel und Arsen so unähnliche Elemente (sie gehören verschiedenen Gruppen des periodischen Systems an), daß an eine gegenseitige isomorphe Vertretung nicht zu denken ist. Die Untersuchungen von RETGERS haben ergeben, daß viel ähnlichere Elemente isomorphe Verbindungen nicht zu

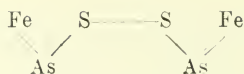
bilden vermögen. Wenn hiernach die chemische Analogie nicht in der Ähnlichkeit der Komponenten begründet ist, so kann sie nur auf der gleichen Konstitution beruhen. Auf diese Weise führt die bereits als notwendig erkannte Verdoppelung der Arsenkiesformel mit Notwendigkeit auch auf die Verdoppelung der Markasit- und Löllingitformel, so daß der Arsenkiesformel $S_2As_2Fe_2$ für Markasit und Löllingit die Formeln S_4Fe_2 und As_4Fe_2 an die Seite zu stellen sind. Auch diese Konsequenz ist bereits von GROTH gezogen worden. Der GROTH'schen Konstitutionsformel für Arsenkies würden die folgenden Konstitutionsformeln für Markasit und Löllingit entsprechen:



Übrigens ist die Verdoppelung der Markasit- und Löllingitformel auch deshalb unbedingt notwendig, weil isomorphe Substanzen ein ähnliches Molekularvolumen besitzen müssen.

Wenn dem Markasit und dem Löllingit die Formeln S_4Fe_2 und As_4Fe_2 zukommen, so wird man die Frage aufwerfen müssen, ob der Arsenkies $S_2As_2Fe_2$ überhaupt noch als Doppelsalz von Markasit und Löllingit aufgefaßt werden kann. Betrachtet man ihn nicht als Doppelsalz, sondern als völlig selbständige Verbindung, so fällt das Hauptargument RETGERS' fort, welcher isomorphe Mischungen zwischen Arsenkies und Markasit, sowie zwischen Arsenkies und Löllingit gerade deshalb für unmöglich hielt, weil sich die Komponenten nicht mit dem Doppelsalz mischen können. Nun ist diese RETGERS'sche Hypothese durch so viele Tatsachen gestützt, daß sie einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit besitzt, und es ist daher nicht anzunehmen, daß der Arsenkies eine Ausnahme von derselben machen sollte. Vielmehr dürfte sich das abweichende Verhalten desselben dadurch erklären, daß er kein Doppelsalz ist. Deshalb liegt auch bei den Kurven, welche den Zusammenhang zwischen der Länge der a-Achse und der chemischen Zusammensetzung zur Darstellung bringen, der Normalarsenkies nicht außerhalb der Kurve (wie es bei Doppelsalzen stets der Fall ist), sondern als Knickpunkt in derselben.

Nachdem die obigen Betrachtungen zu dem Resultat geführt haben, daß die Arsenkiesformel mindestens verdoppelt werden muß, bleibt noch zu untersuchen, welche Stellung den Atomen im Molekül anzuweisen ist. Außer der bereits erwähnten Konstitutionsformel von GROTH, ist von STARKE, SHOCK und EDGAR SMITH (Journ. Am. Chem. Soc. 1897. 19. p. 948; N. Jahrb. f. Min. etc. 1899. II. p. 10) die folgende Gruppierung in Vorschlag gebracht worden:



Zur Begründung derselben führen die Verfasser die Tatsache ins Feld, daß sich der gesamte Schwefel durch heißen Wasserstoff aus dem Arsenkies austreiben läßt, woraus hervorgehen soll, daß der Schwefel mit dem Eisen nicht direkt verbunden sein kann. Daß diese Formel höchst unwahrscheinlich ist, geht aus folgender Überlegung hervor. Da an der Isomorphie des Markasits und Arsenkieses nach dem Vorhergehenden nicht zu zweifeln ist, und da dieselbe bei der großen Verschiedenheit der Komponenten nur durch die gleiche Konstitution zu erklären ist, so muß sich die Formel des Arsenkieses ohne weiteres auf den Markasit anwenden lassen. Dies ist jedoch nicht der Fall, da sie nur für das dreiwertige Arsen möglich ist.

Die Untersuchung der bei der Vakuumdestillation erhaltenen Destillate hatte für den Normalarsenkies zu folgender Konstitutionsformel geführt (dies. Centralbl. 1911. p. 316):



2. Glaukodot und Glanzkobalt.

Der Habitus der Kristalle ist bei den Glaukodoten derselbe wie beim Arsenkies; auch die chemische Analyse ergibt eine ganz ähnliche Zusammensetzung, nur ist das Eisen teilweise durch Kobalt vertreten. GROTH schreibt dem Glaukodot (Tab. Übers. 1898. p. 23) die Formel $(\text{Fe}, \text{Co}) \text{AsS}$ oder $(\text{Fe}, \text{Co}) (\text{As}, \text{S})_2$ zu. Er spricht somit den Glaukodot als eigene Mineralspezies an, deren Formel von demselben Typus wäre, wie die Arsenkiesformel; aus seiner zweiten Formel geht hervor, daß er eine isomorphe Vertretung des Schwefels durch Arsen annimmt.

Anstatt der Annahme einer gegenseitigen Vertretung von Arsen und Schwefel, die vom chemischen Standpunkte als höchst unwahrscheinlich gelten muß, kann ebenso wie beim Arsenkies auch an eine isomorphe Beimengung von S_4Fe_2 und As_4Fe_2 gedacht werden, wie sie für die Arsenkiese nachgewiesen worden ist. Eine dritte Möglichkeit besteht in der Annahme einer selbständigen Eisen- neben einer selbständigen Kobaltverbindung von der Formel SAsFe beziehentlich SAsCo . Die letztere Ansicht ist von TSCHERMAK vertreten worden (Sitzungsber. Akad. Wien 1867. 55. p. 447; No. 9, 72; N. Jahrb. f. Min. etc. 1867. p. 477 u. 713), welcher große Kristalle von Håkansboda untersucht hatte. Inzwischen hat sich das Analysenmaterial vermehrt, sodaß sich die Isomorphieverhältnisse

Tabelle 8. Glaukodot.

	S	As	Fe	Co	Summe	Inklusive	S : As : (Fe + Co)
1. Skutterud . . .	17,57	47,55	26,54	8,31	99,97	—	55 : 63 : 47 + 14 = 1,0 : 1,1 : 1,1
2. " . . .	13,34	46,76	26,36	9,01	99,47	—	54 : 62 : 47 + 15 = 1,0 : 1,1 : 1,1
3. " . . .	18,06	46,01	26,97	8,38	99,42	—	56 : 61 : 48 + 14 = 1,0 : 1,1 : 1,1
4. " . . .	—	—	28,77	6,50	—	—	— 52 + 11 = — — —
5. " . . .	17,48	47,45	30,91	4,75	100,59	—	55 : 63 : 55 + 8 = 1,0 : 1,1 : 1,1
6. " . . .	19,01	45,84	16,27	18,64	99,76	—	59 : 61 : 29 + 32 = 1,0 : 1,0 : 1,0
7. " . . .	18,67	45,74	16,46	16,18	99,85	2,80 Ni	58 : 61 : 29 + 27 = 1,0 : 1,1 : 1,0
8. Håkansboda . . .	19,80	44,03	19,34	16,06	99,23	—	62 : 59 : 34 + 27 = 1,0 : 1,0 : 1,0
9. " . . .	19,85	44,30	19,07	15,00	100,00	0,80 Ni + 0,98 Si O ₂	62 : 59 : 34 + 25 = 1,0 : 1,0 : 1,0
10. Siegen . . .	19,98	42,53	25,98	8,67	100,00	2,84 Sb	62 : 59 : 46 + 15 = 1,0 : 1,0 : 1,0
11. " . . .	20,86	42,94	28,03	8,92	100,75	—	65 : 57 : 50 + 15 = 1,1 : 1,0 : 1,1
12. " . . .	19,08	43,14	24,99	9,62	100,75	1,04 Sb, 2,36 Cu, 0,52 Gangart	59 : 57 : 45 + 14 = 1,0 : 1,0 : 1,0
13. Franconia . . .	17,84	41,41	32,94	6,45	98,67	—	56 : 55 : 59 + 11 = 1,0 : 1,0 : 1,3
14. Graham . . .	18,84	42,22	33,32	4,09	100,00	0,60 Sb, 0,93 Ni	59 : 56 : 59 + 9 = 1,1 : 1,0 : 1,2
15. Huasco . . .	20,21	43,20	11,90	24,77	100,08	Ni Spur	63 : 58 : 21 + 42 = 1,1 : 1,0 : 1,1
16. San Simon . . .	20,10	42,80	26,50	7,80	97,20	—	63 : 57 : 47 + 18 = 1,1 : 1,0 : 1,1
17. Chile . . .	19,81	41,48	33,12	3,95	98,36	—	62 : 55 : 59 + 7 = 1,1 : 1,0 : 1,2
18. Copiapó . . .	20,25	44,30	30,31	5,84	100,60	—	63 : 59 : 54 + 10 = 1,1 : 1,0 : 1,1
19. Håkansbo . . .	18,41	38,80	20,14	16,36	100,00	0,46 Ni	57 : 52 : 36 + 28 = 1,1 : 1,0 : 1,2

auf rein chemischem Wege mit ziemlicher Sicherheit feststellen lassen. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung aller bekannten Analysen, wie sie sich in HINTZE'S Handbuch p. 865 findet. Neu hinzugefügt ist nur eine einzige, vom Verfasser ausgeführte Analyse eines Kristalls von Håkansbo. Um eine bessere Einsicht in die empirische Zusammensetzung der Glaukodote zu erlangen, wurden der Tabelle die Atomverhältnisse von S : As : (Fe + Co) beigefügt.

Man ersieht aus dieser Tabelle zunächst, daß das Atomverhältnis S : As : (Fe Co) ungefähr gleich 1 : 1 : 1 ist; die größte Abweichung beträgt drei Einheiten der ersten Dezimale. Was das Atomverhältnis zwischen Eisen und Kobalt anbelangt, so ist es in vier Glaukodoten von Skutterud nahezu wie 1 : 1, was auf einen, dem Normalarsenikies entsprechenden Normalglaukodot hinweist, dem die Formel S_2As_2CoFe zuzuschreiben wäre. Nur in dem Glaukodot von Huasco überwiegt das Kobalt; in den übrigen findet sich ein z. T. sehr beträchtlicher Überschuß von Eisen.

Es fragt sich nun, wie die von dem Normalglaukodot abweichenden Vorkommen zu deuten sind. Da sich die Arsenkiese als Mischungen des Normalarsenikies $S_2As_2Fe_2$ mit S_4Fe_2 und As_4Fe_2 herausgestellt haben, so liegt es nahe, die Glaukodote in gleicher Weise aufzufassen. Um zu prüfen, ob diese Vermutung mit dem vorhandenen Analysenmaterial im Einklang ist, wurden die Atomzahlen von Schwefel und Arsen gleichgemacht und der Überschuß des einen oder des anderen als S_4Fe_2 oder As_4Fe_2 abgerechnet. Die Rechnung ergibt, daß der Gehalt an As_4Fe_2 von 2,06 bis 8,24 % steigt, während der Gehalt an S_4Fe_2 zwischen 0,60 und 4,80 % schwankt. Setzt man die zulässige Fehlergrenze auf eine Einheit der ersten Dezimale fest, so führen von 19 Analysen 13 auf das richtige Atomverhältnis $S : As : (Fe Co) = 1 : 1 : 1$. Die Analysen, welche größere Abweichungen aufweisen, haben im allgemeinen einen Überschuß von Metall. Unter diesen befindet sich auch die Analyse des Verfassers von Håkansbo, welche auf das Atomverhältnis 1,6 : 1,0 : 1,2 führt. Durch Anschleifen und Polieren von Stückchen desselben Kristalls konnte ich Einschlüsse von Magnet Eisen nachweisen. Es liegt nahe, den Überschuß an Eisen auch bei den übrigen Analysen auf die gleiche Weise zu erklären. Die Übereinstimmung der Analysen mit der Annahme, daß die Glaukodote als Mischungen eines Normalglaukodots von der Formel S_2As_2FeCo mit S_4Fe_2 und As_4Fe_2 anzusehen sind, ist hiernach eine vorzügliche. Die folgende Zusammenstellung enthält die für jeden Glaukodot in Abzug gebrachten Gewichtsprozent von S_4Fe_2 und As_4Fe_2 sowie die Atomverhältnisse von S : As : (Fe + Co).

Tabelle 9.

	Nach Abzug von		S:As:(Fe+Co)	S:As:(FeCo)
	S ₄ Fe ₂	As ₄ Fe ₂		
1. Skutterud	—	8,24	55:55:43+14	=1,0:1,0:1,0
2. "	—	8,24	54:54:43+15	=1,0:1,0:1,1
3. "	—	5,15	56:56:46+14	=1,0:1,0:1,1
5. "	—	8,24	55:55:56+8	=1,0:1,0:1,2
6. "	—	2,06	59:59:28+32	=1,0:1,0:1,0
7. "	—	3,09	58:58:28+27	=1,0:1,0:1,0
8. Håkansboda	1,80	—	59:59:33+27	=1,0:1,0:1,0
9. "	1,80	—	59:59:32+25	=1,0:1,0:1,0
10. Siegen	1,80	—	59:59:49+15	=1,0:1,0:1,1
11. "	4,80	—	57:57:46+15	=1,0:1,0:1,1
12. "	—	6,18	52:52:41+14	=1,0:1,0:1,1
13. Franconia	0,60	—	55:55:58+11	=1,0:1,0:1,3
14. Graham	1,80	—	56:56:58+9	=1,0:1,0:1,2
15. Huasco	3,00	—	58:58:19+42	=1,0:1,0:1,0
16. San Simon	3,60	—	57:57:44+18	=1,0:1,0:1,1
17. Chile	4,20	—	55:55:56+7	=1,0:1,0:1,1
18. Copiapó	2,40	—	59:59:52+10	=1,0:1,0:1,0
19. Håkansbo	3,00	—	52:52:33+28	=1,0:1,0:1,2

Die Atomzahlen von Eisen und Kobalt befinden sich auch nach dem Abzug von S₄Fe₂ und As₄Fe₂ nicht im Verhältnis von 1:1, wie es bei Normalglaukodot sein müßte, sondern es ist im allgemeinen ein beträchtlicher Überschuß an Eisen zu konstatieren. Nur die Nummern 7, 8 und 19 führen nahezu auf das Verhältnis Fe:Co = 1:1. Es ist daher wahrscheinlich, daß sich bei den übrigen Glaukodoten außer Markasit respektive Löllingit als vierte Komponente noch Arsenkies zugesellt.

Die Berechnung derselben Analysen auf Grund der TSCHERMAK'schen Hypothese, daß die Glaukodote isomorphe Mischungen von SAsFe und SAsCo seien, führt auf die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate. Die Berechnung wurde in der Weise ausgeführt, daß zunächst die Gewichtsprozente Schwefel und Arsen, welche zum Eisen gehören, abgezogen wurden. Wenn die Hypothese zutreffend wäre, müßte für 1 Atom Kobalt je 1 Atom Arsen und Schwefel übrig bleiben. Es müßte sich das Verhältnis S:As:Co = 1:1:1 ergeben.

Schätzt man die zulässige Fehlergrenze der Atomzahlen wiederum auf eine Einheit der ersten Dezimale, so stimmen von den 19 Analysen nur 4 mit der Theorie überein (No. 6, 7, 8 und 9), und zwar sind es dieselben, welche nahezu die Zusammensetzung des Normalglaukodots besitzen. Die übrigen führen zum großen

Tabelle 10. Umrechnung des Glaukodots auf $SAsFe + nSAsCo$.

	SAsFe			SAsCo			S : As : Co
	Fe	S	As	Co	S	As	
1. Skutterud	26,54	15,2	35,7	8,31	2,4	11,8	1,0:2,3:2,0
2. "	26,36	15,0	35,4	9,01	2,3	11,4	1,0:2,1:2,1
3. "	26,97	15,4	36,2	8,38	2,7	9,8	1,0:1,4:1,7
5. "	30,91	17,6	41,5	4,75	—0,1	6,0	— 1,0:1,0
6. "	16,27	9,3	21,8	18,64	9,7	24,0	1,0:1,0:1,0
7. "	16,46	9,4	22,2	16,18	9,3	23,5	1,1:1,1:1,0
8. Håkansböda	19,34	11,0	25,8	16,06	8,8	18,2	1,1:1,0:1,1
9. "	19,07	10,8	25,6	15,00	9,0	18,7	1,1:1,0:1,0
10. Siegen	25,98	14,8	35,0	8,67	5,2	7,5	1,6:1,0:1,5
11. "	28,03	16,0	37,5	8,92	4,9	5,4	2,1:1,0:2,1
12. "	22,90	13,0	30,7	9,62	3,7	12,4	1,0:1,4:1,3
13. Franconia	32,94	18,8	44,3	6,45	— 1,0	— 2,9	— — —
14. Graham	33,32	19,0	44,7	4,09	—0,2	— 2,5	— — —
15. Huasco	11,94	6,8	16,0	24,77	13,4	27,2	1,2:1,0:1,2
16. San Simon	26,50	15,1	35,5	7,80	5,0	7,3	1,6:1,0:1,3
17. Chile	33,12	18,8	44,3	3,95	1,0	— 2,8	1,0 — :2,0
18. Copiapó	30,31	17,2	40,6	5,84	3,0	3,7	1,8:1,0:2,0
19. Håkansbo	20,14	11,4	27,0	16,36	7,0	11,8	1,5:1,0:1,7

Teil zu ganz falschen Atomverhältnissen, und selbst die 4 übereinstimmenden haben ungenauere Werte als nach der vom Verfasser angegebenen Umrechnung. Somit befindet sich die Annahme, daß die Glaukodote als Mischungen von $SAsFe$ und $SAsCo$ anzusprechen wären, im Widerspruch mit den Resultaten der chemischen Analyse.

Die geometrischen Konstanten des Glaukodots (von Håkansboda nach LEWIS, Zeitschr. f. Krist. etc. 1. p. 67; 2. p. 518; HINTZE, Handbuch d. Min. p. 861), Markasits, Arsenkieses und Löllingits sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

	a	Differenz	c	Differenz
Markasit	0,7662		1,2342	
Glaukodot	0,6942	0,0720	1,1925	0,0417
Arsenkies	0,6830	0,0112	1,1923	0,0002
Löllingit	0,6689	0,0141	1,2331	— 0,0404

Während die Differenzen in der c-Achse ungefähr gleich, wenn auch von verschiedenem Vorzeichen sind, zeigen die Differenzen der a-Achse eine große Verschiedenheit. Die Mischbarkeit des Glaukodots mit Markasit und Löllingit ist ungefähr die gleiche. Im Maximum kommt auf etwa 7 Moleküle Normalglaukodot je ein Molekül Markasit oder Löllingit.

Um über die Konstitution des Glaukodots Aufschluß zu erhalten, wurde vom Verfasser dasselbe Verfahren wie beim Arsenkies in Anwendung gebracht. Die Resultate der Vakuumdestillation sind bereits in dies. Centralbl. 1911. p. 411—415 niedergelegt. Als wahrscheinlichste Formel hatte sich die folgende ergeben:



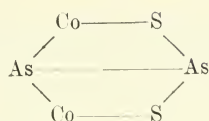
Im Anschluß an diese Untersuchungen, welche sich bisher ausschließlich auf Mineralien der rhombischen Sulfide und Sulfarsenide bezogen, wurde noch ein Glied der regulär-pentagonalen Reihe zum Vergleich herangezogen. Über diese Versuche ist in dies. Centralbl. 1911. p. 663 bereits ausführlich berichtet worden.

Es ergab sich, daß die Konstitution des Kobaltglanzes verschieden ist von der des Glaukodots; wahrscheinlich entspricht ihm die folgende Konstitutionsformel:

Tabelle 11.

	S	As	Co	Fe	Verschiedenes	Stimme	S : As : (Co Fe)	Co : Fe
1. Philipshoffnung, SCHEFFEL	19,10	44,75	29,77	6,38	—	100,00	1,0 : 1,0 : 1,0	50 : 11
2. " " " " " " " " " " " " " "	23,93	37,13	24,70	12,36	—	99,32	1,5 : 1,0 : 1,3	—
2a. " " " " " " " " " " " " " "	18,91	45,00	29,93	6,16	1,20 Gangart	100,00	1,0 : 1,0 : 1,0	58 : 11
3. Morgenröte, SCHEFFEL	19,35	45,31	33,71	1,62	—	99,99	1,0 : 1,0 : 1,0	57 : 3
4. Oravtzeza, A. v. HUBERT	19,75	44,13	30,37	5,75	—	100,00	1,0 : 1,0 : 1,0	52 : 10
5. " " " " " " " " " " " " " "	19,78	43,63	32,02	4,56	—	99,99	1,1 : 1,0 : 1,1	—
5a. " " " " " " " " " " " " " "	18,95	44,72	32,81	3,52	—	100,60	1,0 : 1,0 : 1,0	56 : 6
6. Nordmarken, FLANK	20,23	44,77	29,17	4,72	1,68 Ni	100,57	1,0 : 1,0 : 1,0	49 : 8
7. Skutterud, STRØMVER	20,08	43,46	33,10	3,23	—	99,87	1,1 : 1,0 : 1,1	—
7a. " " " " " " " " " " " " " "	19,08	44,86	34,17	1,89	—	100,00	1,0 : 1,0 : 1,0	58 : 3
7b. " " " " " " " " " " " " " "	17,63	46,76	35,61	—	—	100,00	1,0 : 1,1 : 1,1	—
8. Skutterud, EBBINGHAUS	20,25	42,97	32,07	3,42	1,63 Quarz	100,34	1,1 : 1,0 : 1,0	—
8a. " " " " " " " " " " " " " "	19,27	45,17	33,72	1,84	—	100,00	1,0 : 1,0 : 1,0	57 : 3
8b. " " " " " " " " " " " " " "	17,87	47,03	35,10	—	—	100,00	1,0 : 1,1 : 1,06	—
9. Kletti Gruben (Jaipur), MALLET	19,46	43,87	28,30	7,83	Sb, Ni Spur, 0,8 Gangart	100,26	1,1 : 1,0 : 1,1	—
9a. " " " " " " " " " " " " " "	18,94	44,92	28,98	7,16	—	100,00	1,0 : 1,0 : 1,0	49 : 13
10. Håkansbo, BEUTELL	21,48	42,88	32,36	2,92	0,32 Ni	99,96	1,2 : 1,0 : 1,1	—
10a. " " " " " " " " " " " " " "	19,45	45,62	34,44	0,12	0,37 " "	100,00	1,0 : 1,0 : 1,0	—
10b. " " " " " " " " " " " " " "	19,36	45,76	34,54	—	0,34 " "	100,00	1,0 : 1,0 : 1,0	—
11. Oravtzeza, MADERSACH	20,19	48,19	26,89	—	—	100,00	1,2 : 1,2 : 1,0	—
12. Tynaberg, KIESEL	19,66	47,15	30,03	2,56	0,01 Cu, 0,59 Pb	100,00	1,1 : 1,1 : 1,0	51 : 5
13. Schladming, M. GAY	18,73	43,12	29,20	5,30	3,20 Ni	99,55	1,0 : 1,0 : 1,1	49 : 9
14. Tambillos (Cochimbo), DOMEYKO	16,64	52,35	16,57	14,30	—	99,86	1,0 : 1,4 : 1,0	—
15. Baitre, " " " " " " " " " " " " " "	18,60	42,70	27,50	11,50	—	100,30	1,0 : 1,0 : 1,2	—
16. Nörtl. Ontario, J. S. DE LURY ¹	20,73	44,55	29,10	4,55	0,97 Ni	99,90	1,1 : 1,0 : 1,0	49 : 8

¹ Am. Journ. Sc. 1906. 21. p. 275—276. Zeitschr. f. Krist. 1908. 44. p. 532.



Wie aus der folgenden Tabelle 11 ersichtlich ist, und wie schon in dies. Centralbl. (1911. p. 670) ausgeführt ist, ergibt die Berechnung, daß dem Glanzkobalt meistens S_4Fe_2 beigemischt ist. Die verschiedenen Varietäten vom Kobaltglanz stellen daher isomorphe Mischungen von Normalkobaltglanz ($S_2As_2Co_2$) mit Pyrit dar, doch weist der nach der Abrechnung des Pyrits übrig bleibende Eisengehalt noch auf eine dritte Komponente hin. Als solche kommt nur $S_2As_2Fe_2$ in Betracht, weil Substanzen von anderem Atomverhältnis nicht auf die aus den Analysen berechnete Proportion $S : As : Co Fe = 1 : 1 : 1$ führen könnten.

Aus dem in der letzten Kolonne berechneten Atomverhältnis zwischen Co und Fe, welches gleichzeitig das Molekularverhältnis zwischen $S_2As_2Co_2$ und $S_2As_2Fe_2$ darstellt, geht hervor, daß im Maximum auf 5 Moleküle Normalkobaltglanz 1 Molekül $S_2As_2Fe_2$ kommt. Das Sulfarsenid des Eisens ist zwar bisher nur als rhombischer Arsenkies beobachtet, doch muß hiernach auch eine regulär-pentagonale Modifikation existieren.

Die Isomorphieverhältnisse des Glanzkobalts sind denen des Glaukodots sehr ähnlich, nur fehlt eine Beimischung von As_4Fe_2 .

Ergebnisse:

1. Die Zusammensetzung der Arsenkiese läßt sich durch die allgemeine Formel $S_2Fe + nAs_2Fe$ ausdrücken.
2. Die hohe Dichte des Normalarsenkieses, sowie die graphische Darstellung der Beziehungen zwischen Schwefelgehalt und Länge der a-Achse beweisen, daß der Normalarsenkies keine isomorphe Mischung von S_2Fe und As_2Fe darstellt, sondern als selbständige chemische Verbindung — nicht als Doppelsalz — angesprochen werden muß.
3. Die Arsenkiese, welche in der Zusammensetzung vom Normalarsenkies abweichen, sind Mischungen desselben mit Markasit einerseits und mit einer labilen Modifikation von As_4Fe_2 anderseits.
4. Die Zunahme der a-Achse mit zunehmendem Schwefelgehalt ist verschieden ober- und unterhalb des Schwefelgehaltes des Normalarsenkieses, d. h. von 19,63 % ab.
5. Die arsenhaltigen Markasite sind Mischungen von Markasit mit Normalarsenkies.
6. Die Molekularformel des Arsenkieses ist mindestens $S_2As_2Fe_2$, ebenso sind die Molekularformeln für Markasit und für die labile Modifikation des Eisenarsenids mindestens S_4Fe_2 und As_4Fe_2 .

7. Die Konstitutionsformel des Arsenkieses ist höchst wahrscheinlich



8. Die Glaukodote können nicht als isomorphe Mischungen von $SAsFe$ und $SAsCo$ aufgefaßt werden, da die Ergebnisse der quantitativen Analyse mit dieser Annahme im Widerspruch stehen.

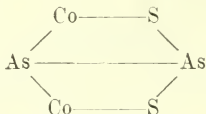
9. Die Glaukodote sind Mischungen des Normalglaukodots S_2As_2FeCo mit Markasit S_4Fe_2 resp. As_4Fe_2 , dem sich jedoch im allgemeinen noch Arsenkies S_2As_2Fe zugesellt.

10. Die Konstitutionsformel des Glaukodots ist höchstwahrscheinlich die folgende:



11. Die Glanzkobalte sind Mischungen von $S_2As_2Co_2$ mit $S_2As_2Fe_2$, zu dem meist noch Pyrit S_4Fe_2 hinzutritt.

12. Die Konstitutionsformel des Normalglanzkobalts ist wahrscheinlich die folgende:



13. Der Kobaltglanz kann nach der angegebenen Konstitutionsformel nicht als Doppelsalz aufgefaßt werden.

Breslau, Min. Institut der Universität, Februar 1912.

Die optischen Eigenschaften des Dysanalyts von Vogtsburg und von Schelingen im Kaiserstuhl.

Von J. Soellner in Freiburg i. Br.

Mit 3 Textfiguren.

Eine genaue Untersuchung der optischen Eigenschaften des Dysanalyts von Vogtsburg im Kaiserstuhl, die mit Rücksicht auf die Beziehungen desselben zum Perowskit naheliegend gewesen wäre, fehlte bis jetzt. KNOR¹, der wohl zuerst den Dysanalyt mikroskopisch untersuchte, gibt an, daß derselbe selbst als feinstes

¹ KNOR, A., Der Kaiserstuhl im Breisgau. Leipzig 1892. p. 43.

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. \(Schluß.\) 299-310](#)