

Kristallographie und Chemismus

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Bulletin de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles =
Bulletin der Naturforschenden Gesellschaft Freiburg**

Band (Jahr): **51 (1961)**

PDF erstellt am: **26.05.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

II. Kristallographie und Chemismus

Eine ausführliche Darstellung der historischen Entwicklung der Binnitgoniometrie findet sich in den « Studien VII ». Hier hingegen ist die Formengeschichte nur tabellarisch zusammengefaßt.

Damour (1845) und Kenngott (1855) hatten die Formen (110) und (211) erkannt. Heusser (1856) nennt zusätzlich (100), (111), (332), (611) als Formen ; S. von den Waltershausen fand dann als (hkl) die (321). Erst hernach (Kenngott 1857) beginnt man an der Holoedrie zu zweifeln, bis 1893 definitiv die Hemiedrie gesichert ist und 1899 Prior + Spencer den Binnit als Glied der Fahlerzfamilie ansehen. 1913 (Baumhauer) folgen Trachtstudien auf der Basis des Komplikationsgesetzes, 1928 werden die kristallographischen Überlegungen leichter durch Strukturuntersuchungen am Fahlerz.

Erst von jetzt an wird das starre Formeldenken der ersten Forschungsperiode abgelöst durch klarere Einblicke in die Ersetzbarkeit der Kationen bei vorgegebener Gitterkonfiguration.

Wie schleppend und oft hinderlich die « Formelsuche » für die Binnitidentität war, mögen im Zusammenhang mit der Analysenliste einige historische Bemerkungen darlegen.

Wir bringen daher

- 1) die tabellarisch zusammengefaßte Formengeschichte des Binnit,
- 2) die Entwicklung der chemischen Entzifferung des Binnit.

1. Tabellen zur Formengeschichte

In der Literatur wird angegeben, daß keine Form so deutlich überwiege, daß man sie ohne weiteres als « Formenträger » ansehen könne. Immerhin dominieren Würfel, Rhombendodekaeder, (Tetraeder und) Tristetraeder $\pm$ (211). Die Formen (hkl), die die Klasse $\bar{4}3m$ endgültig festlegen, sind hierbei noch relativ häufig.

Die Tabelle enthält für jede bekannte Form die Autoren mit Jahreszahl und Literaturnummer. In [] sind Autoren angeführt, die nur referiert haben.

Die positiven Formen überwiegen. So kommen zu den in der Literatur genannten 52 positiven Tristetraedern nur 2 negative hinzu. Le-

diglich beim Deltoiddodekaeder treten negative Formen häufiger auf (nämlich 7 von 18 insgesamt). Die negativen Formen sind in der Tabelle unterstrichen. Diese Tabelle enthält noch nicht die von uns neu gefundenen Formen, sie ist also ein « Literaturreferat ».

Würfel (100)

Heusser 1856 (51c), Waltershausen 1857 (147c), Kenngott 1857 (68d), [G. v. Rath 1864 (109a + b)], Kenngott 1866 (68i), Schrauf 1873 (123), Hessenberg 1874 (50e + f), [Dana 1892 (18f)], Lewis 1878 (83b), Groth 1878 (38b), Baumhauer 1893 (4c), Trechmann 1893 (140b), Baumhauer 1897 (4h), [Goldschmidt 1897 (36a)], Prior u. Spencer 1899 (102), [Hintze 1904 (54a), Desbuissons 1909 (21b)], Baumhauer 1913 (4v), [Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1), Niggli, Koenigsberger, Parker 1940 (89), Dana 1944 (18g)].

Rhombendodekaeder (110)

alle Forscher siehe oben, dazu als erster Damour 1845 (19a + b + c), [Hausmann 1852 (46)], S. v. Waltershausen 1855 (147b).

Tetraeder (111)

Heusser 1856 (51c) holodrisch, Kenngott 1857 (68d), dann alle wie oben, aber hemiedrisch ab Kenngott 1857 (68d), einzelne Quadranten unterscheiden Baumhauer 1893 (4c) und Groth 1878 (38b).

Tristetraeder (hkk)

(211) : Damour 1845 (19a + b + c) und alle anderen.

(2̄11) : Groth 1878 (38b), Baumhauer 1893 (4c), Trechmann 1893 (140b), Baumhauer 1897 (4h), [Goldschmidt 1897 (36a)], Prior u. Spencer 1899 (102), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1), Niggli, Koenigsberger, Parker 1940 (89), Dana 1944 (18g)].

(311) Trechmann 1893 (140b), Baumhauer 1897 (4h), Prior u. Spencer 1899 (102), [Hintze 1904 (54a)], Baumhauer 1913 (4v), [Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1), Dana 1944 (18g)].

(411) Hessenberg 1874 (50e + f), Lewis 1878 (83b), Baumhauer 1893 (4c), Trechmann 1893 (140c), [Dana 1892 (18f)], Baumhauer 1897 (4h), [Goldschmidt 1897 (36a)], Prior u. Spencer 1899 (102), [Hintze 1904 (54a), Desbuissons 1909 (21b)], Baumhauer 1913 (4v), [Goldschmidt (36b), Bader (1), Dana 1944 (18g)].

(511) Trechmann 1893 (140b), [Baumhauer 1897 (4h), Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(611) Heusser 1856 (51c), Waltershausen 1857 (147c), Kenngott 1857 (68d), [G. v. Rath 1864 (109a + b)], Kenngott 1866 (68i), Schrauf 1873 (123) Lewis 1878 (83d), Groth 1878 (38b), Baumhauer 1893 (4c), Trechmann 1893 (140b), [Dana 1894 (18f)], Baumhauer 1897 (4h), [Goldschmidt 1897 (36a)]. Prior u. Spencer 1900 (120c), [Hintze 1904 (54a), Desbuissons 1909 (21b)], Baumhauer 1913 (4v), [Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1), Dana 1944 (18g)].

(711) Lewis 1878 (83b), Trechmann 1893 (140b), [Dana 1892 (18f)] Baumhauer 1897 (4h), [Goldschmidt 1897 (36a)], Prior u. Spencer 1900 (102c), [Hintze 1904 (54a), Desbuissons 1909 (21b), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(811) Trechmann 1893 (140b), [Baumhauer 1897 (4h)], Prior u. Spencer 1900 (102c) (?), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(911) Trechmann 1893 (140b), [Baumhauer 1897 (4h)], Prior u. Spencer 1900 (102c), [Hintze 1904 (54a)], Baumhauer 1913 (4v), [Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(10.1.1) Hessenberg 1874 (50e + f), Lewis 1878 (83b), Trechmann 1893 (140b), [Dana 1892 (18f)], Baumhauer 1897 (4h), [Goldschmidt 1897 (36a)], Prior u. Spencer 1900 (102c), [Hintze 1904 (54a), Desbuissons 1909 (21b), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(12.1.1) Baumhauer 1892 (4c), Trechmann 1893 (140b), Baumhauer 1897 (4h), Prior u. Spencer 1900 (102c), [Hintze 1904 (54a), Desbuissons 1909 (21b)], Baumhauer 1913 (4v), [Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(14.1.1) Prior u. Spencer 1900 (102c), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(16.1.1.) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(18.1.1) Prior u. Spencer 1900 (102c), [Hintze 1904 (54a)], Baumhauer 1913 (4v), [Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(20.1.1) Baumhauer 1897 (4h), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b)].

(24.1.1) Baumhauer 1913 (4v).

(25.1.1) Prior u. Spencer 1900 (102c), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(28.1.1) Trechmann 1893 (140b), Baumhauer 1897 (4h), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(28.1.1) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(30.1.1) Baumhauer 1913 (4v).

(34.1.1) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(40.1.1) Baumhauer 1897 (4h), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b)].

(76.1.1) Trechmann 1893 (140b), Baumhauer 1897 (4h), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(322) Baumhauer 1893 (4c), Baumhauer 1897 (4h), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1), Dana 1944 (18g)].

(522) Trechmann 1893 (140b), Baumhauer 1897 (4h), Prior u. Spencer 1890 (102c), [Hintze 1904 (54a), Desbuissons 1909 (21b)], Baumhauer 1913 (4v), [Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(722) Trechmann 1893 (140b), Baumhauer 1897 (4h), [Hintze 1904 (54a), Desbuissons 1909 (21b), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(922) Trechmann 1893 (140b), [Baumhauer 1897 (4h), Hintze (54a)], Baumhauer 1913 (4v), [Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

- (11.2.2) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (13.2.2) Trechmann 1893 (140b), Baumhauer 1897 (4h), [Hintze 1904 (54a)], [Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (35.2.2) Baumhauer 1897 (4h), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b)].
- (433) Baumhauer 1893 (4c), [Baumhauer 1897 (4h), Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (833) Baumhauer 1913 (4v).
- (944) Baumhauer 1913 (4v).
- (31.4.4) Prior u. Spencer 1900 (102c), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (755) Trechmann 1893 (140b), [Baumhauer 1897 (4h), Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (855) Trechmann 1893 (140b), [Baumhauer 1897 (4h), Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (955) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (12.5.5) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a)], Baumhauer 1913 (4v), [Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (13.5.5) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (14.5.5) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (16.5.5) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b)].
- (18.5.5) Baumhauer 1913 (4v).
- (19.5.5) Trechmann 1893 (140b), Baumhauer 1897 (4h), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (37.5.5) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (51.5.5) Prior u. Spencer 1899 (102), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (17.6.6) Baumhauer 1913 (4v).
- (19.6.6) Baumhauer 1892 (4c), [Baumhauer 1897 (4h), Hintze 1904 (54a)].
- (17.10.10) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (19.10.10) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (21.10.10) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (27.10.10) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].
- (29.10.10) Baumhauer 1913 (4v).
- (47.10.10) Trechmann 1893 (140b), Baumhauer 1897 (4h), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(25.12.12) Prior u. Spencer 1899 (102), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b) = Vizinale, Bader 1934 (1)].

Deltoiddodekaeder (hhl)

(221) ist von Dana 1944 (18g) für Tennantit i. A. angegeben. Diese Form wurde am Binnit noch nicht gemessen.

(2 $\bar{2}$ 1) Trechmann 1893 (140b), [Baumhauer 1897 (4h), Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b)].

(3 $\bar{3}$ 1) Trechmann 1893 (140b), [Baumhauer 1897 (4h), Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(441) Ist von Goldschmidt 1897 (36a), Hintze 1904 (54a), und Desbuissons 1909 (21b) fälschlich zitiert auf Grund Hessenberg 1874 (50e + f), der jedoch den Binnit als holodrisch aufgefaßt hat. Nachgewiesen wurden nur die Flächen des negativer Deltoiddodekaeders :

(4 $\bar{4}$ 1) Trechmann 1893 (140b), Baumhauer 1897 (4h), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1), Niggli, Koenigsberger, Parker 1940 (89)].

(12.12.1) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(13.13.1) Auch hier wurde bisher nur die negative Form nachgewiesen.

(13. $\bar{1}$ 3.1) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(30.30.1) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(332) Heuser 1856 (51c), Waltershausen 1857 (147c), Kenngott 1857 (68d), [G. v. Rath 1864 (109a + b)]. Kenngott 1866 (68i), Lewis 1878 (83b), Groth 1878 (38b), Baumhauer 1893 (4c), Trechmann 1893 (140b), [Dana 1892 (18f)], Baumhauer 1897 (4h), [Goldschmidt 1897 (36a)], Prior u. Spencer 1899 (102), [Hintze 1904 (54a), Desbuissons 1909 (21b), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1), Dana 1944 (18g)].

(3 $\bar{3}$ 2) Prior u. Spencer 1899 (102), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1), Dana 1944 (18g)].

(552) Trechmann 1893 (140b), Baumhauer 1897 (4h), Prior u. Spencer 1899 (102), [Hintze 1904 (54a), Desbuissons 1909 (21b), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1), Dana 1944 (18g)].

(5 $\bar{5}$ 2) Trechmann 1893 (140b), [Baumhauer 1897 (4h), Hintze 1904 (54a), Bader 1934 (1)].

(774) Ist von Dana 1944 (18g) unter den Formen angegeben, die für Tennantit gelten. Am Binnit ist diese Form noch nicht nachgewiesen worden.

(994) Trechmann 1893 (140b), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(665) Baumhauer 1897 (4h) = Vizinale, [Hintze 1904 (54a)].

(885) Trechmann 1893 (140b), [Baumhauer 1897 (4h), Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(885) Trechmann 1893 (140b), [Baumhauer 1897 (4h), Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

Tetrakishexaeder: (hko)

(210) Kenngott 1866 (68i), Prior u. Spencer 1899 (102), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1), Dana 1944 (18g)].

(310) Baumhauer 1897 (4h), Prior u. Spencer 1899 (102), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1), Dana 1944 (18g)].

Hexakistetraeder: (hkl)

(321) S. v. Waltershausen 1857 (147c), Kenngott 1866 (68i), Schrauf 1873 (123), Hessenberg 1874 (50e + f), Lewis 1878 (83b), Groth 1878 (38b), Baumhauer 1892 (4c), [Dana 1894 (18g)], Baumhauer 1897 (4h), [Goldschmidt 1897 (36a)], Prior u. Spencer 1899 (102), [Hintze 1904 (54a), Desbuissons 1909 (21b), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1), Dana 1944 (18g)].

(321) Diese für Fahlerz angegebene Form ist am Binnit noch nicht beobachtet worden.

(543) Prior u. Spencer 1899 (102). [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36a), Bader 1934 (1)].

(743) Baumhauer 1897 (4h), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b)].

(745) Baumhauer 1897 (4h), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b)].

(941) Baumhauer 1897 (4h), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(965) Prior u. Spencer 1899 (102), [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

(23.12.11) Trechmann 1893 (140b), Baumhauer 1897 (4h) = Vizinale, [Hintze 1904 (54a), Goldschmidt 1916 (36b), Bader 1934 (1)].

2. Entwicklung der chemischen Entzifferung

Die Tabelle Seite 181 zeigt, auf welcher Basis alle chemischen Überlegungen fußen. Wer die Originalliteratur einsieht, beachte die frühere Namensvertauschung von Dufrenoyzit und Binnit. Auch sind in der Literatur die Formeln in antiquierter Form geschrieben:

z. B. $\text{Cu}^3\text{As}''''$ statt $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$ usw.

Die erste Analyse stammt von Nason und Uhrlaub und steht bei Sartorius von Waltershausen (147b) 1854. Waltershausen berechnet sie nach Abzug von Pyrit zu $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$. Kenngott (68b) 1854, (68c) 1855 referiert in der bereinigten Schreibweise von Waltershausen, Rammelsberg (108) 1860 hingegen deutet die Analyse zu $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$.

Inzwischen erscheint in Kenngott (68d) 1856/7 die zweite Analyse, angefertigt von Stockar-Escher, berechnet zu $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$. Rammelsberg (108) 1860 deutet die Analyse als $4\text{CuS} \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$. Petersen (99) 1866 hingegen nimmt eine Verbindung $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ an, was später (Prior und Spencer – 102c – 1899) bestätigt wird.

Mit Hilfe der beiden Analysen wird inzwischen weiter gerätselt: G. vom Rath (109a + b) 1864 gibt $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$ an. Rammelsberg (108) und Kenngott (68d, 68i) verweisen auf die Formelgleichheit mit Enargit: $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$; während schon Delafoß (20) 1860, S. 435, das Mineral zu den Fahlerzen stellt, da die Stockar-Escher-Analyse einem Tennantit von Cornwall entspreche.

Im Jahre 1874, als Groth (38a) noch die Formel als « Sesquicuprosulfarseniat » diskutiert, bringt Mac Ivor (85) 1874 die 3. Analyse, die den Stockar Escher'schen Werten entspricht und ebenfalls der Enargitformel gleichgesetzt wird. – Foote's Catalogue (152) 1876 nennt $3\text{CuS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$. Groth (38c) 1882, (38d) 1889, (38e) 1898, gibt wie Trechmann (140b) 1893 $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9 = 3 \text{Cu}_2\text{S} \cdot 2 \text{As}_2\text{S}_3$ an. Ebenso referiert Dana (18f) 1894 alle drei Analysen.

Inzwischen hatte eine Analyse schwedischen Tennantits von Fredricite Sjörgren (Geol. För. Förh. 5, S.82, 1880) die nahe Verwandtschaft – auch im Silbergehalt – von Fahlerz und Binnit gezeigt.

1899 bringt die Veröffentlichung von Prior und Spencer (102c) zwei Analysen an Material mit hellem (A) und dunklem (B) Strich; das dunkle Mineral ist eisenreicher. Die Autoren trennen den Eisenanteil ab und erhalten $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + x (6\text{FeS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3)$, (wobei die Analyse ca. $x = 1/12$ hat).

Der erste Anteil allein wäre unter Berücksichtigung der isomorphen Vertretung zu schreiben als $3(\text{Cu, Ag})_2\text{S} \cdot (\text{As, Sb})_2\text{S}_3$ wobei auch Zn^{++} ins Gitter eintreten kann.

Dieser Stand der Erfahrung wird in Hintze (54a) 1904, S.1099, und Groth (38f) 1908 referiert, während Desbuissons (21b) 1909 noch $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$ nennt.

Kretschmer (76) 1911 diskutiert die Binnitanalysen noch einmal im Zusammenhang mit den Fahlerzen überhaupt, die nach ihm



zu schreiben sind. Dabei sollen (Cu_9Sb_3) und (Zn_6Sb_2) vertretbare Atomgruppen gleicher Valenzsummen bilden.

Priors Zn-reiche Binnitanalyse (103f) 1908/10 bestätigt die Notwendigkeit, auch für das Zn einen Formelplatz zu suchen.

In den Referaten weist Brun (16) 1917 auf Tl-Gehalte ganz allgemein in Binnentaler Sulfosalzen hin. Larsen (80) 1921 gibt für Tennantit die Formel $5\text{Cu}_2\text{S} \cdot 2\text{ZnS} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$, auch Klockmann (71a) 1922 glaubt an Binnite, die reicher an Cu_2S sind als die Prior-Spencer'sche Formel angibt. Formelüberlegungen in Doelter-Leitmeier (23) 1926 siehe dort auf Seite 187. — Dan Giusca, der für Binnit $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ anführt, legt durch erzmikroskopische Studien nahe, daß Binnit von anderen Sulfarseniden verdrängt wird (Kritik dazu: Schneiderhöhn-Ramdohr -121- 1931; Ramdohr -106c- 1950).

Durch die zunehmende Erkenntnis über Mischkristallbildung werden die Überlegungen über « formeltreue Verbindungen » überholt und Bader (1) 1934 berechnet die Analysen neu, wobei die Uhrlaub-Analyse wegen der Pb-Gehalte auszuschneiden hat. — Es verbleiben zur Berechnung:

- a) Stockar-Escher: $(\text{Cu}_{0,98}\text{Ag}_{0,02})_3 \cdot \text{As}_{1,02}\text{S}_{4,10}$
- b) Mac Ivor: $(\text{Cu}_{0,97}\text{Ag}_{0,03})_3 \cdot \text{As}_{1,01}\text{S}_{4,07}$
- c) Prior + Spencer: $(\text{Cu}_{0,95}\text{Ag}_{0,04}\text{Fe}_{0,02})_3 \cdot \text{As}_{0,92}\text{S}_{3,11}$
- d) Prior + Spencer: $(\text{Cu}_{0,86}\text{Ag}_{0,04}\text{Fe}_{0,08})_3 \cdot \text{As}_{1,02}\text{S}_{3,02}$
- e) Prior: $(\text{Cu}_{0,82}\text{Zn}_{0,15}\text{Ag}_{0,01}\text{Fe}_{0,01})_3 \cdot \text{As}_{0,99}\text{S}_{3,28}$

Während a) und b) einen S-Überschuß haben (Formel etwa: Cu_3AsS_4), passen c), d) und e) gut zur Formel Cu_3AsS_3 .

Bermann und Gonyer (11) 1939 ziehen es wegen des S-Überschusses vor, die Formel $\text{M}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ zu geben, indem sie sich außer auf die obengenannten noch auf Wherry und Foshag (J. Wash. Ac. Sc. 11,1, 1921), Machatschki (84) 1928, sowie Pauling und Newman (97) 1934 beziehen.

Die späteren Referate bringen keine neuen Gesichtspunkte; vgl. in: de Quervain-Friedländer (104) 1942; Niggli-Königsberger-Parker (89) 1940; Dana (18g) 1946, hier findet sich der Hinweis, daß bei einem Tennantit von Aspen/Colorado ausnahmsweise der Ag-Gehalt den üblichen Wert von ca 6 % überschritt, er lag nämlich bei 14 %! (Penfield, Am. J. Sc. 44, S. 18, 1892; Jb. Min. 1894, II, 219); Klockmann-Ramdohr (71b) 1954.

Binnitanalysen

Autor (und Literatur)	Cu	Fe	Ag	As	S	Zn-Anteile, bzw. nicht zu berücksichtigendes Pb	Summe	Spez. Gewicht
Uhrlaub (in : S. v. Walters- hausen — 147b —) 1854	37,746 38,360	0,824	1,229 1,249	30,059 30,552	27,546 27,039	Pb : 2,749 2,794	100,153 99,994	4,46
Stockar-Escher (in : Kenngott — 68d —) 1856	46,24		1,91	18,98	32,73		99,86	
Mac Ivor — 85 — (1874)	46,05		2,43	18,79	32,46		99,73	5,52
Prior + Spencer — 102c — (1899) A)	49,83	1,11	1,87	19,04	27,60	Pb : 0,17	99,62	4,62
B)	44,12	3,68	4,77	20,49	26,94		100,00	4,598
Prior — 103f — (1908/10)	42,03			19,80		Zn : 7,76	99,53	4,61
		0,62	1,24		28,08			

Das spez. Gewicht: findet sich in der Literatur in den Grenzen 4,4 bis 5,5 angegeben : Kenngott 1855 (68c) gibt nach Uhrlaub (147a) 4,46 an, in (68i) 1866 läßt er die Werte 4,4 bis 4,7 zu. Foote's naturalist's agency catalogue 1876 (152) gibt 4,4 an. Dana 1894 (18f) : 4,477 ; Kretschmer 1911 (76) : Ca. 4,5-4,9 ; Larsen 1921 (80) für Tennantit : 4,6 ; Dan Giusca 1930 (35b) : 4,6 ; Bader 1934 (1) : 4,60-4,62 ; Niggli, Koenigsberger, Parker 1940 (89) für Fahlerz : 4,4-5,1 ; Dana 1944 (18g) für Fahlerz 4,6-5,1.

Die Härte wird mit 4 bis 4,5 angegeben. Heusser 1856 (51c) 4,5 ; Naumann 1860 gibt in den Elementen der Mineralogie fälschlich den Wert 2-3 an. Derselbe Fehler wird offenbar 1894 in Dana (18f) übernommen, der 2,5-3 angibt. Hesseberg 1875 (50f) : 4,5 ; ebenso der Foote's catalogue 1876 (152). Larsen 1921 (80) gibt für Tennantit die Härte 3 an. Dan Giusca 1930 (35b) : 4 ; ebenso Bader (1) ; Niggli, Koenigsberger, Parker 1940 (89) für Fahlerz : 3-4 ; Dana 1944 (18g) gibt für Fahlerz die Härte 3-4,5 an, wobei Tennantit härter als Tetraedrit sei.

Zur Struktur der Fahlerze

Eine strukturelle Betrachtung würde den Rahmen der Studie sprengen. Die nachstehenden Bemerkungen sollen daher nur ein Hinweis auf die Entwicklung in neuerer Zeit sein.

Von 1928 ab werden Strukturuntersuchungen an Binniten durchgeführt, die ihrerseits zu einer Bestätigung der chemischen Formel des Binnit führten. Eine

Erklärung der Gitterstruktur des Binnits und Präzisionsmessungen seiner Gitterkonstanten veröffentlichte Machatschki 1928 (84b), studiert an Debyediagrammen der Kristalle (S. 206/10). Dabei bestätigt sich die Raumgruppe der Fahlerze als hexakistetraedrisch Td^3 . Er gibt den Lengenbacher Binnit nach De Jongs mit einer Gitterkonstanten $a_0 = 10,205 \text{ \AA}$ an, wo sich in dieser Elementarzelle 8 Moleküle Cu_3AsS_3 befinden. Diese Zelle hat große Ähnlichkeit mit einer 8-fachen Zinkblendezone: Bei der von ihm vorgeschlagenen Aufstellung unterscheidet sich die Fahlerzzelle von einer 8-fachen Zinkblendezone nur dadurch, daß die Sb (bzw. As) Atome nicht genau in den Eckpunkten der Oktanten der großen Zelle liegen und daß 2 von den Oktanten beim Fahlerz keine S-Atome enthalten. Die Cu-Atome sitzen in den Mitten der Kanten der Oktanten und die Sb-Atome fast in der Mitte derselben, und jeder Oktant enthält drei S-Atome (S. 208/4).

« Die Atome der einwertigen Metalle z. B. Cu und Ag können im Fahlerzgitter bis zu einem gewissen Ausmaß durch solche von zweiwertigen Metallen, insbesondere Zn und Fe ersetzt werden. Dies bedingt gleichzeitig die Aufnahme von Schwefel über die einfache Fahlerzformel hinaus. Die überzähligen Schwefelatome können an jenen Stellen in das Gitter eingebaut werden, an denen (im Gegensatz zum Zinkblendegitter) beim Fahlerz die Schwefelatome fehlen (S. 212). »

Weitere Strukturuntersuchungen gehen auf Pauling und Neumann 1934 (97) zurück.

Berry 1943 (12b), Machatschki 1954 (84c), Ross 1957 (114), Hellner, Weitz, Rösch 1958 (49) referieren im wesentlichen den damaligen Stand.

III. Zur Revisionsmethode der kristallographischen Daten

1. Apparatives

Die Messungen mußten mit einem älteren Zweikreisgoniometer (Modell II von R. Fuess, Berlin Steglitz) durchgeführt werden. Es entspricht etwa der Abb. 55 des Gerätebuches von Leiss. Die durchgeführten Verbesserungen samt Justiermethode etc. sind in einem ausführlichen Apparateprotokoll im Institut festgehalten. Aus diesem Protokoll ist am Ende dieses Kapitels nur die Literaturliste wiedergegeben.

2. Gnomonische Projektion und Indizesermittlung

Die goniometrische Auswertung erfolgt über die gnomonische Projektion, weil nur diese eine genügend große Auflösung der Flächenwinkel erlaubt. Bei dem von uns gewählten Radius $R^* = 70 \text{ cm}$, das