

### 3. Ueber morphotropische Beziehungen zwischen anorganischen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen.

Von Herrn F. RINNE in Berlin.

Bei Gelegenheit der Beschreibung von Zinkitkrystallen wies Verfasser <sup>1)</sup> auf die Aehnlichkeit der Krystallformen des Zinkoxydes und der entsprechenden Schwefelverbindung, des Würtzites, hin. Es sind diese beiden Substanzen nicht nur demselben Systeme angehörig und gleicherweise durch Hemimorphismus in Richtung der Verticalaxe ausgezeichnet, auch ihre Axenverhältnisse sind mit Leichtigkeit und ungezwungen auf einander zu beziehen, wie folgender Vergleich ergibt:

Zinkit,  $ZnO$ , hexagonal hemimorph,  $a : \frac{1}{2}c = 1 : 0,8109$ ,  
 Würtzit,  $ZnS$ , hexagonal hemimorph,  $a : c = 1 : 0,8002$ .

Die Aehnlichkeit der beiden Substanzen ist hiernach eine so grosse, dass im vorliegenden Falle von einem Isomorphismus zwischen diesen sich entsprechenden Sauerstoff- und Schwefelverbindungen gesprochen werden könnte.

Da der Verdacht der Zufälligkeit indess bei Feststellung derartiger Beziehungen nicht ohne Weiteres ausgeschlossen bleibt, so ist eine weitere Prüfung an der Hand anderer Beispiele, wenn möglich auch aus anderen Gruppen, angebracht, um Näheres über die morphotropischen Verhältnisse von Sauerstoff und Schwefel bei anorganischen Substanzen zu erfahren.

Unter den Mineralien sind nun sich entsprechende Sauerstoff- und Schwefelverbindungen keine Seltenheit. Hierher gehörige, künstlich dargestellte Substanzen füllen die noch bleibenden Lücken zum Theil aus.

Im Folgenden soll eine Prüfung der thatsächlichen Verhältnisse versucht werden, und zwar seien zunächst die nach der Formel  $M_2 R_3$  aufgebauten Sauerstoff- und Schwefelverbindungen betrachtet.

<sup>1)</sup> F. RINNE. Beiträge zur Kenntniss des Krystallsystems des Zinkoxyds (Zinkits, Rothzinkerzes). Neues Jahrbuch für Mineralogie, 1884, Bd. II, p. 170.

**Sb<sub>2</sub> O<sub>3</sub>** und **Sb<sub>2</sub> S<sub>3</sub>**. Nach den Messungsergebnissen, welche LASPEYRES<sup>1)</sup> an den Valentiniten von Bräunsdorf, Prizibram und Constantine erhielt, lassen sich als Axenverhältniss dieser Krystalle folgende Mittelwerthe aufstellen:

$$a : b : c = 0,391365 : 1 : 0,33666.$$

Den Formen des Antimonglanzes wird passend das Axenverhältniss zu Grunde gelegt, welches EDW. S. DANA<sup>2)</sup> durch seine Messungen an den schönen Krystallen aus Japan ableitete. Dasselbe lautet:

$$a : b : c = 0,99257 : 1 : 1,01789.$$

In obiger Form ist die herrschende Beziehung in den Axenlängen des Valentinit und des Antimonglanzes etwas verschleiert. Durch Verdreifachung der Axen a und c des ersteren Minerals tritt eine solche heraus. Man erhält dann:

Valentinit, Sb<sub>2</sub> O<sub>3</sub>, rhombisch.  $a : b : c = 1,174095 : 1 : 1,00998$ .  
Antimonglanz, Sb<sub>2</sub> S<sub>3</sub>, rhombisch,  $a : b : c = 0,99257 : 1 : 1,01789$ .

Die Krystallsysteme der beiden Substanzen sind dieselben.

Die Längen der Axen c sind fast genau gleich. Der Hinblick auf die Schwierigkeit der Abmessungen an Valentinit lässt den Unterschied als äusserst geringfügig erscheinen. Hingegen ergibt der Vergleich der Axen a einen bezeichnenden Unterschied, auf den hier besonders hingewiesen wird, da Aehnliches bei den folgenden Verbindungen des Typus M<sub>2</sub> R<sub>3</sub> nicht zu verkennen ist.

Nicht unwichtig erscheint der Vergleich der Cohäsionsverhältnisse der beiden in Rede stehenden Minerale. Wie bekannt, lassen beide in vollkommener Weise sich in Blättchen nach  $\infty P\infty$  (010) zerlegen, sodass auch in dieser Beziehung eine Uebereinstimmung der Krystallstructur zu Tage tritt.

Im Senarmontit giebt es eine reguläre Gleichgewichtslage für die Substanz Sb<sub>2</sub> O<sub>3</sub>. In dieser Form ist Sb<sub>2</sub> S<sub>3</sub> noch nicht gefunden worden.

**Bi<sub>2</sub> O<sub>3</sub>** und **Bi<sub>2</sub> S<sub>3</sub>**. In der Natur ist das Wismuthoxyd, wie es als Wismuthocker vorliegt, nur als unansehnliches Verwitterungsproduct von Wismutherzen bekannt. Als Ersatz für die mangelnde, natürliche Krystallausbildung müssen hier deshalb die künstlichen Krystalle dienen, welche A. E. NORDENSKJÖLD<sup>3)</sup> bezüglich ihrer

<sup>1)</sup> H. LASPEYRES. Mineralogische Bemerkungen. Zeitschrift für Krystallographie u. s. w., 1884, Bd. IX, p. 162.

<sup>2)</sup> EDW. S. DANA. Ueber den Antimonglanz von Japan. Zeitschrift f. Krystallographie u. s. w., 1884, Bd. IX, p. 29.

<sup>3)</sup> A. E. NORDENSKJÖLD. Beitrag zur Kenntniss der Krystallformen einiger Oxyde. POGGEND. Ann 1861, Bd. 114, p. 622.

Formausbildung untersucht hat. Zum Vergleich mit ihnen dient der natürliche Wismuthglanz, dessen vollständiges Axenverhältniss von P. GROTH<sup>1)</sup> durch die Abmessung eines Krystalles von der Cerro de Tazna in Bolivien festgestellt wurde.

Die betreffenden Daten sind folgende:

Wismuthoxyd,  $\text{Bi}_2 \text{O}_3$ , rhombisch,  $a : b : c = 0,8165 : 1 : 1,0640$ .

Wismuthglanz,  $\text{Bi}_2 \text{S}_3$ , rhombisch,  $a : b : c = 0,9680 : 1 : 0,985$ .

Der Vergleich dieser beiden Substanzen ist mithin ohne weitere Umformung der Axenverhältnisse möglich, und es zeigt sich das gleiche Krystallsystem und eine recht auffallende Beziehung in den Längen der Verticalaxen. Gleichwie beim ersten Vergleich zwischen Valentinit und Antimonglanz erscheint fernerhin auch hier wiederum ein bezeichnender Unterschied zwischen den Werthen der Brachydiagonalen. Indess mag ein Theil dieser nicht unwesentlichen Abweichung vielleicht der nicht den höchsten Anforderungen entsprechenden Ausbildungsart der verglichenen Krystalle zuzuschreiben sein; die von NORDENSKJÖLD erlangten Winkeldaten über die künstlichen Wismuthoxyd-Krystalle sind, wie der Verfasser selbst bemerkt, nur angenähert richtige Grössen.

Die Cohäsionsverhältnisse sind für Wismuthoxyd von NORDENSKJÖLD nicht angegeben worden. Der natürliche Wismuthglanz spaltet, wie bekannt, gleich Valentinit und Antimonglanz nach  $\infty P_{\infty} (010)$  in vollkommener Weise.

**As<sub>2</sub> O<sub>3</sub>** und **Ar<sub>2</sub> S<sub>3</sub>**. Die Substanz  $\text{As}_2 \text{O}_3$ , der eine so bedeutsame Stellung in der Lehre vom Isomorphismus zukommt, krystallisirt, wie WÖHLER<sup>2)</sup> zuerst an Krystallen aus einem Kobalt-röstofen in Schwarzenfels (Hessen) wahrnahm, in zwei Modificationen, insofern als sie ein Mal in Gestalt von Oktaedern auftritt, dann aber auch in Formen sich darstellt, die lange Zeit als rhombische Combinationen angesprochen wurden. Durch DES-CLOIZEAUX<sup>3)</sup> wurde die monokline Natur der zweiten Modification an ihrem optischen Verhalten erkannt. Zu demselben Ergebniss gelangte auch A. SCHMIDT<sup>4)</sup>, welcher für Krystalle, die sich in Folge von Grubenbrand in Schmöllnitz gebildet hatten, das folgende Axenverhältniss aufstellen konnte:

$$a : b : c = 0,4040 : 1 : 0,3445; \beta = 87^{\circ} 2' 56''.$$

<sup>1)</sup> P. GROTH. Beitrag zur krystallographischen Kenntniss des Wismuthglanzes. Zeitschr. f. Krystallographie, 1881, Bd. V, p. 252.

<sup>2)</sup> F. WÖHLER. Ueber die Dimorphie der arsenigen Säure. POGGEND. Ann. 1832, Bd. 26, p. 177.

<sup>3)</sup> DES-CLOIZEAUX. Note sur la forme clinorhombique et les caractères optiques de l'acide arsénieux prismatique. Bull. d l. Société française de Minéralogie, 1887, Bd. X, p. 303.

<sup>4)</sup> A. SCHMIDT. Claudetitkrystalle von Szomolnok. Zeitschr. f. Krystallographie u. s. w., 1888, Bd. XIV, p. 575.

Für Auripigment gilt das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0,9240 : 1 : 1,0524.$$

Verdreifacht man, entsprechend dem beim Valentinit angewandten Verfahren, die Längen der Axen  $a$  und  $c$  der  $As_2O_3$ -Krystalle, so erhält man:

Claudetit,  $As_2O_3$ , monoklin,  $a : b : c = 1,2120 : 1 : 1,0335$ :

$$\beta = 87^\circ 2' 56''.$$

Auripigment,  $As_2S_3$ , rhombisch,  $a : b : c = 0,9240 : 1 : 1,0524$ ;

$$\beta = 90^\circ.$$

Wiederum erscheinen die Axen  $c$  bezeichnender Weise fast längengleich, während die Axen  $a$  recht beträchtlich von einander abweichen. Wie ersichtlich könnte dieser Unterschied in den Längen der Axen  $a$  leicht ganz zum Verschwinden gebracht werden, da sich diese beiden Diagonalen wie 3 : 4 verhalten ( $0,9240 : 3 = 0,3080$  und  $1,2120 : 4 = 0,3040$ ), indess scheint die Differenz gerade charakteristisch zu sein und ist deshalb besser nicht zu verwischen.

Die Krystallsysteme sind verschieden.

Die Frage, ob auch dem Auripigment das monokline System zukommt, wie BREITHAUPT aus anderen Gründen annehmen zu müssen glaubte, erhebt sich deshalb im Hinblick des Obigen von Neuem.

Nicht ohne Belang ist bei dem Vergleich der Verbindungen  $As_2O_3$  und  $As_2S_3$  die Wahrnehmung, dass auch diese beiden Substanzen in den sich entsprechenden Modificationen des Claudetits und Auripigments eine gleichgerichtete und gleich vollkommene Spaltbarkeit in ihrer Blättrigkeit nach dem seitlichen Pinakoide besitzen. In regulärer Form ist  $As_2S_3$  nicht bekannt.

Als nächste Gruppe sei die ausgedehnte, bereits in der Einleitung berührte Reihe solcher Oxyde und Sulfide betrachtet, welche nach der Formel  $MR$  aufgebaut sind. Ihnen schliessen sich eng die entsprechenden, mit den Sulfiden isomorphen Arsen- und Antimonverbindungen an. Von vornherein ist klar, dass, da  $ZnO$  und  $ZnS$  in ihren Gestalten grosse Aehnlichkeiten darbieten, auch die mit ihnen isomorphen Körper solche zeigen müssen.

Es ergibt sich, dass sowohl  $MS$  als  $MO$  als dimorphe Substanzen angesehen werden müssen, deren entsprechende Modificationen untereinander isomorph erscheinen. Und zwar sind es das reguläre und das hexagonale System, welchen die Körper angehören. Nicht bei allen hierher gehörigen Oxyden und Sulfiden sind beide Ausbildungsarten in der Natur bekannt. Auch nach Heranziehung der künstlich dargestellten Körper bleiben noch einige auszufüllende Lücken bestehen.

**ZnO und ZnS.** Eine solche Lücke bietet sogleich das Zinkoxyd dar, welches in der Natur und durch menschliches Zuthun nur in hexagonalen Krystallen gefunden bzw. gebildet ist. Bisweilen lässt sich an den Krystallgestalten deutlich der herrschende Hemimorphismus in Richtung der Axe  $c$  schon äusserlich erkennen. Das Axenverhältniss ist nach den Messungen des Verfassers (l. c., pag. 164) an künstlichen Krystallen von Lerbach (Harz)

$$a : c = 1 : 1,6219.$$

Das Zinksulfid andererseits weist beide Gleichgewichtslagen auf. In der Zinkblende erscheint es regulär in tetraëdisch-hemiëdrischer Ausbildung; der Würtzit stellt die hexagonale Form der Substanz dar. Dass der Würtzit hemimorph in Richtung der Verticalaxe ausgebildet ist, konnte FÖRSTNER<sup>1)</sup> an zierlichen Krystallen unbekanntem Fundortes feststellen. Seine Messungen ergaben für diesen Würtzit das Axenverhältniss

$$a : c = 0,8002.$$

Verfasser (l. c., pag. 164) machte seiner Zeit auf die auffällige Aehnlichkeit des Zinkits und Würtzits aufmerksam, die durch Zweitheilen der Axe  $c$  des Zinkits auch im Axenverhältniss heraustritt.

Zinkoxyd, ZnO, hexagonal hemimorph,  $a : \frac{1}{2}c = 1 : 0,8109$

Würtzit, ZnS, hexagonal hemimorph,  $a : c = 1 : 0,8002$ .

Noch etwas geringer erscheint der Unterschied dieser Längen bei Annahme des Axenverhältnisses, welches sich aus den Messungen von FRIEDEL<sup>2)</sup> an den von SIDOT<sup>3)</sup> dargestellten Würtzitkrystallen ergibt, und welches lautet

$$a : c = 1 : 0,8175.$$

Bei beiden Mineralien, Zinkit und Würtzit, wird basische und prismatische Spaltbarkeit nach  $\infty P(10\bar{1}0)$  angegeben.

**CdO und CdS.** Das dem Zink so nahe stehende Cadmium verhält sich auch in seinem Oxyd und Sulfid ganz denen des Zinks entsprechend. Doch ist die Kenntniss über die vier mit Wahrscheinlichkeit darstellbaren Ausbildungsarten noch nicht vollständig. Nur drei sind bislang zur Anschauung gekommen: die reguläre Form des Oxydes und die gleichfalls reguläre aber auch die hexagonale des Sulfides. Das Cadmiumoxyd wurde von

<sup>1)</sup> H. FÖRSTNER. Ueber künstlichen Wurtzit. Zeitschr. f. Krystallographie u. s. w. 1881, Bd. V, p. 363.

<sup>2)</sup> C. FRIEDEL. Sur les cristaux de sulfure de zinc obtenus par M. SIDOT., Compt. rend., 1866, Bd. 62, p. 1001.

<sup>3)</sup> SIDOT. Recherches sur la cristallisation de quelques sulfures métalliques. Compt. rend., 1866, Bd. 62, p. 999.

WERTHER<sup>1)</sup> in deutlichen, oktaëdrischen Krystallen beobachtet, das Cadmiumsulfid findet sich als isomorphe Beimischung in der regulären Zinkblende und liegt dann aber auch in den schönen, hexagonalen Krystallen des Greenockits vor. Ausgezeichnete Exemplare dieses gleichfalls in Richtung der c-Axe hemimorphen Minerals sind von MÜGGE<sup>2)</sup> gemessen worden. Das bezügliche Axenverhältniss heisst

$$a : c = 0,8109.$$

Die Aehnlichkeit desselben mit dem des Zinkits ist besonders hervorstechend: Die Axenverhältnisse erscheinen genau gleich gross bei den beiden Mineralien, die, nach den gebräuchlichen Angaben<sup>3)</sup>, auch die prismatische Spaltbarkeit nach  $\alpha P(10\bar{1}0)$  mit einander gemein haben.

**MnO und MnS.** Diese Manganverbindungen sind für die gepflogenen Betrachtungen dadurch von besonderem Interesse, als sie in vollständiger Entwicklung ihrer theoretisch vorauszusagenden Ausbildungsarten vorliegen. Sowohl vom MnO als auch vom MnS kennt man die reguläre und die hexagonale Entwicklungsform. Die Krystalle des Manganosits, an denen SJÖGREN<sup>4)</sup> die Combinationen O (111),  $\alpha O(101)$ , oder seltener  $\alpha O\alpha(100)$ , O (111) beobachten konnte, stellen die reguläre Form des MnO dar. Nach BLOMSTRAND<sup>5)</sup> spalten derbe Massen dieses Minerals von Långbanshytta in Wernland nach dem Würfel.

Entsprechender Weise bietet auch die Substanz MnS eine reguläre Entwicklung dar. Sie liegt in der Manganblende (Alabandin) vor, welche man in die tetraëdrisch-hemiëdrische Abtheilung des regulären Systems stellt. Sie entspricht in dieser Stellung der Zinkblende, deren so ausgeprägte, dodekaëdrische Spaltbarkeit man indess in ihr nicht vorfindet. Um so mehr Beachtung findet hier ihre Beziehung zu dem ihr (als regulären MnS) entsprechenden regulären MnO, das wie erwähnt, gleich ihr, nach dem Würfel Blättrigkeit besitzt.

So stehen sich also in diesem Falle bezüglich der Cohäsionsverhältnisse die regulären Formen von MnO und MnS näher als die von MnS und ZnS.

Was die hexagonalen Modificationen von MnO und MnS

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chemie, Bd. 55, S. 118.

<sup>2)</sup> O. Mügge. Greenockit von Kilpatrik in Schottland. Neues Jahrbuch f. Mineralogie u. s. w., 1882, Bd. II, S. 18.

<sup>3)</sup> Nach FRIEDEL (Compt. rend. 1866, p. 1002) spaltet indess Greenockit wie auch Würtzit nach  $\alpha P 2(11\bar{2}0)$ .

<sup>4)</sup> ANTON SJÖGREN. Mineralogiska notiser V. Manganförekosten i Nordmarken. Geologiska Fören. Förhandl. 1878—1879, Bd. IV, p. 156.

<sup>5)</sup> Ber. d. chem. Gesellsch., 1875, p. 130.

anlangt, so liegen beide als isomorphe Beimischungen vor. Im hexagonalen Rothzinkerz bedingt  $MnO$  die rothe Färbung der Krystalle, und  $MnS$  findet man im hexagonalen Erythrozinkit  $\{(Zn, Mn) S\}$ .

**FeO und FeS.** Wengleich das  $FeO$  auch nicht für sich in regulären Krystallen gefunden ist, so beweist doch das Vorkommen dieser Substanz als isomorphe Beimischung im Periklas ( $MgO$ ) sowohl als auch im Manganosit ( $MnO$ ), dass sie fähig ist, eine solche Gleichgewichtslage anzunehmen.

Dieselbe Schlussfolgerung ist auch für  $FeS$  erlaubt, welches in entsprechender Weise in der Zinkblende ( $ZnS$ ) und im Eisen-nickelkies (mit  $NiS$ ) vorkommt.

Dem Obigen zu Folge muss auch eine hexagonale Gleichgewichtslage für  $FeO$  und  $FeS$  erwartet werden. Bezüglich der letzteren Verbindung ist ihre Möglichkeit aus dem Vorhandensein von  $FeS$  im hexagonalen Würtzit ( $ZnS$ ) nur zu erschliessen, wenn man nicht geradezu den Magnetkies als hexagonalen Repräsentanten der Substanz  $FeS$  hinstellen und die schwankenden Analysenresultate dieses Minerals durch Verunreinigungen der Verbindung  $FeS$  erklären will. Es kann für diese Auffassung der Umstand angeführt werden, dass, wie bereits BREITHAUPT<sup>1)</sup> angiebt, die Winkelverhältnisse des Magnetkieses denen des Würtzites, Greenockites u. s. w. recht nahe stehen. Wohl die genauesten Messungen am Magnetkies konnte SELIGMANN<sup>2)</sup> an Kryställchen anstellen, die in Hohlräumen des analcimreichen Basaltes von den Cyclopen-Inseln sich vorfinden. Seine Messungen führten zu folgendem Axenverhältniss, das mit dem des Zinkits verglichen ist.

Magnetkies.  $FeS$  (?), hexagonal,  $a : c = 1 : 1,6502$

Zinkit,  $ZnO$ , hexagonal hemimorph,  $a : c = 1 : 1,6219$ .

Dass vom  $FeO$  gleichfalls eine hexagonale Form einmal gefunden werden wird, sei es auch nur als isomorphe Beimischung, ist recht wahrscheinlich.

**NiO und NiS.** Sowohl bei  $NiO$  als auch bei  $NiS$  kennt man die reguläre Formentwicklung. In regulären Oktaëdern wurde ersteres beim Gaarmachen Nickel führenden Kupfers bemerkt, und in derselben Form ist es in der Natur als Bunsenit bekant. Gleicherweise erscheint  $NiS$  im Eisennickelkies mit  $FeS$  in regulären, oktaëdrisch spaltenden Massen.

<sup>1)</sup> A. BREITHAUPT. Beiträge zur näheren Kenntniss einiger Kiese und der kiesbildenden Metalle, auch neue Isomorphien. POGGEND. Ann., 1840, Bd. 51, p. 515.

<sup>2)</sup> G. SELIGMANN. Magnetkies. Zeitschrift f. Krystallographie, 1886, Bd XI, p. 343.

In hexagonaler Ausbildung ist nur NiS vorhanden, welches Sulfid in den meist haarförmig dünnen Milleritkrystallen vorliegt. Man weist diesem Mineral seine Stellung in der rhomboëdrischen Abtheilung des hexagonalen Systems an, sodass es vereinzelt den anscheinend holoëdrisch ausgebildeten Krystallen des Greenockits (CdS), Würtzits [(Zn, Fe) S] gegenübersteht, solange man nicht auch letztere für rhomboëdrisch halten muss, wofür vor der Hand kein ausschlaggebender Beweis vorliegt. In seinen Winkelverhältnissen hingegen zeigt der Millerit grosse Aehnlichkeiten mit den erwähnten Sulfiden sowie auch mit dem Zinkoxyd. Benutzt man zur Ableitung eines dem des Zinkits gleichartigen Axenverhältnisses die Messungen BREITHAUP'T's (l. c., p. 511) beziehungsweise MILLER's<sup>1)</sup>, so gelangt man zu folgenden Werthen, welche mit denen für Zinkit verglichen sind.

Millerit, NiS, hexagonal rhomboëdrisch:

$$a : c = 1 : 0.8448 \text{ (BREITHAUP'T),}$$

$$a : c = 1 : 0.8239 \text{ (MILLER),}$$

$$a : c = 1 : 0.8343 \text{ (Mittel),}$$

Zinkit, ZnO, hexagonal hemimorph:

$$a : \frac{1}{2}c = 1 : 0.8109.$$

Nicht unbeachtet darf hier die Wahrnehmung bleiben, dass in einer beträchtlichen Anzahl von Magnetkiesen ein bedeutender Nickelgehalt festgestellt ist<sup>2)</sup>.

Die in Rede stehenden Verhältnisse erlangen dadurch ein erhöhtes Interesse, dass auch den Oxyden und Sulfiden entsprechende Arsen- und Antimonverbindungen des Nickels unter den Erzen bekannt sind. Sie liegen im Kupfernichel und Antimonnickel vor. Die seltenen Krystalle der ersteren Substanz, wie sie in den Vorkommnissen von Sangerhausen erscheinen, stellen hexagonale Pyramiden dar, deren Winkel zur Basis nach MILLER<sup>3)</sup>  $136^{\circ} 35'$  beträgt. Hieraus berechnet sich folgendes Axenverhältniss, das mit dem vom Zinkoxyd verglichen ist.

Zinkoxyd, ZnO, hexagonal hemimorph,  $a : \frac{1}{2}c = 1 : 0.8109$

Rotlnickelkies, NiAs, hexagonal,  $a : c = 1 : 0.8194.$

Die Aehnlichkeit lässt nichts zu wünschen übrig. Eine Spaltbarkeit lässt das Arsennickel nicht erkennen.

<sup>1)</sup> W. H. MILLER. Ueber die Krystallform des Schwefelnickels und anderer Substanzen. POGGEND. Ann. 1835, Bd. 36, p. 475.

<sup>2)</sup> Vergl. aus neuerer Zeit z. B. HENRY HOW: Notes on some north american Pyrrhotites, and other minerals containing nickel. Mineralog. Magaz. 1877, p. 124.

<sup>3)</sup> An elementary introduction to Mineralogy by W. PHILLIPS, new edition by H. J. BROOKE and W. H. MILLER, 1852, p. 143.



An Krystallen von natürlichem Antimonnickel hat BREITHAUPT (l. c., p. 512) Messungen ausgeführt und die Neigungswinkel zweier Pyramiden zur Basis zu  $153^{\circ} 38'$  und  $123^{\circ} 55'$  gefunden. Fasst man diese Gestalten als  $\frac{1}{2}P(10\bar{1}2)$  und  $\frac{3}{2}P(30\bar{3}2)$  auf, so ergibt sich aus diesen gut mit einander übereinstimmenden Winkeln

$$a : c = 1 : 0,8585.$$

**BeO.** Wie bekannt bildet BeO gleich ZnO hexagonale Krystalle, die in ihrem Axenverhältniss mit dem des Zinkits soweit übereinstimmen, dass von einem Isomorphismus beider gesprochen werden kann. Es sei diese Substanz deshalb auch hier erwähnt, obwohl der Vergleich mit der entsprechenden Schwefelverbindung nicht ausgeführt werden kann, weil die krystallographischen Verhältnisse letzterer Substanz nicht gegeben werden können. Die Messungen von E. MALLARD<sup>1)</sup> an von EBELMEN dargestellten Krystallen von BeO führten auf

$$a : c = 1 : 1,6305.$$

**H<sub>2</sub>O.** Die Durchsicht der stattlichen Litteratur über dieses Oxyd lässt erkennen, dass die Auffassungen über die Krystallgestalt des Eises sehr verschiedenartige sind. Jedoch stimmen die Beobachter darin überein, dass diesem häufigen Minerale das hexagonale System, sei es rhomboëdrisch oder vollflächig, zuzuschreiben sei. Für gewisse Vorkommnisse wird von einigen Forschern ein noch nicht näher gekannter Dimorphismus in Anspruch genommen.

Wohl einer der glücklichsten Beobachter von Eiskrystallen war A. E. NORDENSKJÖLD (l. c., p. 612), welcher im Winter 1860 flächenreiche Schneekrystalle messen konnte. Diese stellten die Combination  $\infty P(10\bar{1}0)$ ;  $4P(4041)$ ;  $P(10\bar{1}1)$ ;  $\frac{1}{2}P(10\bar{1}2)$ ;  $OP(0001)$  dar. In bezeichnender Weise waren diese Krystalle hemimorph in Richtung der Axe c ausgebildet. Die Pyramiden fanden sich nur am einen Ende der Individuen, am anderen schloss allein die Basis den Krystall ab. NORDENSKJÖLD giebt als Axenverhältniss an:

$$a : c = 1 : 1,617.$$

Die Krystalle erschienen vollflächig, nicht rhomboëdrisch, ausgebildet zu sein.

Der Vergleich mit den Krystallen des Zinkits ergibt eine bedeutsame Aehnlichkeit. Dasselbe Krystallsystem, derselbe Hemi-

<sup>1)</sup> ER. MALLARD. Examen de diverses substances cristallisées préparées mais non décrites par EBELMEN. Ann. d. Mines, 1887, 8. Serie, Bd. 12, p. 430.

morphismus findet sich bei beiden Verbindungen. Das Axenverhältniss des Zinkits

$$a : c = 1 : 1,6219$$

erlaubt ohne weiteres, die gegenseitigen Krystallgestalten von Zinkoxyd und Eis aufeinander zu beziehen.

Der Ueberblick über die behandelte Gruppe der Monoxyde und Monosulfide lehrt eine derartig enge krystallographische Verwandtschaft der hierher gehörigen und sich chemisch entsprechenden Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, dass füglich unbedenklich von einem Isomorphismus beider gesprochen werden kann. Es wurde im Obigen nicht verfehlt, auch Aehnlichkeiten in der Krystalstructure, soweit sich letztere durch die Spaltbarkeit zu erkennen giebt, hervorzuheben.

Nicht ohne Interesse bezüglich der in Rede stehenden Verhältnisse ist fernerhin der Vergleich der optischen Eigenschaften, wozu natürlich nicht die regulären, sondern nur die hexagonalen Modificationen herangezogen werden können.

Wie bekannt sind die meisten der einaxigen Körper negativ doppelbrechend; die positiv doppelbrechenden stellen mehr die Ausnahme von der Regel dar. Es ist nun überraschend zu erkennen, dass sämmtliche hierher gehörigen Körper, die auf den Charakter ihrer Doppelbrechung haben untersucht werden können, diese Ausnahmestellung einnehmen. Es sind positiv doppelbrechend: Zinkit und Würtzit, Greenockit, Erythrozinkeit und Beryllerde sowohl wie das Eis. Die Bestimmung der Doppelbrechung der anderen hierher gehörigen Körper, Magnetkies, Millerit, Kupfernickel und Breithauptit hindert die Undurchsichtigkeit derselben.

Die Verbindungen der betrachteten Gruppe der Monoxyde und Monosulfide sind durch dimorphe Entwicklung ausgezeichnet, insofern sowohl bei den Oxyden als den Sulfiden eine reguläre und eine hexagonale Form vorhanden, beziehungsweise zu erwarten ist. Eine ähnliche Zweigestaltigkeit herrscht bei der Gruppe des Kupferglanzes, deren Betrachtung angereicht sein möge.

Die hierher gehörigen Substanzen sind die Oxyde und Sulfide von Cu, Ag und Pb. Der Ueberblick über die vorhandenen Modificationen lehrt, dass für  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  und  $\text{PbS}$  sowohl als für  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{PbO}$  eine reguläre und eine rhombische Modification anzunehmen ist. Während indess für  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{Ag}_2\text{S}$  die erstere und die zweite Gleichgewichtslage nachgewiesen ist, kennt man für  $\text{PbS}$  nur die reguläre Ausbildung. Bei den Oxyden liegt für  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  die reguläre, für  $\text{PbO}$  die rhombische Ausbildung vor, sodass mithin der Vergleich zwischen Oxyden und Sulfiden gesichert erscheint. Die Verhältnisse sind folgende.

$\text{Cu}_2\text{O}$  bildet die schönen, regulären Krystalle des Rothkupfererzes. Gleichermassen entsteht  $\text{Cu}_2\text{S}$  in regulärer Ausbildung beim Erstarren einer Schmelze von Schwefel und Kupfer. In ausgezeichneter Weise liegt die rhombische Gleichgewichtslage des  $\text{Cu}_2\text{S}$  im Kupferglanz vor, dessen Axenverhältniss weiter unten angegeben worden ist.

$\text{Ag}_2\text{O}$  wurde von H. VOGEL<sup>1)</sup> beim Verdunsten einer kalibezw. natronhaltigen, ammoniakalischen Silberlösung in zierlichen, regulären Krystallskeletten erhalten. Auch  $\text{Ag}_2\text{S}$  ist regulär im Silberglanz und in isomorpher Mischung mit  $\text{Cu}_2\text{S}$  im Jalpait vorhanden. Die Untersuchungen J. KRENNER's haben wahrscheinlich gemacht, dass die rhombische Form des  $\text{Ag}_2\text{S}$  im Akanthit nicht vorliegt. Da diese Substanz indess als isomorphe Beimischung im rhombischen Silberkupferglanz vorhanden ist, kann an der Möglichkeit einer rhombischen Ausbildung des  $\text{Ag}_2\text{S}$  nicht gezweifelt werden.

$\text{PbS}$  liefert die regulären Bleiglanzkrystalle.  $\text{PbO}$  wurde von NORDENSKJÖLD (l. c., p. 619) untersucht und rhombisch gefunden. Im Folgenden ist das Axenverhältniss dieses Oxydes mit denen des rhombischen Kupfer- und Silberkupfersulfides verglichen.

Silberkupferglanz ( $\text{Cu, Ag}_2\text{S}$ ), rhomb.,	$a:b:c = 0,5820:1:0,9206$
Kupferglanz $\text{Cu}_2\text{S}$ , rhombisch.	$a:b:c = 0,5822:1:0,9709$
Bleioxyd $\text{PbO}$ , rhombisch,	$a:b:c = 0,6706:1:0,9764$ .

Wie ersichtlich lassen diese Sulfide und Oxyde die Anwendung der Lehren der Morphotropie sehr wohl zu. Dasselbe System findet sich bei beiden. Bezeichnender Weise stehen die c-Axen in ihrer Länge einander sehr nahe und lassen die Axen a charakteristische Unterschiede erkennen.

Zum Schluss sei noch die Gruppe von Sauerstoff- und Schwefelverbindungen herangezogen, als deren Repräsentanten das Magnet Eisen gelten kann. Die für dieses Erz so sehr charakteristische Form des Oktaëders sowie die Zwillingsbildung nach einer Fläche dieser Form kehren auch beim Kobaltnickelkies wieder, der als eine dem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entsprechende Schwefelverbindung ( $\text{Ni, Co, Fe}_3\text{S}_4$  zum Vergleiche anregt. Auf diese bedeutsame Aehnlichkeit ist frühzeitig bereits von anderer Seite aufmerksam gemacht<sup>2)</sup>. Auf dieselbe muss hier von Neuem hingewiesen werden.

Fernerhin sei an dieser Stelle der Kupferkies betrachtet,

<sup>1)</sup> H. VOGEL. Ueber krystallisirtes Silberoxyd und kohlen saures Silberoxyd. POGGEND. Ann. 1863, Bd. 118, p. 145.

<sup>2)</sup> NAUMANN-ZIRKEL. Elemente der Mineralogie. 1877, 10. Aufl., p. 278.

dessen chemische Zusammensetzung sehr wohl durch eine der des Magnetits entsprechende Formel gegeben werden kann. Schreibt man mit P. GROTH<sup>1)</sup> den Magnetit als Ferrat, so kann folgender Vergleich gezogen werden

Magnetit,  $(\text{FeO}_2)_2 \text{Fe}$ , regulär,  $a : a : a = 1 : 1 : 1$   
 Kupferkies,  $(\text{FeS}_2)_2 (\text{Cu}_2)$ , tetragonal,  $a : a : c = 1 : 1 : 0,9856$ .

Der Eintritt des  $(\text{Cu}_2)$  an Stelle von Fe in ein dem  $(\text{FeO}_2)_2 \text{Fe}$  entsprechendes Sulfosalz, hat zwar das System in das tetragonale verwandelt. Immer noch tritt jedoch in der bekannten Krystallgestalt des Kupferkieses, die in obigem Axenverhältniss charakterisirt ist, und in seiner Zwillingsbildung die Verwandtschaft mit den Spinellen deutlichst heraus.

---

<sup>1)</sup> P. GROTH. Tabellarische Uebersicht der Mineralien 1889, 3. Aufl. p. 67.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft](#)

Jahr/Year: 1890

Band/Volume: [42](#)

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

Artikel/Article: [Ueber morphotropische Beziehungen zwischen anorganischen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen. 62-73](#)