

Geschichte der "Sulfosalze" vom Lengenbach

Objekttyp: **Chapter**

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

Band (Jahr): **50 (1960)**

PDF erstellt am: **21.07.2024**

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.

weitere Mineralien der Sorte gefunden würden. Aber « since it is uncertain how much sustained work may be done in the quarry in the future, it was felt desirable not to delay longer the publication of the results of the goniometrical examinations. »

Eine weitere Angabe geht 1917 auf Smith und Solly zurück (Min. Mag. 18, S. 269) : « In 1909 however, the Lengenbach quarry was closed down, and during the years that have since elapsed the disintegrating effect of snow and rain have filled it with huge boulders and tons of drift. The reopening of the quarry would therefore now be such a difficult and costly task that it may be questioned whether any one will be found sufficiently enterprising to undertake it, especially since there were signs that the veins containing the coveted sulpharsenites were fast becoming exhausted. »

Bader, der 1934 die Ergebnisse persönlicher Untersuchungen an Ort und Stelle veröffentlichte, schreibt : « Der Zerfall ist in den letzten 30 Jahren so weit fortgeschritten, daß ein Vergleich des Planes von Desbuissons mit dem heutigen Bild der Lagerstätte wenig Auskunft gibt. » (1).

Bis 1958 wurde an dem Lengenbachsteinbruch keinerlei Arbeit mehr getan.

C. Geschichte der « Sulfosalze » vom Lengenbach

Bei einer so komplexen Mineralassoziation wie am Lengenbach nimmt es nicht wunder, daß am Anfang die Namengebung unklar blieb und das gleiche Mineral mit verschiedenen Namen versehen oder der gleiche Name für unterschiedliche Minerale verwendet wurde. Es ist fast eine « literarische Arbeit », den Anfangswirrwarr « historisch richtig » darzustellen. Abgesehen vom nachstehenden Text sind die Stadien noch auf 4 Tabellen festgehalten, die einen Auszug aus den im Institut vollständig vorliegenden synoptischen Unterlagen darstellen.

1. Erste Nachrichten über die « Grauerze »

Gruner erwähnt 1775 (41) in seinem Buch « Versuch eines Verzeichnisses der Mineralien des Schweizerlandes » als Mineralien des Binnentales lediglich : « Spatdrusen mit Spatkristallen, unechten Amethyst »

und event. noch Pyrit. Von den seltenen Mineralien Lengenbachs ist nirgendwo die Rede.

Das Vorkommen wurde in dem Augenblick für die Mineralogie interessant, als Lardy 1833 (79b) feststellte, daß im Dolomit eine metallische Substanz von bleigrauer Farbe vorkomme, die man für « Antimonit » halten könne.

Wiser hat 1839 (153b+c) und 1840 (153d) derbes Grauerzmaterial aus dem Dolomit – er unterscheidet 1840 bereits helles und dunkles voneinander – auf sein Lötrohrverhalten hin untersucht und an zwei Proben als deren chemische Komponenten Pb, S, As mit geringen Spuren von Cu (153b) bzw. in der zweiten Pb, Ag, S, As (Sb) erkannt. Das in der ersten Analyse neben Pb nachgewiesene Cu, welches auf den späteren Seligmannit oder Lengenbachit hinzudeuten scheint, glaubt er (153c) nachträglich wieder streichen zu müssen. Es stand ihm zur Klärung der Frage kein auskristallisiertes Material zur Verfügung, daher wohl die Unsicherheit gegenüber den Analyseergebnissen.

In der nun anschließenden Zeit kommt unter den Schweizer Sammlern der Name Binnit auf zur Bezeichnung der bleigrauen Minerale des Binnentales. Dabei unterschied man zwischen « Stangenbinnit » (Heutiger Dufrenoyzit ?) und « Kugelbinnit », je nachdem, ob der Habitus der Mineralien kugelig oder langgestreckt war ; und diese Bezeichnung ist dann auch in die Kataloge der Mineralienhändler eingegangen (67).

1845 gibt Damour als quantitative Analyse eines derben Stückes Grauerz die Formel $As_2S_3, 2PbS$ an (19a-c). Ein später erhaltener Kristall wurde von ihm als kubisch erkannt. Er glaubte sich zu dem Schluß berechtigt, daß das Komponentenverhältnis der seinerzeitigen chemischen Analyse auf dieses kubische Mineral hinweise. Er nannte es Dufrenoyzit.

Auch Hausmann gibt 1852 in Millers Lehrbuch einen kubischen Grauerzkristall der Kombination $\langle 101 \rangle +$ Tristetraeder wieder und fügt ihm das Damoursche Analyseergebnis bei (46).¹

Damour hatte sich insofern geirrt, als er die Analysenformel für den heutigen Dufrenoyzit fand, die gemeinten regulären Kristalle aber dem heutigen Binnit zuzuordnen sind. Trotzdem war damit der Anlaß zu exakten wissenschaftlichen Untersuchungen gegeben.

¹ Die Klammern $\langle \rangle$ stehen für die Form, anstelle geschweiffter Klammern.

2. Periode der zwiespältigen Bezeichnungen

1854 erkannte Sartorius von Waltershausen den Irrtum Damours und bemerkte, daß es außer dem regulären Mineral, für das er, den Namen Dufrenoyit beibehaltend, die Zusammensetzung $S = 27,039$ $As = 30,552$, $Ag = 1,249$, $Pb = 2,794$, $Cu = 38,366$ fand (aus welcher er die Formel $Cu_2S \cdot As_2S_3 + CuS$ bestimmte, also ohne Blei!) noch ein orthorhombisches Mineral der Damourschen Analysenzusammensetzung $2 PbS \cdot As_2S_3$ gebe, das er Skleroklas nannte. Sein hierzu dargestellter Kristall entspricht dem heutigen Dufrenoyit!

Die Existenz eines zweiten rhombischen Minerals folgert er aus dem Abweichen einiger Analysen von dem theoretischen Wert $2PbS \cdot As_2S_3$ des Skleroklas. Durch Rechnung trennte er die Analyse in 2 Bestandteile: $2PbS \cdot As_2S_3$ und $PbS \cdot As_2S_3$ und gab der letzteren Verbindung den Namen Arsenomelan. Er hält es für wahrscheinlich, daß diese beiden Mineralien isomorph mischbar seien (147a).

Kenngott, der die mineralogischen Forschungsergebnisse des Jahres 1854 zusammenfaßt (68/b), referiert die Arbeit S. v. Waltershausen, hält jedoch die Annahme isomorpher Mischbarkeit der beiden Mineralien nicht für vertretbar.¹

Weitere Messungen an « rhombischem » Mineral gehen auf Descloizeaux und E. Marignac 1855 (22) zurück. Das « rhombische » Mineral wird von ihnen – im Gegensatz zu S. v. Waltershausen – Dufrenoyit genannt. Ihre Messungen, die sie an einer Reihe von Kristallen und Kristallfragmenten vorgenommen haben, sowie die zugefügten Abbildungen beziehen sich, wie G. v. Rath 1864 (109/a) nachwies, jedoch auf heutigen Jordanit und heutigen Skleroklas.

Eine weitere Arbeit S. v. Waltershausen 1855 (147/b) beschäftigt sich mit den « rhombisch » kristallisierenden Grauerzen. Er findet bestätigt, daß die nicht kubischen Kristalle auf verschiedene Mineralien aufzuteilen sind, und zwar versucht er hier den Nachweis zu erbringen, daß das bisher als rhombisch bezeichnete Mineral eine isomorphe Mischung der beiden Endglieder Skleroklas und Arsenomelan sei, eine Vermutung, die er bereits schon ein Jahr zuvor ausgesprochen hatte.

Die Existenz eines zweiten, rhombischen Minerals, wie es S. v. Waltershausen in seinem Arsenomelan dargestellt sieht, scheint zu seiner

¹ Für ihn existiert nur ein rhombisches Mineral, für das er die Namen Arsenomelan und Skleroklas synonym verwendet.

Zeit durchaus nicht von allen Forschern angenommen zu sein. Kenn-gott hält ein weiteres rhombisch kristallisierendes Mineral nicht für wahrscheinlich (68/c) : « Beide Species, Skleroklas und Arsenomelan sind nur durch Rechnung gewonnen und als solche nicht anzuerkennen. Das Ergebnis des Ganzen läuft darauf hinaus, daß ein wesentlich kupferhaltiges und ein wesentlich bleihaltiges Mineral vorkommen, von denen jenes, tessular (kubisch), dieses ortho-rhombisch sein soll. »

Auch Heusser 1855 (51/a und b) erwähnt nichts von einem solchen zweiten rhombischen Mineral. Heusser teilt (51/a) seine Eindrücke von dem Lengenbacher Aufschluß und dessen Mineralien mit und schreibt : « Was den Binnit oder Dufrenoyzit betrifft, so ist es möglich, daß wir beide Namen, die bisher synonym für ein Mineral, und zwar der Zusammensetzung $2\text{PbS As}_2\text{S}_3$ (Damour) gebraucht wurden, für zwei verschiedene Mineralien beibehalten können. Ich war nämlich so glücklich, zwei ziemlich deutlich kristallisierte Individuen (das eine bei A. Tenisch, das andere später bei Herrn Domherrn Rion in Sitten) dieses grauen Schwefelmetalls zu finden, die entschieden nicht, wie der von Herrn Damour beschriebene Dufrenoyzit dem regulären System angehört ; vielmehr scheinen sie dem rhombischen oder dem monoklinen System anzugehören, was nur durch eine Messung entschieden werden kann. » An einer weiteren Stelle (51/b) setzt er sich nachdrücklich dafür ein, daß dem regulären Mineral der Name Dufrenoyzit zustehe, während das rhombische anstatt Arsenomelan Binnit genannt werden müsse, weil beide Namen sich bereits in einem alten Katalog von Hr. Kranz so angewandt fänden.

Auch ein Jahr später beschreibt Heusser (51/c) das kubische Mineral unter dem Namen Dufrenoyzit und das rhombische unter dem Namen Binnit, ohne von der Existenz eines weiteren rhombischen Minerals überzeugt zu sein. Der von Heuser als Binnit (rhombisch) beschriebene Kristall scheint heutiger Skleroklas zu sein.

S. v. Waltershausen brachte 1857 (147/c) weitere Mitteilungen über die Mineralien aus dem Lengenbacher Dolomit : « Für den Dufrenoyzit (= Binnit) ist wohl zunächst noch bemerkenswert, daß er nicht in (kubisch) hemiedrischer, sondern nur in holoedrischer Ausbildung erscheint und daher mit Fahlerzen, Tennantit usw. nicht verwechselt werden kann. » Diese Ansicht lehnt Kenn-gott (68/d) entschieden ab : « Hierbei ist zu bemerken, daß der Dufrenoyzit auch hemiedrische Ausbildung zeigen kann, wenn selbst die im Besitze Eines befindlichen

Kristalles sie nicht zeigen und daß S. v. Waltershausen wohl nicht beanspruchen kann, daß die in seinem Besitze befindlichen Kristalle allein über die Formenverhältnisse des Dufrenoyzit als Species entscheiden. »

Was die rhombischen Mineralien betrifft, so teilt S. v. Waltershausen in seiner Arbeit die Analysenbefunde von Uhrlaub/München und Nason/Göttingen mit, welche, wie Kenngott (68d) schreibt, auf eine Formel $3\text{PbS As}_2\text{S}_3$ schließen lassen. Bei den von Urlaub sowie Nason durchgeführten Analysen stimmen einige mit der Zusammensetzung des heutigen Rathit überein, ohne daß man daraus schon auf die Existenz eines neuen Minerals geschlossen hätte.

Kenngott geht in seiner bereits erwähnten Arbeit (68/d) auf die Mitteilungen S. v. Waltershausen (147/c) ein und fügt noch von Stockar-Escher/Zürich gefundene Analysenergebnisse bei, die für heutigen Binnit auf ein Formelverhältnis $\text{Cu}^3\text{As}^{\dots}$ bzw. nach heutiger Schreibweise ¹ auf die Formel Cu_3AsS_3 (bzw. Cu_3AsS_4) schließen lassen.

Vier weitere Analysen Stockar-Eschers an rhombischem Material, von Kenngott als « Skleroklas oder Binnit, inkl. Arsenomelan » bezeichnet, werden diskutiert : « Aus der Vergleichung der Stücke dieses Minerals, namentlich der Kristalle ergibt sich, daß der Binnit sich zersetzt und davon mögen wohl am ehesten die Differenzen der Analysen herrühren. Auch hier würde die Formel Pb^3As^2 als annähernde mittlere nicht widersprechend sein, ohne daß man dieselbe für jetzt als endgültig annehmen kann, da selbst anscheinend das beste Material Abweichungen zeigt. So die unter 2., 3. und 4. angegebenen Mengen, welchen Material ohne irgend welche Spur von Umänderung zu Grunde liegt. Den beiden letzteren würde auch die Formel Pb^4As^3 (d. h. $4\text{PbS } 3\text{As}_2\text{S}_3$) entsprechen. »

Zu erwähnen ist noch eine Arbeit von Hugard, der 1858 (58) unter dem Titel : « Über den Dolomit des Binnenthal, seine Charaktere, Mineraleinschlüsse und Lagerung » den Aufschluß und seine Mineralien beschreibt.

Delafosse reiht in seinem Buch « Nouveau cours de Minéralogie » 1860 den Binnit als kubisches Arsenfahlerz dem Tennantit unter. Dieses ist ein wesentlicher Gesichtspunkt, der erst 1899 von Prior und Spencer

¹ d. h. $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot 1\text{As}_2\text{S}_3$. — Im weiteren Text sind zwischen den Sulfidgruppen keine Punkte mehr gesetzt.

(102) bewiesen wird. Außerdem wird in dem Lehrbuch rhombischer Dufrenoyzit beschrieben. Von einem weiteren rhombischen Grauerz ist nicht die Rede (20).

3. Klärung der Namensverwirrung durch G. vom Rath 1864

Eine Klärung in die Namensverwirrung brachte G. vom Rath 1864 (109/a und b), und seine Benennungsweise gilt bis heute. Er bezeichnet das reguläre Mineral als Binnit und weist nach, daß es nicht nur zwei rhombische Mineralien, für die die Hypothese der isomorphen Mischbarkeit unhaltbar ist, sondern sogar drei rhombische Mineralien gebe, denen er die Namen wie folgt zuordnet :

1. Als Dufrenoyzit bezeichnet er das rhombische Mineral mit der von Damour gefundenen Zusammensetzung $2\text{PbS As}_2\text{S}_3$.
2. Skleroklas ist nach ihm das von S. v. Waltershausen mit der Zusammensetzung $\text{PbS As}_2\text{S}_3$ beschriebene Mineral,
3. Als Jordanit bezeichnet G. v. Rath das neu hinzugefundene Mineral, für das derzeit eine Analyse noch ausstand.

Kenngott 1866 (68/h und i) sowie zunächst noch Groth 1874 schlossen sich seiner Nomenklatur nicht an ; später (siehe Dana 1868, Hessenberg 1874, Lewis 1878 usw.) setzte sich jedoch die v. Rath'sche Bezeichnungsweise durch.

In den dreißig Jahren, die nun auf die Arbeit G. v. Raths folgten, ist zu der weiteren Erkenntnis der Binnentaler Mineralien kein wesentlicher Schritt getan worden, insofern, als keine weiteren neuen Mineralien entdeckt wurden. Man vertiefte die Erkenntnisse über die bisher bekannt gewordenen Mineralien :

Kenngott beschreibt 1866 in seinem Buch über die Mineralien der Schweiz (68/i) auch die am Lengenbach gefundenen Mineralien und fügt der Beschreibung der Grauerze : Dufrenoyzit (kubisches Erz), Binnit (heutiger Dufrenoyzit), Jordanit und Arsenomelan eigene Meßergebnisse zu.

Petersen schreibt 1867 über die Grauerze des Binnentales (99) und untersucht ihre chemische Zusammensetzung. Er unterscheidet : Dufrenoyzit (kubisch), Skleroklas (heutiger Dufrenoyzit), Arsenomelan und Jordanit, und teilt ihnen folgende chemische Formeln zu :

Dufrenoyzit : $3 \text{Cu}_2\text{S } 2\text{As}_2\text{S}_3$ bzw. $3 \text{CuS As}_2\text{S}_3$ (bzw. As_2S_5 ?)

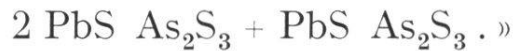
Jordanit : (vielleicht kristallisierter Binnit) $3 \text{PbS } 2\text{As}_2\text{S}_3$

Binnit : $3\text{PbS} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$ oder $2 \text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3 + \text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$

Skleroklas : $2 \text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$

Arsenomelan : $\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$

« Analysen insbesondere von derben Stücken Grauerz zeigten eine Mischung von Skleroklas und Arsenomelan nahe der Formel



Von zwei verschiedenen, aber reinen Probestücken erhielt Petersen die gleiche Formel.

Von Dana wird in der ersten Auflage des « System of Mineralogy » 1868 (18/e) über die Grauerze referiert ; er schließt sich der Bezeichnungsweise v. Raths an.

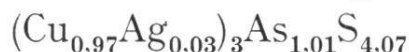
Wiser schreibt 1872 in einem Bericht über neue Anschaffungen für seine Sammlung (153/h) von einem Dufrenoyzit (kubisch), der auf Binnit (rhombisch) aufgewachsen sei, und einem Jordanit. Schrauf bringt 1873 in seinem Atlas der Kristallformen des Mineralreiches (123) die bis dahin bekannten Formen des Binnit und Abbildungen, und fügt eigene Meßergebnisse hinzu.

L. Sipöcz gibt 1873 (127) die ersten Analysenergebnisse von Jordanit bekannt. Auf Grund der Mengenverhältnisse

As	=	12,78	12,86
Pb	=	69,99	68,95
S	=	18,18	18,13
		100,95	99,94

errechnet er die Formel $\text{As}_2\text{Pb}_4\text{S}_7 = 4 \text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$. Eine Diskussion zu der Arbeit Sipöcz liefert Wartha 1873 (148), die sich hauptsächlich mit der Interpretation der Formel befaßt und die Existenz der von Sipöcz angenommenen Sulfosäure erörtert.

Tschermak schreibt 1873 über Jordanit von Nagyag (141). – Einen weiteren Beitrag zum Thema « Jordanit » bringt v. Rath 1873 (109c). Macivor veröffentlicht 1874 seine Ergebnisse einer Analyse an Binnit (85). Er erhält eine Zusammensetzung der Formel



Groth beschreibt 1874 (38a) in seinem tabellarischen Übersichtswerk die Grauerze, benutzt jedoch nicht die von Rath'sche Bezeichnungsweise. So versteht er unter Sesquicuprosulfarsenit den Binnit, unter Bleiarsenit heutigen Dufrenoyzit, und unter Bleiarsenglanz heutigen Skleroklas.

Hessenberg gibt in einem Brief an Rath 1874 vorläufige Beobachtungen an einem Binnit wieder (50e), die er 1875 (50f) vervollständigt. Er schließt aus seinen Beobachtungen, daß Binnit holuedrisch kristallisiere.

Kenngott war der erste, der 1854 (68b) und 1865 (68h) die holuedrische Symmetrie des heutigen Binnit in Frage stellt. Groth schließt sich 1874 (38a) seiner Auffassung an und beschreibt 1878 einen hemiedrisch ausgebildeten Binnit der Mineraliensammlung der Universität Straßburg (38b). Baumhauer gelingt es 1893 (4c) auf Grund goniometrischer Messungen und besonders durch Beobachtung der Flächenätzungen die vermutete tetraedrische Hemiedrie zu beweisen. Auch Trechmann kann diese Tatsache 1894 (140b) bestätigen.

Demgegenüber glaubten Dana 1892 (18f), Schrauf 1873 (123), und Lewis 1878 (83a+b), sowie Hessenberg 1875 (50f), daß die Beweise der Hemiedrie unzureichend seien und die Unvollständigkeit der Flächen nur eine zufällige sei, was seinen Grund darin hat, daß manche Flächen der äußerst flächenreichen Binnite nur sehr klein entwickelt sind. —

C. Klein schreibt 1875 über zwei Jordanite, die in einem Blende-kristall eingewachsen seien (70b). Engelmann vergleicht 1877 das Dolomitvorkommen am Lengenbach und seine Mineralien mit demjenigen von Campolungo. Die Mineralparagenesen der beiden Vorkommen sind einander sehr ähnlich, nur fehlen in demjenigen von Campolungo/Tessin die Sulfosalze (24). Zu erwähnen sei hier noch der mit der Jahreszahl 1876 versehene A. E. Foote's naturalists agency catalogue (161), der u. a. auch eine Angabe über die physikalischen Eigenschaften und das Kristallsystem der Grauerze des Binnentales gibt. 1882 erschien die zweite Auflage zu Groths Tabellenwerk (38c). R. Ritz (111) und Th. Walpen (146) beschreiben 1887 das Mineralvorkommen im Lengenbacher Dolomit und zählen die darin nachgewiesenen Mineralien auf. Die dritte Auflage von Groths Tabellenwerk erschien 1889 (38d). Auch hier zieht er für Skleroklas (rhombisch, $\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$) noch die den Chemismus kennzeichnende Beschreibung « Bleiarsenglanz » vor, um Irrtümer zu vermeiden. Für Binnit (kubisch $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$), Dufrenoyisit (rhombisch, $2\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$) und Jordanit (rhombisch, $4\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$) wird bereits die heute übliche Bezeichnungsweise angewandt.

Gegen 1891 bemerken wir ein erneutes Aufleben des Interesses an den Erzmineralien. 1891 bringt Baumhauer insofern eine Neuigkeit, als er an 5 Herrn Seligmann gehörenden Jordaniten die monokline Sym-

metrie nachweist (4a+b). Die Bestätigung erfolgte 1901 durch Solly (132c). Dana berücksichtigt 1892 (6. Aufl. (18f)) dieses Ergebnis noch nicht, sondern führt Jordanit neben Dufrenoyzit und Skleroklas als rhombisch auf. Recht merkwürdig ist es, daß in dem bereits erwähnten Mineralienkatalog von Foote (161) 1876 (gedruckt in Philadelphia) schon die Minerale Dufrenoyzit, Jordanit und Sartorit als monoklin aufgeführt sind.

Weitere Meßergebnisse an Jordaniten veröffentlicht Baumhauer 1893 (4c) « Über einen Zwillingskristall von Jordanit » und 1894 (4d) « Ein weiterer Beitrag zur Kenntnis des Jordanit von Binn, und Dufrenoyzit aus dem Binnenthal », sowie 1896 (4g) in einem Vortrag. Zeller beschreibt 1895 (154a+b) « Zur Kenntnis der Minerallagerstätten des Binnenthal » auch den Lengenbacher Dolomitaufschluß mit seinen Mineralien.

4. Periode der Neufunde ab 1896

1896 teilt Baumhauer Messungen mit über ein von ihm neu gefundenes Mineral aus dem Binnentaler Dolomit (4f+g). Er gibt ihm den Namen Rathit und fügt gleichzeitig das von Bömer und König für dieses Mineral gefundene Analysenverhältnis $5 (\text{Pb}_2\text{As}_2\text{S}_6) + \text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_6$ hinzu. Diese Formel hat jedoch später eine Modifikation erfahren. Wegen der schlecht meßbaren Flächen hielt Baumhauer damals noch den Rathit sowie auch den Dufrenoyzit (4d+h) und den Skleroklas (4e) für rhombisch. Erst in einer Arbeit von Solly und Jackson 1900 (131a₂), wird von Solly nachgewiesen, daß Sartorit monoklin kristallisiert. Eine in der gleichen Arbeit von Jackson mitgeteilte Analyse des Rathit führt auf die Formel $3 \text{PbS } 2\text{As}_2\text{S}_3$. Eine der von Petersen 1865 (99) angefertigten Analysen hatte mit der Zusammensetzung von Rathit übereingestimmt, ohne daß man zu der Zeit daraus geschlossen hätte, daß ein neues Mineral vorliegt; vgl. auch Uhrlaub und Nason in S. v. Waltershausen (147c). In einer Dissertation « Beiträge zur Kenntnis der natürlichen Sulfosalze » 1900 werden von Guillemain die chemischen Zusammensetzungen von Dufrenoyzit und Jordanit untersucht. Er hält für Dufrenoyzit die Formel $2\text{PbS } \text{As}_2\text{S}_3$ und für Jordanit die Zusammensetzung $4\text{PbS } \text{As}_2\text{S}_3$ für sicher, womit er die von Sipöcz veröffentlichte Jordanitanalyse bestätigte (42).

1899 erkennen Prior und Spencer die Identität von Binnit mit Ten-

nantit. Sie weisen definitiv nach, daß der Binnit den Fahlerzen zuzuordnen ist (102a, b,c).

Versuche von Sommerlad 1897 (135a) zur Herstellung von Sulfantimoniten und Sulfarseniten des Silbers auf trockenem Wege lieferten synthetischen Proustit, sowie zwei zu der Zeit in der Natur noch nicht beobachtete Mineralien der Verbindung AgAsS_2 und $\text{Ag}_4\text{As}_2\text{S}_5$ von denen die erstere die Zusammensetzung des später im lungenbacher Dolomit gefundenen Smithit bzw. Trechmannit aufweist.

Als Nachschlagewerke aus diesem Zeitabschnitt seien erwähnt: Goldschmidt, Kristallographische Winkeltabellen 1897 (36a), der Skleroklas, Jordanit und Dufrenoyzit noch als rhombisch aufführt, während Rathit fehlt. Außerdem erschien die vierte Auflage von Groths « Tabellarische Übersicht der Mineralien 1898 » (38e), in welcher Dufrenoyzit als rhombisch mit einer Zusammensetzung $\text{As}_2\text{S}_5\text{Pb}_2$, der Binnit als hexakistetraedrisch mit der Zusammensetzung $\text{As}_4\text{S}_9\text{Cu}_6$, der Rathit als rhombisch mit noch unsicherer Zusammensetzung, der Skleroklas als rhombisch der Zusammensetzung $\text{As}_2\text{S}_4\text{Pb}$ und Jordanit als monoklin $4\text{PbS As}_2\text{S}_3$ aufgeführt sind.

Die nun folgenden ersten zehn Jahre des 20. Jahrhunderts waren insofern für die Erforschung der Binnentaler Sulfarsenite kennzeichnend, als Schlag auf Schlag neue Mineralien erkannt und vermessen wurden.

1901 teilte Baumhauer bei den Berliner Tagungen (4k und l) mit, daß von ihm ein neues rhombisches, dem Bournonit homöomorphes Mineral im Binnentaler Dolomit nachgewiesen sei, welches er Seligmannit nennt. Er bestimmt die Formen. Eine chemische Analyse ist wegen Mangels an Material nicht gemacht worden.

Im gleichen Jahr, 1901, kündeten Solly und Jackson ein weiteres neues Mineral an, welches den Namen Liveingit erhält (131b). Die Analyse von Jackson wird zunächst als $4\text{PbS} \cdot 3\text{As}_2\text{S}_3$ gedeutet, jedoch ein Jahr später von Jackson als $5\text{PbS} \cdot 4\text{As}_2\text{S}_3$ mitgeteilt (131c). Gleichzeitig veröffentlicht Solly seine Messungen an Baumhauerit (132b), einem von ihm nachgewiesenen Mineral des Binnentaler Dolomits, dessen chemische Zusammensetzung von Jackson nun als $4\text{PbS} \cdot 3\text{As}_2\text{S}_3$ gedeutet wird. Außerdem weist Solly darauf hin, daß Dufrenoyzit monoklin und nicht wie bisher angenommen, rhombisch sei (131c). Dieser Nachweis erfolgte auf Grund goniometrischer Messungen. 1903 bestimmt Solly den Achsenwinkel von Seligmannit und gibt weitere Formeln von Baumhauerit an (132d₂+e).

Das Hintze-Handbuch der Mineralogie I₁ 1904 (54a) faßt die bisherigen Forschungsergebnisse übersichtlich zusammen. Dabei ist jedoch der Dufrenoyzit nach Rath noch als rhombisch angegeben, obwohl ihn Solly inzwischen 1902 als monoklin nachgewiesen hatte (131c). Eine Beschreibung der « Mineralien aus dem Binnental, Kanton Wallis » wird 1903 von Baumhauer gegeben (4m). – Auf der Mineralogen-Tagung in London (83f) spricht Lewis über einen großen Sulfarsenitkristall vom Binnental. Eine Analyse von Jackson zeigt, daß es sich um Sartorit handelt.

Baumhauer schreibt 1904 über die Entwicklung der Kristallflächen im Zonenverband und bespricht als Beispiele die Verhältnisse bei Dufrenoyzit, Jordanit und Baumhauerit (40).

1904 gibt Solly anlässlich der Tagungen der mineralogischen Gesellschaft in London am 14. November bekannt, daß noch ein weiteres Sulfosalz von den bisher bekannten Sulfosalzen zu unterscheiden sei (132g=1₁). Er gibt ihm den Namen *Lengenbachit* nach der Fundstelle am Lengenbach. Solly vermutet trikline Symmetrie. Die zugehörige chemische Formel wird von Hutchinson 1906 (61a₁+a₂), (vorher in 132 I₁ erwähnt) als die eines « sulpharsenite of lead containing some copper and antimony » mit $7\text{PbS } 2\text{As}_2\text{S}_3$ angegeben. Ein weiteres Mineral nennt Solly *Marrit* und vermutet, daß es monoklin kristallisiere. Eine Analyse stand derzeit noch aus ; und einem neu beobachteten Phosphat aus dem Binnentaler Dolomit gab Solly den Namen *Bowmanit* (132d=1₁) ; er gibt rhombische Symmetrie an. Jedoch kann Bowman drei Jahre später nachweisen, daß dieses Mineral identisch ist mit Hamlinit (nach heutiger Kenntnis $\text{Sr Al}_3 [(\text{OH})_6/\text{PO}_4\text{PO}_3\text{OH}]$), einem bereits 1884 aus Minas Geraes/Brasilien bekannt gewordenen Mineral (15a₁+a₂). Außer diesen drei neuen Mineralien werden von Solly auf der Tagung ein verzwilligter Seligmannit, und große Kristalle von Dufrenoyzit und Baumhauerit beschrieben. Im gleichen Jahr (Proc. Camb. Phil. Soc. 1904 (132j)) hatte Solly auch die Angaben seiner Untersuchungen an dem von ihm gefundenen und später benannten Hutchinsonit veröffentlicht, für den Prior 1905 (103c) die Komponenten bestimmt.

1904/05 werden von Solly außer den auf den Mineralogentagungen in London vom 14. November 1904 (s. o.) beschriebenen Mineralien eine ganze Reihe neuer, zum Teil bisher unbekannter Sulfosalze aus dem Binnentaler Dolomit beschrieben (132m+f, besonders aber i), nämlich :

- 1) der ein Jahr zuvor schon angegebene *Hutchinsonit*, für den er jetzt die rhombische Symmetrie und das Verhältnis der Achsenabschnitte bestimmt. Prior konnte zwar zunächst keine chemische Formel angeben, fand jedoch als Komponenten Thallium, Schwefel, Blei, Silber und Kupfer, wobei das Thallium bis zu 20 % der Mineralsubstanz ausmachen könne.
 - 2) der als neu erkannte, monokline *Smithit*. Der Beschreibung der Formen und dem berechneten Achsenabschnittsverhältnis fügt Solly noch das Analyseergebnis von Prior zu : Ag As S_2 .
 - 3) *Trechmannit*, ein ebenfalls neu erkanntes Mineral, dessen Symmetrie von Solly als rhombisch angegeben wird. Formen werden bestimmt. Eine Analyse für dieses Mineral stand noch aus.
 - 4) der bereits seit dem Vorjahre bekannte *Marrit*, der mit monokliner Symmetrie beschrieben wird und dessen Formen sowie das Achsenverhältnis angegeben werden. Aus Mangel an Material standen chemische Bestimmungen noch aus.
- Von 5) *Bowmanit*, 6) *Lengenbachit* und 7) *Seligmannit* werden ergänzende Angaben gemacht.

5. Periode der Vertiefung 1905-1909

Um 1905 sind bis auf *Hatchit*, der 1912 von Solly und Smith (Sitzung vom 23. Januar) (133a₁) und (133a₂) nachgewiesen wurde, alle heute vom Binnental bekannten Spießglanze entdeckt.¹ Die nun folgenden Jahre bis 1928 bringen eine Vertiefung der Kenntnisse dieser bisher gefundenen Mineralien : goniometrische Bestimmung der Symmetrie und der Flächen, sowie eine genauere Erfassung der quantitativ chemischen Verhältnisse. Auch die Minerallagerstätte an sich wird eingehend beschrieben. In diesem Zusammenhang müssen folgende Arbeiten erwähnt werden :

Baumhauer schreibt 1905 über « die Mineralien des Binnentales » (4p) und gibt neben einer Einführung in die Morphologie des Binnentales, einer Beschreibung der Gneis- und Schiefermineralien des Ofenhorns, der Alpe Lercheltini und anderer berühmter Binnentalfundorte auch Angaben über die Abbauverhältnisse im Dolomitsteinbruch am Lengenbach und die Morphologie seiner Mineralien.

Prior liefert 1905 weitere Analyseergebnisse von Binnentaler Sulfosalzen. Die von ihm vermutete Formel für *Hutchinsonit* bestätigt sich auf Grund quantitativer Analyse : $(\text{Tl, Cu, Ag})_2\text{S As}_2\text{S}_3 + \text{PbS As}_2\text{S}_3$. (103a+c). Er macht Angaben über die Symmetrie von *Trechmannit*

¹ Von den α - Abarten abgesehen.

(128b) und, wie Solly erwähnt (132 i), führt die Analyse Priors für Trechmannit auf die Formel Ag As S_2 . (gleiche Formel wie Smithit!).

Trechmann beschreibt in den Sitzungen der Lond. Mineral. Ges. am 12. Juni 1906 und (140c₁+c₂) den Sartorit als monoklines Mineral. Sartorit hatte man bisher für rhombisch gehalten. Solly hatte 1900 (131a₁+a₂) die monokline Symmetrie des Sartorits nachgewiesen, ohne Einzelheiten zu veröffentlichen. Trechmann bestimmt die Achsenabschnittsverhältnisse und gibt neue Formen an.

Solly beschreibt 1906 auf der Lond. Mineralogen-Tagung vom 13. November (132n) die Abbauverhältnisse im Lenggenbacher Dolomitsteinbruch und die 1906 darin gefundenen Mineralien.

In Verbindung mit Prior veröffentlicht Solly auf den Lond. Mineralogen-Tagungen am 19. März 1907 (134a) Analysen eines zinkhaltigen Tennantits vom Binnental, die nahezu 8 % Zn gezeigt hätten. Ein Kristall sei als Würfel ausgebildet gewesen, mit Flächen, die in Richtung von kleinen Tetraederflächen tief gerieft seien. Auf den Tagungen in London am 12. November des gleichen Jahres (132q) beschreibt Solly Kristalle von Binnit, von denen einer der einzige gefundene Zwilling war. Außerdem bespricht er Beispiele regelmäßiger Verwachsung von Sartorit mit Baumhauerit.

Prior und Smith beschreiben 1907 (128a₂) die « Rotsilbermineralien » Hutchinsonit, Smithit und Trechmannit. Für den rhombischen Hutchinsonit bestätigt Prior die Formel : $(\text{Tl, Ag, Cu})_2\text{S As}_2\text{S}_3 + \text{PbS As}_2\text{S}_3$ auf Grund zweier Analysen. Das Achsenabschnittsverhältnis wird bestimmt und neue Formen angegeben. Prior und Smith sind die ersten, die den Hutchinsonit auf seine optischen Eigenschaften hin untersucht haben. Sie stellen fest, daß die optische Achsenebene parallel a (100) liegt, die spitze Bisektrix negativ ist und senkrecht zu b (010) liegt.

Auch für den monoklinen Smithit werden die Formen und die optischen Eigenschaften bestimmt. Eine Analyse führt auf die Formel $\text{Ag}_2\text{S As}_2\text{S}_3$.

Für Trechmannit wird hier die hexagonal-rhomboedrische Symmetrie angegeben, und nicht die trapezoedrische, wie Solly vorher vermutete. Formen werden mitgeteilt. Prior erwähnt, daß eine quantitative Analyse noch nicht angefertigt worden sei, es sich aber wahrscheinlich um ein Silbersulfarsenit handle.

Ferner kann Prior auf den Lond. Min. Tagungen vom 16. Juni 1908 (103e) erstmals den Nachweis erbringen, daß die Annahme Baum-

hauers, Seligmannit sei eine dem Bournonit $2 \text{PbS Cu}_2\text{S Sb}_2\text{S}_3$ chemisch analoge Arsenverbindung, richtig war. Auf Grund zweier Analysen errechnet er die Formel : $2\text{PbS Cu}_2\text{S As}_2\text{S}_3$. Veröffentlicht wurde dieses Ergebnis von Prior 1910 zusammen mit den Analysen von zinkhaltigem Binnit und Fuchsit vom Binnental (103f). In Groths « Chemischer Krystallographie » 1908 (38f) werden die derzeitigen Erkenntnisse über die Sulfosalze unter anderem referiert.

Von Lewis wird auf den Lond. Min. Tagungen vom 16. November 1909 (83g) ein großer Sartoritkristall mit Zwillingslamellen beschrieben.

Erwähnt werden muß hier besonders das Buch « La Vallée de Binn » (Valais) von Léon Desbuissons 1909 (21b). – Es gibt nicht nur die mineralogischen Besonderheiten des Binnentales im Ganzen wieder, sondern beleuchtet es auch von geologischem, geographischem, ethnographischem und historischem Gesichtspunkt her und erhält deshalb von vielen Seiten (Lacroix, Baumhauer ...) ungeteiltes Lob. In seiner geologischen Beschreibung stützt er sich, abgesehen von eigenen Untersuchungen, auf die Ergebnisse von Schmidt und Preiswerk 1908 (120). Als die bedeutendsten Mineralfundstellen des Binnentales hebt er folgende hervor :

- 1) das Dolomitlager am Lengenbach,
- 2) Alp Lercheltini mit Glimmerschiefer-Material
- 3) Ofenhorn und Geißpfad-Fleschenhorn mit Serpentin und amphibolitischem Gestein.

Dabei sind alle Lengenbacher Mineralien beschrieben mit Angabe der derzeitigen Meßergebnisse und guten photographischen Abbildungen. Beigefügt ist ein geschichtlich geordnetes Verzeichnis der Originalarbeiten über die Mineralien.

6. Ausbauperiode ab 1909

Seit der Schließung des Lengenbachsteinbruches 1909/1910 war man darauf angewiesen, zu den Untersuchungen auf die in den Sammlungen aufbewahrten Lengenbachmineralien zurückzugreifen. Am 17. Nov. 1903 (132f₁) war der Mineralogischen Gesellschaft in London von Solly ein Mineral vorgelegt worden, welches Solly nun, 1910 in einer Mitteilung an Desbuissons (21b) (siehe 132r₂) nachträglich α -Rathit nannte. Solly glaubte in dem, dem Rathit ähnlichen Mineral, welches er jedoch als monoklin erkannte, ein neues Mineral vor sich zu haben. Auf der

Londoner Mineralogen-Tagung vom 21. März (83k₂) wies aber Lewis nach, daß dieses Mineral identisch mit dem von ihm als Wiltshireit beschriebenen Mineral sei (83 h+i+j, und Lond.-Tag. v. 15. Nov. 1910 (83k₁)). Daraufhin vermutete Solly (132r₂) 1911, daß Wiltshireit, α -Rathit und Rathit identische Mineralien seien, und daß Rathit an sich monoklin sei und nicht, wie bisher angenommen, rhombisch.

Die gleiche Vermutung äußert er vor der Mineralogischen Gesellschaft in London am 18. Juni 1912 (132u). Daß diese Vermutung richtig war, konnte Lewis 1912 (83k₃) bestätigen. Die wahre Symmetrie des Rathit läßt sich deshalb so schwer erkennen, weil die fast ausschließlich verzwillingt vorkommenden Kristalle eine höhere Symmetrie vortäuschen.

Solly erkennt ferner ein dem Trechmannit isomorphes, rhomboedrisches Mineral, über dessen Existenz er auf den Lond. Mineralogen-Tagungen vom 21. März 1911 spricht (132r₁). Nähere Bestimmungen an diesem Mineral wurden von Solly 1919 (132w) veröffentlicht. So fand er 21 Formen, von denen alle bis auf sechs auch am Trechmannit bekannt waren. Es gibt jedoch, wie er meint, genügend Unterschiede zwischen beiden Mineralien. Beide kristallisieren zwar in derselben « diploedrisch-rhomboedrischen » Klasse, der Winkel zwischen (111) : (100) ist jedoch bei dem neuen Mineral 38°18' während er bei Trechmannit 37°1' beträgt. Außerdem: « Trechmannit, which is scarlet-vermilion in colour and has a streak of the same colour, contains sulphur, arsenic, and silver; the new mineral, on the other hand, is lead-grey in colour, and gives a chocolate-coloured streak, and probably therefore contains sulphur, arsenic, and lead. » Da die beiden Mineralien isomorph sein sollen, nennt Solly die Abart α -*Trechmannit*.

Das zweite neue Mineral beschreiben Solly und Smith 1912 auf den Tagungen der Lond. mineralogischen Gesellschaft am 23. Jan. (133a₁) und (133a₂) unter dem Namen *Hatchit*. Es sind freilich nur fünf Kristalle von diesem Mineral gefunden worden, an denen trikline Symmetrie nachgewiesen wurde. 21 Formen wurden beobachtet. Eine Analyse wurde nicht hergestellt.

Weitere Arbeiten erweitern die bisherigen Kenntnisse.

So befaßt sich Solly in einem Vortrag auf den Mineralogen-Tagungen in London am 14. Nov. 1911 (132s₁) mit der Beschreibung von Dufrenoyitkristallen, die auf Bruchflächen bedeckt sind mit Kristallen von Seligmannit. Diese Kristalle stammen aus einer kleinen, noch im Som-

mer 1911 im Dolomit freigelegten Druse. Die Meßergebnisse erschienen in « The Mineralogical Magazine » (132s₂).

Lewis beschreibt auf den Londoner Mineralogen-Tagungen vom 23. Januar 1912 (83l) ein bleigraues Sulfarsenit von Binn, welches er für Liveingit hält. Bei Annahme monokliner Symmetrie zeigten die Symbole der Flächen sehr hohe Zahlen, die sich vereinfachen bei Annahme trikliner Symmetrie. Trotzdem wiesen die Kristalle einige Beziehungen auf, die für monokline Symmetrie charakteristisch sind und deshalb wohl für Liveingit sprechen können. Die kristallographischen Verhältnisse des Liveingit sind auch heute nicht völlig geklärt. Rösch u. Hellner bezeichnen 1959 die Existenz des Liveingit als fraglich (112).

Von Jäger und Klooster werden 1912 Untersuchungen über natürliche und künstliche Sulfantimonite und Sulfarsenite vorgenommen (64). Aus Zusammenschmelzen von Silbersulfid mit Arsensulfid entstehen als Verbindung : Proustit Ag_3AsS_3 und eine, wie die Verfasser meinen, in der Natur unbekanntes Verbindung vom Miargyrittypus, die von ihnen Arsenomiargyrit AgAsS_2 genannt wird. Diese Verbindung liegt am Lengenbach als Smithit vor. Die Zustandsdiagramme (Schmelzpunkte im eutektischen System) werden untersucht (siehe Beschreibung des Smithit).

Baumhauer stellt in einer Veröffentlichung 1913 (4v) die bisher gefundenen Formen des Binnit zusammen und fügt neu gefundene Formen hinzu. Über die Analyse und Zusammensetzung der Fahlerze schreibt Kretschmer 1911 (76) und beschreibt neben solchen von anderen Fundorten auch Binnite von Lengenbach.

Auf den Tagungen der Londoner Mineralogischen Gesellschaft vom 17. März 1914 (103g) wird von Prior ein Sulfarsenit von Blei aus dem Binnental beschrieben, dessen Analyse mit $3\text{PbS} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$ auf Rathit schließen lasse, dessen Kristallformen jedoch dem Dufrenoyisit näher stehen (siehe auch Hinweis auf Sollyit (134b) unten).

Neue Formen von Sartorit werden von Solly auf der Lond. Mineralogen-Tagung am 16. Juni 1914 (132v) mitgeteilt. Goniometrische Untersuchungen an 200 Kristallen führen ihn zu dem Schluß, daß zwei der von Trechmann als Sartorit beschriebenen Kristalle zu einer neuen, dem Sartorit und Smithit sehr nahestehenden Spezies gehören. Dieses Mineral wird von Solly und Smith (129) 1919, und Smith (19. Juni 1917) (130a) unter dem Namen α -Sartorit beschrieben. Obgleich keine Analyse des Materials gemacht werden konnte, vermuten

die Verfasser, daß α -Sartorit sich chemisch nicht von Sartorit unterscheidet, sondern daß der Unterschied vielmehr in der andersartigen kristallographischen Ausbildung liege, wenn auch gewisse Winkel einander sehr ähnlich seien. So seien die Flächenwinkel in der Domenzone meist mit denen von Sartorit identisch, in jeder anderen Zone weichen sie jedoch von denen des Sartorit ab. Für α -Sartorit fand Solly trikline Symmetrie. Die Existenz des α -Sartorit gilt auch in neuerer Literatur noch nicht für gesichert (siehe Dana 1944 (18g)). Dagegen gilt der von Solly 1911 bekanntgegebene α -Trechmannit als nachgewiesene Abart des Trechmannit.

In einer Betrachtung über die Zusammensetzung der Sulfosalze 1923 (17b) versucht Cesaro die natürlichen Sulfosalze nach chemischen Gesichtspunkten zu ordnen und sie einer allgemeinen Konstitutionsformel für Sulfosalze unterzuordnen. Berücksichtigt werden Tennantit, Dufrenoyisit, Skleroklas, Jordanit, Rathit, Baumhauerit und Seligmannit.

M. von Goetze befaßt sich 1919 (37) mit « Schiebungen am Jordanit des Binnentales », da der Jordanit als pseudosymmetrischer Kristall Schiebungen leicht zugänglich sein sollte. Jordanit bildet polysynthetische Zwillinge nach (101), die auch künstlich durch Druck erzeugt werden können. Goetze deutet die Verzwilligung an zwei Binnentaler Jordaniten als mechanisch entstanden.

Die gegenseitige Beziehung der Kristallflächen wird 1925 von Baumhauer (4w) für Binnit, sowie Jordanit und einige andere Nicht-Bleispießglanze mit Hilfe der Komplikationsmethode untersucht. Man glaubte damals, aus solchen Untersuchungen weitgehende Schlüsse auf die Struktur der Kristalle tun zu können.

Zu besprechen sind zwei weitere Mineralien, die sich in ihren kristallographischen Eigenschaften nicht mit den bisher bekannten Bleispießglanzen vergleichen lassen. Das eine wurde von Solly und Prior 1919 (134b₂) als « A lead-grey, fibrous mineral from the Binn valley » beschrieben. Die von Prior vorgenommene Analyse läßt mit $3 \text{ PbS} \cdot 2 \text{ As}_2\text{S}_3$ auf Rathit schließen. Die Messungen der Flächenwinkel an vier Kristallen lassen jedoch eine nähere Verwandtschaft zum Dufrenoyisit erkennen (vgl. auch (103g) oben). Von Gagarin und Cuomo wird 1949 (32) für dieses Mineral der Name *Sollyit* vorgeschlagen.

Das zweite Mineral wird von Smith 1920 als « A curious crystal from the Binn Valley » veröffentlicht (130b). Es stand nur ein Kristall dieses Materials zur Verfügung. An ihm wurde trikline Symmetrie

bestimmt. Für das eine Zwillingsindividuum wurden 16 Formen, für das andere 15 Formen bestimmt. Die chemische Zusammensetzung konnte nicht ermittelt werden. Von Gagarin und Cuomo wird 1949 (32) der Name *Tellit* für dieses Mineral vorgeschlagen.

Außer diesen Originalarbeiten sind noch einige einschlägige Lehr- und Nachschlagewerke zu nennen, die unter anderem die Binnentaler Sulfosalze beschreiben :

In Goldschmidts « Atlas der Kristallformen » Bd. I (1913) bis Bd. IX (1923) sind die kristallographischen Verhältnisse der Sulfosalze zusammengestellt (36b). Bd. II (1916) enthält die von Binnit gemessenen Formen. Außerdem werden die in der Originalliteratur gegebenen Abbildungen veröffentlicht.

1921 faßt Larsen die optischen Eigenschaften der Kristalle in seinem Werk « The microscopic Determination of the nonopaque minerals » zusammen. Von den Sulfarseniten werden dort Dufrenoyzit, Trechmannit, Smithit, Hutchinsonit, Proustit und Tennantit beschrieben (80).

In der 7. und 8. Auflage des Lehrbuches der Mineralogie von Klockmann (1922) finden sich unter anderem die Binnentaler Sulfarsenite aufgezählt (71). Unverständlicherweise ist dort Rathit als rhombisch angegeben – ungeachtet der von Lewis 1912 nachgewiesenen monoklinen Symmetrie.

Von Groth und Mieleitner werden 1921 in den « Mineralogischen Tabellen » (39) die Binnentaler Grauerze behandelt. Die Einteilung der Sulfosalze erfolgt nach chemischen Gesichtspunkten, wobei das Verhältnis $As_2S_3 : R''S$ entscheidend ist (R'' ist zweiwertiges Metall). Rathit wird noch als rhombisch-dipyramidal aufgeführt mit den von Solly angegebenen Achsenabschnittsverhältnissen.

Auch in dem Handbuch der Mineralchemie von Doelter und Leitmeier 1926 (23) findet man die Bleispießglanze behandelt. Es werden die bis zu der Zeit angefertigten Analysen der Mineralien aufgeführt und diskutiert. Rathit wird mit Vorbehalten als rhombisch angegeben. Die an den Kristallen gefundenen Formen werden hier nicht mitgeteilt.

Goniometrische Messungen von Charles Palache bestätigen 1928 (93) das von Solly 1903 für Seligmannit gefundene Achsenverhältnis. Er gibt außerdem Formen an und vergleicht Binnentaler Seligmannit mit solchem, den man bei Bingham/Utah gefunden hatte.

Im gleichen Jahr befaßt sich L. Weber (149b) in einer Arbeit « Zur

Morphologie einiger Binnentaler Mineralien » mit der Kristallographie von Seligmannit, Rathit, Jordanit und Baumhauerit.

Um die Sulfarsenite miteinander zu vergleichen und event. Schlüsse auf ihre Entstehung zu tun, wendet Dan Giusca in seiner Arbeit « Die Erze der Lagerstätte von Lenggenbach im Binnental » die erzmikroskopische Methode an (35a+b) :

Die einzelnen Mineralien zeigen Verdrängungen. Vgl. die Bemerkungen zur Genese. Jordanitkristalle zeigen öfter innerhalb eines Individuums polysynthetische Zwillinge und werden von Dufrenoyisit und Baumhauerit verdrängt. Demgegenüber sei bei Dufrenoyisit ein fast völliges Fehlen von Zwillingslamellierung festzustellen. Rathitindividuen seien in der Regel aus polysynthetischen Zwillingen nach (074) zusammengesetzt. Für Rathit gibt Giusca – offenbar nach Solly – die rhombische Symmetrie an, ungeachtet der späteren Untersuchungen von Lewis. Rathit ist neben Binnit das gegen Ätzung unempfindlichste Sulfosalz. Leicht wird es durch Liveingit, Baumhauerit, Skleroklas und Hutchinsonit verdrängt.

Zwillinge seien bei Liveingit, Baumhauerit und Skleroklas häufig, jedoch bei Hutchinsonit nicht beobachtet worden. Er habe festgestellt, daß fast alle Sulfosalze durch Hutchinsonit verdrängt würden. Wie er meint, seien auch bei Seligmannit polysynthetische Zwillinge häufig. Er habe beobachtet, daß Seligmannit feine Risse in Jordanit und Dufrenoyisit ausfülle und schließt daraus, daß Seligmannit diese beiden Mineralien verdränge.

7. Anwendung röntgenographischer Methoden seit 1928

In den dreißiger Jahren setzen die röntgenographischen Strukturuntersuchungen auch an Binnentaler Mineralien ein. Diese Arbeitsmethode erlaubt eine Kontrolle der auf goniometrischem Wege gefundenen Symmetrien sowie auch der chemischen Zusammensetzung.

Machatschki hat bereits 1928 die Struktur der Fahlerze zu klären versucht (84a+b). Er diskutiert zunächst die Ergebnisse zweier Strukturarbeiten an Fahlerzen, die zur gleichen Zeit erschienen waren : J. Palacios (Chem. Cbl. 1927 II, S. 2492) hatte gefunden, daß vier Moleküle $3 \text{ Cu}_2\text{S Sb}_2\text{S}_3$ auf die Elementarzelle des Tetraedrits entfallen, was mit den Messungen Machatschki's übereinstimmt. De Jong, der Autor der zweiten Arbeit, ist der Meinung, daß die Elementarzelle

mit $a_0 = 10,190$ bis $10,555$ und acht Molekülen $\text{Cu}_3\text{As S}_{3-4}$ der Raumgruppe T_d^5 doch reduzierbar sei auf eine achtfach kleinere Zelle der Raumgruppe T_d^1 und dem Zellinhalt von einem Molekül $\text{Cu}_3\text{Sb S}_4$, wobei die Anordnung in der Zelle folgende sei: $\text{Sb} = 000$; $\text{Cu} = \frac{11}{22}0$; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; $0\frac{11}{22}$; $\text{S} = \text{uuu}$; $\text{u}\bar{\text{u}}\bar{\text{u}}$; $\bar{\text{u}}\text{u}\bar{\text{u}}$; $\bar{\text{u}}\bar{\text{u}}\text{u}$; wo u ungefähr $\frac{1}{8}$ ist. Dieses Gitter käme dem Zinkblendegitter sehr nahe.

Machatschki jedoch schließt auf eine Raumgruppe T_d^3 und eine größere Unterschiedlichkeit des Fahlerzgitters von dem der Zinkblende. Für Fahlerz schloß er auf eine chemische Zusammensetzung von $\text{Cu}_3\text{Sb S}_3$. Die von ihm vorgeschlagene Struktur der Fahlerze läßt sich nicht auf flächenzentrierte, sondern auf körperzentrierte Teilgitter zurückführen. In einer Elementarzelle der durchschnittlichen Kantenlänge $a_0 = 10,32 \text{ \AA}$ befinden sich nach seiner Meinung 8 Moleküle $\text{Cu}_3\text{Sb S}_3 = \text{vier Moleküle } 3 \text{ Cu}_2\text{S Sb}_2\text{S}_3$, wobei die Cu in den Mitten der Kanten der Oktanten und die Sb-Atome fast in der Mitte der Oktanten sitzen. Jeder Oktant besitzt drei S-Atome, die so angeordnet sind, wie die O-Atome um die Sb bzw. As-Atome im Gitter von Sb_4O_6 und As_4O_6 . Das Arsenfahlerz Tennantit hat das gleiche Gitter wie das Antimonfahlerz Tetraedrit, nur daß bei ihm die Plätze der Sb-Atome durch As-Atome eingenommen sind.

Für die Binnentaler Fahlerze wird eine Gitterkonstante von $a_0 = 10,205 \text{ \AA}$ nach De Jong angegeben. Dieser Wert ist kleiner als die Zelldimension bei Fahlerzen anderer Fundorte. Als Erklärung dafür wird angegeben, daß die Gitterkonstanten bei zunehmendem Ag-Gehalt größer werden. Binnentaler Fahlerze sind aber mit $1-4\%$ Ag relativ Ag-arm.

Die Hauptperiode der Röntgenuntersuchungen beginnt jedoch erst 1934.

Eingehende röntgenographische Untersuchungen an Binnit gehen auf Pauling und Neumann 1934 (97) zurück.

In den meisten Punkten werden die Ergebnisse Machatschkis bestätigt, $a_0 = 10,19 \pm 0,020 \text{ \AA}$ Raumgruppe T_d^3 . Nach Meinung der Verfasser kommt die Zusammensetzung der Fahlerze der Machatschkischen Formel $\text{Cu}_3\text{As S}_3$ näher als der von De Jong vorgeschlagenen: $\text{Cu}_3 \text{As S}_4$. Jedoch lasse sich dadurch der in der Analyse auftretende Überschuß an S nicht erklären, deshalb wird von ihnen die Formel $(\text{Cu, Fe})_{12} \text{As}_4 \text{S}_{13}$ angegeben, von der zwei Moleküle in der Elementarzelle enthalten seien.

Die Strukturformel soll besagen, daß die Cu'- und Fe''-Atome auf 12 gleichberechtigte Gitterplätze verteilt sind. Im wesentlichen war diese Strukturformel schon 1894 von Tschermak für Tetraedrit in der Form $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ und von Kretschmer 1911 (76) in der Form $(\text{Cu}_x\text{Zn}_y)\text{SbS}_{3+y/2}$ mit $x + y = 3$ vorgeschlagen worden.

Die Anordnung innerhalb der Elementarzelle des Fahlerzes wird von Pauling und Neumann folgendermaßen beschrieben :

In einer achtfachen Zinkblendezelle ersetze man acht Zn (bei $\frac{111}{444}$, $\frac{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}{444}$ etc.) durch As und die restlichen 24 durch Cu. Dann nimmt man 8 S (bei $\frac{111}{888}$ etc.) fort, sodaß As nur von 3 S-Atomen umgeben ist und füge 2 S-Atome an den Stellen 000 und $\frac{111}{222}$ an. Im wesentlichen stimmt diese Zellbeschreibung mit derjenigen von Machatschki überein.

Im gleichen Jahr veröffentlichen Ferrari und Curti (28) Untersuchungen an Binnentaler Sulfosalzen.

Sie stellen neue chemische Analysen her und finden die folgenden Verhältnisse :

Skleroklas	PbS : $\text{As}_2\text{S}_3 = 1,023$	(theoretisch 1,00)
Rathit	PbS : $\text{As}_2\text{S}_3 = 1,496$	(theoretisch 1,5)
Guitermanit	PbS : $\text{As}_2\text{S}_3 = 3,309$	(theoretisch 3,00)

Zum erstenmal führen sie an solchem analysierten Material des Binnentals auch röntgenographische Untersuchungen nach der Pulvermethode durch. Für Skleroklas, also $\text{PbS As}_2\text{S}_3$ finden sie

$$a_o = 5,94 \text{ \AA} \qquad b_o = 3,67 \text{ \AA} \qquad c_o = 13,65 \text{ \AA}$$

Sie beschäftigen sich mit der Verwandtschaft zwischen Gliedern der Bleisulfarsenite und geben an, daß zwischen Auripigment und Dufrenoyt Mischkristalle auftreten können, von denen in der Natur aber nur gewisse Konzentrationsverhältnisse realisiert sind.

In einer Arbeit Hofmanns 1935 (55) wird die Vermutung geäußert, daß im Aufbau gewisser Sulfosalze die Anordnung der S- und As-Atome zu Pyramidenketten eine wichtige Rolle spiele, was dann auch den stengeligen Habitus der Kristalle erklären würde. Es fehlt ihm jedoch noch an genügend röntgenographischen Daten um diese Annahme zu beweisen.

Eine Klärung der Struktur des Proustit wird 1936 (45) von D. Harker versucht. Die Gitterkonstanten ergaben sich zu $a_o = 10,74 \text{ \AA}$, $c_o = 8,64 \text{ \AA}$ $c_o/a_o = 0,804$, Raumgruppe C_{3v}^6 . Angaben über die Punktverteilung innerhalb der rhomboedrischen Elementarzelle werden gemacht.

Zur gleichen Zeit ausgeführte Messungen an Proustit von R. Hocart stimmen mit den oben angegebenen Zelldimensionen überein (56).

In einer gemeinsamen Arbeit bringen Palache, Richmond u. Winchell 1938 (94) Messungen der Kristallformen des Jordanit, wobei die gemessenen Winkel Sollys 1900 (131a₂) bestätigt und fünf neue Formen den bereits bekannten hinzugefügt werden. Dabei berichtigt man die Aufstellung des Jordanit. Die röntgenographische Untersuchung ergibt eine Elementarzelle der Dimensionen : $a_0 = 7,529 \text{ \AA}$, $b_0 = 31,87 \text{ \AA}$, $c_0 = 4,421 \text{ \AA}$, $\beta = 93^\circ 59'$ und bestätigt die bisher angenommene Symmetrie als monoklin prismatisch $- 2/m$.

Nach einer Diskussion der von Jackson 1900 (131a₂) angefertigten Analyse wird der Formel $\text{Pb}_{14}\text{As}_7\text{S}_{24}$ vor der Formel $\text{Pb}_{13}\text{As}_7\text{S}_{23}$ der Vorzug gegeben. Bei der Dimensionsangabe der Zelle hatte Richmond jedoch nur die halbe Elementarzelle erfaßt. Eine Berichtigung erfolgt 1940 durch Berry (12a und 13). Für Baumhauerit werden die von Solly 1903 gefundenen Achsenabschnitte von Palache nun modifiziert und eine Tabelle der bisher bekannt gewordenen Formen mit ihren Winkeln zusammengestellt.

Röntgenographische Untersuchungen an Baumhauerit werden 1939 (60) von Hurlbut vorgenommen. Die Ergebnisse der Messungen wurden als private Mitteilungen in Dana (18g) veröffentlicht. Er maß eine Elementarzelle der monoklin-prismatischen Raumgruppe $P 2_1/m$ mit den Dimensionen $a_0 = 22,68 \text{ \AA}$, $b_0 = 8,32 \text{ \AA}$, $c_0 = 7,92 \text{ \AA}$, $\beta = 97^\circ 17'$. Die Zelle enthält drei Moleküle $\text{Pb}_4 \text{As}_6 \text{S}_{13}$. (Diese Werte erfahren jedoch durch die neueren Untersuchungen von Berry 1953 (12c) eine Überprüfung und teilweise Änderung. s. w. u.)

Im gleichen Jahr, 1939 (2), werden von Bannister, Pabst und Vaux Röntgenuntersuchungen an Skleroklas durchgeführt. Sie bestätigen die monokline Symmetrie des Skleroklas. Die monokline Elementarzelle ergab nach ihren Messungen die Dimensionen $a_0 = 58,38 \text{ \AA}$, $b_0 = 7,79 \text{ \AA}$, $c_0 = 83,30 \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$, d. s. 240 ($\text{PbS} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$) in der Zelle. Als Dimensionen der orthorhombischen Pseudo-Zelle fanden sie $a_0 = 19,46$, $b_0 = 7,79$, $c_0 = 4,17$ in der Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$.

Dabei erhält man Gitterkonstanten, die, abgesehen von den Smith-Solly'schen (1919) und den Trechmann'schen (1907) Winkelwerten für den « triklinen » α -Sartorit, mit allen bisherigen Metriken für Sartorit in einfacher Beziehung stehen. Die von Solly und Smith als α -Sartorit bezeichneten Originalkristalle weichen röntgenographisch

nicht von Sartorit ab. Auf die Arbeit Ferraris und Curtis wird nicht Bezug genommen. Die gefundenen Zelldimensionen weichen auch wesentlich von denen Ferrari-Curti's ab.

Einige der von Bannister, Pabst und Vaux röntgenographisch untersuchten Sartorite werden von Palache 1940 (93c) noch einmal goniometrisch überprüft, wobei man eine bessere Übereinstimmung der meisten von ihnen mit den von Trechmann 1907 gefundenen Resultaten feststellt. Dieses wird als private Mitteilung in Dana (18g) veröffentlicht. Ebenfalls in einer privaten Mitteilung von 1939 bestätigt dort Palache (93b), daß α -Sartorit eine von Sartorit unterschiedliche Morphologie zeige. Außerdem wählt Palache 1939 (93a) für Dufrenoyisit eine andere Aufstellung, überprüft die bisher gefundenen Formen und fügt neue hinzu (18g). Die Richtungen der Spaltbarkeit bei Lengenbachit werden 1939 von Bermann (155) mitgeteilt, veröffentlicht in Dana (18g).

J. Fisher diskutiert 1940 (29) die Zusammensetzung des Jordanit. Er kommt zu dem Ergebnis, daß die Formel $\text{Pb}_{14}\text{As}_7\text{S}_{23}$ der Zusammensetzung des Jordanit näher komme als die von Richmond (94) vorgeschlagene Formel $\text{Pb}_{14}\text{As}_7\text{S}_{24}$.

Die Röntgenuntersuchungen durch Berry 1940 (12a) sowie Berry und Peacock 1940 (13) an Rathit und Jordanit liefern für Jordanit neben einer Orientierung, die derjenigen von Palache und Richmond (94) vorzuziehen ist, auch die Gitterkonstanten: Als Dimensionen der Elementarzelle ergaben sich $a_o = 8,89 \text{ \AA} \pm 0,03$ $b_o = 31,65 \text{ \AA} \pm 0,03$ $c_o = 8,40 \pm 0,02$ $\beta = 118^\circ 21'$ mit einer Raumgruppe $P2_1/m$ oder $P2_1$. Der Inhalt der Elementarzelle ist $\text{Pb}_{27}\text{As}_{14}\text{S}_{48}$ also 27 PbS 7 As_2S_3 . Das spez. Gew. wurde zu 6,49 berechnet. Mit dieser Zelle von Berry stehen die beiden kleineren Zellen von Fisher 1940 und Richmond 1938 als Halbzellen in Beziehung.

Für Rathit bringen die Röntgenuntersuchungen von Berry und Peacock (13) die Achseneinheiten und eine (gegenüber der von Lewis für Wiltshireit gewählte Aufstellung) geänderte Orientierung. Dabei liefert die Röntgenuntersuchung eine Elementarzelle, zu der die alte chemische Formel $\text{Pb}_3\text{As}_4\text{S}_9$ nicht mehr paßt, obwohl sie mit den chemischen Analysenwerten besser harmoniert. Nach Berry entspricht dem Gitter mit den Elementargrößen $a_o = 25,00 \pm 0,03$ $b_o = 7,91 \pm 0,03$ $c_o = 8,42 \pm 0,03$ $\beta = 99^\circ 00'$ ein Zellinhalt von $\text{Pb}_{13}\text{As}_{18}\text{S}_{40}$. Auch für Baumhauerit und Sartorit werden die Gitterkonstanten angegeben:

Für Sartorit bestätigen sich die von Bannister, Pabst und Vaux (2) gemessenen Gitterkonstanten. Berry wählt jedoch eine andere Aufstellung für das Mineral. — Für Baumhauerit ergeben sich die bereits von Hurlbut (60) gemessenen Gitterkonstanten, jedoch wird der Zellinhalt gegenüber dem von Hurlbut angegebenen zu $4(3\text{PbS } 2\text{As}_2\text{S}_3)$ geändert.

1940 unternimmt Hiller (53) den Versuch, auf Grund der inzwischen bekannt gewordenen röntgenographischen Daten, die Sulfide strukturell zu klassifizieren. Die « Sulfosalze » werden hierbei zu Doppelsulfiden, bei denen die Komponenten der « Doppelsalze » (als Strukturgruppen) auf einfache Sulfide bezogen werden können. Binnit kommt natürlich zur Zinkblendegruppe, andere zur Antimonitgruppe, die die meisten Doppelsulfide enthält. Ihre Glieder haben eine Gitterkonstante von rund 4 Å oder ein Vielfaches davon, die bei den Mineralien mit nadeligem Habitus in Richtung der Nadelachse liegt (vermutlich S-Sb-S-Kette). Bei den monoklinen Mineralien ist das die Richtung der b-Achse, die rhombischen werden analog aufgestellt.

Die Gitterkonstanten werden in dieser Arbeit von Jordanit (nach Palache, Richmond, Winchell (94)), Sartorit (nach Bannister, Pabst, Vaux (2)) und Binnit (nach Pauling, u. Neumann (97)) angegeben.

Mit Bezug auf Ferrari und Curti 1934 (28) sollen die Bleiarsensulfarsenite mit einem Verhältnis von PbS zu As_2S_3 zwischen 1,25 und 2 eine Mischkristallreihe bilden. Sie würde also die Mineralien Skleroklas, Baumhauerit, Liveingit, Rathit und Dufrenoyisit umfassen. Geokronit (Bleiantimonspießglanz) und Jordanit (Bleiarsenspießglanz) zeigen völlig identische Debey-Scherrer-Diagramme. Nach Ferrari und Curti würde auch Guitermanit zum Jordanit gehören, obwohl die Pulverdiagramme dieser beiden Mineralien keine Ähnlichkeit zeigen. Unter den Typen von unbekannter Gitterstruktur zählt Hiller den Hutchinsonit, Smithit und Trechmannit auf.

1943 wird von Berry (12b) ein weiterer Versuch unternommen, die Sulfosalze nach strukturellen Gesichtspunkten zu ordnen, nachdem auch Versuche von Strunz und Dana vorausgegangen waren. (Wie in der Besprechung dieser Arbeit von Ramdohr in Zentr. Bl. Min. I, 1945 mitgeteilt wird, sollen die von Hiller benutzten Daten teilweise falsch gewesen sein). Unter anderem werden von Berry zu einer Gruppe zusammengefaßt : Sartorit, Baumhauerit, Rathit, Gratonit und Jordanit. Tetraedrit, Tennantit, Colusit, Sulvanit und Germanit seien besonders eng verknüpft.

Eine Strukturarbeit von Frondel 1941 (31) beschreibt auf Grund von Weissenbergaufnahmen an Seligmannitmaterial von Bingham (Utah) erstmalig das Kristallgitter des Seligmannits.

Er gibt folgende Zelldimensionen an :

$a_0 = 8,04 \text{ \AA}$ $b_0 = 8,66 \text{ \AA}$ $c_0 = 7,56 \text{ \AA}$ Zellinhalt : $4(\text{Cu Pb As S}_3)$, und nach Solly (132d₂) für Binnentaler Seligmannit ein Achsenabschnittsverhältnis von $a : b : c = 0,9233 : 1 : 0,8734$. Die Raumgruppe ist $P nmm$. Das spezifische Gewicht des Binnentaler Seligmannits ergibt sich zu $5,44 - 5,48$. Die Röntgenuntersuchungen bewiesen, daß Seligmannit und Bournonit isotype Gitter haben, wie es schon auf Grund der verwandten Morphologie und chemischen Zusammensetzung vermutet worden war.

Über gewisse Beziehungen innerhalb der Gruppe der Bleiarsensulfosalze geben einige Arbeiten näheren Aufschluß : Ramdohr teilt mit, daß er in den Oberschlesischen Bleierzgruben Pseudomorphosen von Gratonit nach Jordanit, und weiter nach Bleiglanz und Dufrenoyisit beobachtet habe 1941 (106a). (Vgl. auch Ramdohr 1960 (106d), S. 702.) Von Ramdohr und Websky wird 1943 (107) von einer Pseudomorphose von Bleiglanz nach einem oder zwei der Arsensulfosalze berichtet. Die Bleiarsensulfosalze seien jedoch stets zerstört. Die z. T. nur schwer erkennbaren Formen lassen auf hexagonale oder pseudo-hexagonale Symmetrie schließen, was auf ehemaligen Jordanit hindeuten würde.

1943 (106b) schreibt Ramdohr, daß der nur unvollkommen beschriebene, triklone Hatchit durch Vergleich der Formen und Zonen mit denjenigen von Gratonit eine so gute Übereinstimmung der Winkelwerte gezeigt habe, daß die Identität der beiden Mineralien wahrscheinlich sei.

Meßwerte von Pulverdiagrammen an den uns interessierenden Binnentaler Bleiarsenspießglanzen : Baumhauerit $4\text{PbS } 3\text{As}_2\text{S}_3$, Dufrenoyisit $2\text{PbS } \text{As}_2\text{S}_3$, Jordanit $4 \text{ PbS } \text{As}_2\text{S}_3$, Rathit $3 \text{ PbS } 2 \text{ As}_2\text{S}_3$, Sartorit $\text{PbS } \text{As}_2\text{S}_3$, Seligmannit von Butte/Montana $\text{Cu}_2\text{S } 2 \text{ PbS } \text{As}_2\text{S}_3$ und Tennantit von Cornwall sind in der von Harcourt 1942 (44) herausgegebenen Tabelle « Tables for the identification of ore minerals by x – ray powder patterns » enthalten. Ein Vergleich der Intensitäten zeigt die große Verwandtschaft von Jordanit mit Geokronit, worauf schon Hiller hingewiesen hatte. Auch bei diesen Messungen zeigte sich die Isotypie von Seligmannit mit Bournonit.

8. Gleichzeitige nicht-röntgenographische Untersuchungen

Wenn auch in den Jahren 1928-1945 auf dem Gebiet der Binnentaler Sulfarsenite hauptsächlich mit röntgenographischen Methoden gearbeitet worden ist, so sind doch auch einige große Lehr- und Handbücher, sowie nicht-röntgenographische Originalarbeiten zu nennen, die sich den Binnentaler Sulfosalzen widmen.

So werden von Schneiderhöhn und Ramdohr 1931 (121) Lengenbachit, Hutchinsonit, Sartorit, Jordanit, Dufrenoyisit, Liveingit, Baumhauerit und Seligmannit erzmikroskopisch beschrieben.

Von Huttenlocher werden die « sulfarsenitischen Lagerstätten des Binnentales » 1934 (62a=b) beschrieben und Ursachen der Entstehung diskutiert (siehe auch Kapitel I).

Besonders zu erwähnen ist hier H. Bader mit der Arbeit « Beitrag zur Kenntnis der Gesteine und Minerallagerstätten des Binnentales » 1934 (1), in der er die geologischen Verhältnisse im Binnental und alle dortigen Minerallagerstätten beschreibt. Die Mineralassoziationen der einzelnen Fundorte werden besprochen und die einzelnen Mineralien nach ihrer Morphologie und dem physikalischen und chemischen Verhalten beschrieben. Diese Arbeit ist neben dem Buch von Desbuissons (21b) das einschlägigste Gesamtwerk über das Binnental.

In dem Ergänzungsband von Hinze (1938, 54b) finden sich die Beschreibungen der zuletzt gefundenen Sulfosalze : Trechmannit, Smithit, Marrit und Hatchit nachgetragen.

Zu erwähnen ist sodann « Die Mineralien der Schweizeralpen » von P. Niggli, Koenigsberger, Parker 1940 (89), in dessen erstem Teil, der systematischen Übersicht der Mineralien, auch die Lengenbacher Mineralien kurz beschrieben werden. Im zweiten Teil folgt ein Studium der Lengenbacher Lagerstätte.

Der von Quervain und Friedländer fortgesetzte 1. Nachtrag zu « Chemismus schweizer. Gesteine » 1942 (104) enthält eine Zusammenstellung einiger Analysen der Binnentaler Sulfosalze : Binnit, Dufrenoyisit, Sartorit, Jordanit, Rathit, Baumhauerit und Seligmannit.

Die 7. Auflage (18g) des Dana – « System of Mineralogy » (1944) – beschreibt alle Lengenbacher Mineralien nach ihren physikalischen (und opt.) Eigenschaften, ihrem Gitterbau und der chemischen Zusammensetzung, sowie der Flächenformen mit Angabe der bis dahin erschienenen Originalliteratur. Dabei sind zu seiner Zeit die Gitter-

konstanten des Dufrenoyits noch nicht bestimmt gewesen, ebenso nicht diejenige von Liveingit und Lengenbachit – für welche auch die Symmetrie nur näherungsweise als triklin angegeben wird. Auch die Gitterkonstanten von Hutchinsonit, Trechmannit, Smithit, Marrit und Hatchit sind noch unbekannt. Von Hatchit wird keine chemische Zusammensetzung genannt. Struktureinzelheiten über die Spießglanze fehlen !

Auf Klockmanns « Lehrbuch der Mineralogie » von Ramdohr, dem analogen deutschsprachigen Übersichtswerk, wird nicht hier, sondern in seiner 14. Auflage von 1954 weiter unten eingegangen (71b).

9. Moderne Untersuchungen

auf hydrothermalsynthetischem und strukturanalytischem Wege seit 1945

Die Periode von 1945 bis heute bringt weitere Klärung in den Strukturfragen der Binnentaler Sulfosalze, besonders, da seit 1950 die Analysen mit Hilfe der Patterson-Methode ausführbar sind, die auch bei so niedrigsymmetrischen Gittern mit großen Gitterkonstanten, wie sie die Spießglanze aufweisen, zu brauchbaren Ergebnissen führen (Hellner und Leineweber 47, 48a, b, c).

Die Versuche, die Bleispießglanze hydrothermalsynthetisch herzustellen, werfen ein Licht auf die Entstehungsbedingungen dieser Mineralien.

Es kann nicht Sinn dieser Zusammenstellung sein, auf Einzelheiten dieser *neuesten* Entwicklungsperiode einzugehen. Die Synthese der Sulfarsenite wird wohl die endgültige Gruppierung und Klärung bringen.

1945 stellen Béland und Peacock (7) Smithit her und bestimmen die Gitterkonstanten an synthetischem und natürlichem Material. Die Zelldimensionen wurden zu : $a_0 = 17,20 \text{ \AA}$, $b_0 = 7,76 \text{ \AA}$, $c_0 = 15,16 \text{ \AA}$, $\beta = 101^\circ 12'$ angegeben. Zellinhalt ist : 24 (Ag As S₂).

Ein angeblicher Trechmannit habe die gleichen Gitterwerte geliefert, was aber, wie betont wird, kein Beweis gegen die Existenz des Trechmannit sei.

1947 spricht E. Nuffield (91a+b) über « Franckite in relation to lengenbachite ». Drehkristallaufnahmen an Franckite haben gezeigt, daß eine, beim Franckite ausgesprochen entwickelte Pseudozelle sehr

große Ähnlichkeit mit den Zelldimensionen der Pseudozelle des Lengenbachits zeige. Für den Lengenbachit werden die Werte $a_0 = 5,80$, $b_0 = 5,74$, $c_0 = 18,36$ kX $Z = 1$ [6PbS (Ag, Cu)₂S 2As₂S₃] für die Pseudozelle angegeben. Die Dimensionen der Elementarzelle des Lengenbachit ergaben sich zu $a_0 = 6 \times 5,80$ $b_0 = 2 \times 5,7$ $c_0 = 18,4$ $\beta = 94^\circ 18'$ $Z = 12$.

Eine im gleichen Jahr (91c) von Nuffield herausgegebene Arbeit bringt die Gitterkonstanten des Hutchinsonit, welche mit Hilfe einer Drehkristallaufnahme bestimmt wurden :

$$a_0 = 10,78 \quad b_0 = 35,28 \quad c_0 = 8,14 \text{ kX ; Raumgruppe } D_{2h}^{15}$$

Der Inhalt der Zelle ist 4 [(Tl, Pb) (Ag, Cu)₂ As₁₀S₁₇]. Aus den Gitterkonstanten bestätigt sich das kristallographisch gemessene Achsenverhältnis.

Ebenfalls 1947 gelingt Peacock die Hydrothermalsynthese von Proustit. Seine Röntgenuntersuchungen zeigen, daß die Gitterkonstanten an synthetischem und natürlichem Material gemessen, die gleichen Werte liefern (98).

Ein Jahr später, 1948, werden durch Béland (8) Smithit und Proustit synthetisch hergestellt. Die Synthese gelang in Alkalisulfidlösung bei Temperaturen unter 500°.

Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen disqualifiziert W. Uytendogaardt 1949 (143) den seither in der Reihe der Bleiarsensulfosalze : Skleroklas bis Jordanit (siehe u. a. Hiller), aufgeführten Gittermanit als Jordanit oder ein Gemenge aus Skleroklas und Jordanit.

1953 veröffentlicht Berry (12c) die Röntgendaten mehrerer Spießglanze. Für Baumhauerit werden die Gitterdimensionen zu $a_0 = 22,74$ $b_0 = 8,33$ $c_0 = 7,89$ Å gegenüber den Werten von 1940 (13) modifiziert, mit $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 97^\circ 25'$ $\gamma = 90^\circ$.

Die trikline (pseudomonokline) Zelle enthält 4 [3PbS 2As₂S₃].

Für Dufrenoyisit werden die Gitterkonstanten erstmalig bestimmt. Es ergeben sich für eine monokline Zelle der möglichen Raumgruppe $P2_{1/m}$ die Werte :

$a_0 = 8,41$ $b_0 = 25,85$ $c_0 = 7,88$ Å $\beta = 90^\circ 30'$ $Z = 8$ [2PbS As₂S₃], wobei das röntgenographisch bestimmte Achsenverhältnis

$$a_0 : b_0 : c_0 = 0,326 : 1 : 0,306$$

gut mit den von Palache (93a) in Dana (18g) bestimmten Werten übereinstimmt.

Die berechnete Dichte von 5,61 weicht nicht sehr von der gemessenen Dichte 5,53 ab.

Ein Fragment des von Jackson 1899 (132c) (vgl. bei Rathit Analyse 12) analysierten Rathit der Dichte 5,421 lieferte von Rathit völlig abweichende strukturelle und morphologische Werte. Man gab ihm den Namen « *Rathit II* » und fand monokline Symmetrie, wahrscheinliche Raumgruppe : $P2_{1/m}$ und die Gitterkonstanten :

$$a_0 = 8,32 \quad b_0 = 70,9 \quad c_0 = 7,91 \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ \quad Z = 2 [19\text{PbS} \quad 13\text{As}_2\text{S}_3].$$

Berechnete Dichte : 5,52.

In Klockmanns « Lehrbuch der Mineralogie » 1954 (71b) hat Ramdohr die derzeitigen Erkenntnisse der Binnentaler Mineralien zusammengefaßt. Deutlich wird auch hier, daß die Strukturen einer ganzen Reihe dieser Mineralien noch unbekannt sind. Die von ihm angegebene Gruppierung der Spießglanze erfolgt nach chemischen Gesichtspunkten, nämlich nach steigenden Werten von $\text{PbS} : (\text{As, Sb, Bi})_2\text{S}_3$; sie ist jedoch von der Gruppierung nach Hiller (53) unterschiedlich, weil nach dem neueren Stand der Erkenntnis die Formeln einiger Bleiarsenspießglanze eine Änderung erfahren haben. Rathit und Baumhauerit sollen nach Ramdohr die gleiche Formel $\text{Pb}_3\text{As}_4\text{S}_9$ haben. Das Gitter des Sartorit wird nach den Meßergebnissen von Bannister, Pabst und Vaux (2) beschrieben. Die Beschreibung der Jordanitzelle stimmt mit den Maßangaben Berrys überein (13). Das Gitter des Gratonit wird nach Palache und Fisher 1940 (96) mit $a_0 = 17,69 \text{ \AA} \quad c_0 = 7,83 \text{ \AA} \quad c/a = 0,443$ der Klasse C_3 beschrieben und, wie schon Ramdohr 1943 (106b) vermutete, die Erwähnung angeschlossen, daß Hatchit wohl mit Gratonit identisch sei. Für Liveingit, Baumhauerit, Rathit, Dufrenoyisit, Lengenbachit, sowie Trechmannit und Smithit wurden in diesem Lehrbuch keine Angaben über die röntgenographischen Daten gemacht.

Machatschki befaßt sich 1954 (84c) mit der Struktur der Sulfide und bespricht kurz die Fahlerze und die Sulfosalze. Das Fahlerz wie auch andere Sulfosalze haben pyramidal gebaute $(\text{As S}_3)^{-3}$ - Komplexe.

In der schon im I. Kapitel erwähnten Arbeit von Seeliger 1954 (124) wurde Wieslocher Hutchinsonitmaterial auf röntgenographischem Wege im Vergleich mit Binnentaler Hutchinsonit identifiziert. Diese anhand von Weissenbergaufnahmen gemachten Untersuchungen bestätigten gleichzeitig die Richtigkeit der Aufstellung Nuffields 1947 (91c), seine Zelldimensionierung und mit Vorbehalt seine Raumgruppe.

Erwähnt sei hier noch, daß erste Strukturuntersuchungen an Hamlinit, einem auch im Binnentaler Dolomit vorkommenden Phosphat, von Bannister 1955 (3) gemacht wurden. Wie auch aus den Mitteilungen im Hintze (54c) hervorgeht, sind weitere Untersuchungen nötig, um zu entscheiden, ob Hamlinit, wie seit 1917 behauptet wird, identisch mit Goyazit sei oder nicht. In dem Falle würde der Name Hamlinit entfallen.

1956 ergaben Patterson- und Fourier-Synthesen, die von Leineweber (82b) und Hellner-Leineweber (47) an Seligmannit und Bournonit angefertigt wurden, daß die von Frondel 1941 (31) angegebene Raumgruppe D_{2h}^{13} - Pnmm zu Gunsten der Raumgruppe C_{2v}^7 - Pn2m zu ändern sei, während die früher gefundenen Gitterkonstanten mit geringen Modifikationen dieselben blieben :

$$a = 8,081 \text{ \AA} \quad b = 8,747 \text{ \AA} \quad c = 7,636 \text{ \AA} \quad Z = 3 \text{ CuPbAsS}_3$$

Die beiden Mineralien haben, abgesehen von kleinen Parameterunterschieden, identische Strukturen und sind mit Aikinit verwandt. Weiteres zur neuen Systematik der Spießglanze auf Grund ihrer Struktur findet man bei Hellner in (48c) und (49).

Hier muß jedoch die Besprechung abgebrochen werden, da die Entwicklung noch im vollen Fluß ist, und sich zwischenzeitliche Widersprüche erst in der Zukunft auf einen gemeinsamen Nenner bringen lassen werden. Die Verfeinerung der röntgenographischen Methoden wird, zusammen mit den Syntheseerfahrungen viele Details zutagebringen, und es scheint so, als ob die Klassifikation der « Sulfosalze » dadurch zunächst nicht einfacher wird.

Besonders Hellner hat in den Jahren 1958-59 weitere experimentelle Daten veröffentlicht (Hydrothermale Untersuchungen am System $PbS - As_2S_3$ gemeinsam mit Rösch (112)). Auch die an der Berner Arbeitsgemeinschaft teilhabenden Forscher (Nowacki) arbeiten gegenwärtig an diesem Problem (158).

Von den in letzter Zeit erschienenen Arbeiten seien nur noch Kostow und Ross erwähnt : Kostow, der sich 1957 mit Isomorphiebeziehungen bei Spießglanzen beschäftigt (Sapiski Wsesojusn. Miner. Obsch. 86, 336 – Zbl. Min. 1957 I, S. 104) zweifelt die Möglichkeit von Isomorphismen zwischen Bleiarsensulfosalzen und Bleiantimonsulfosalzen wegen der großen Differenz der Atomradien an. V. Ross diskutiert 1957 (114) die Strukturen der Sulfide und Sulfosalze und schlägt eine strukturelle Klassifikation vor. Erwähnt sei schließlich : E. K. Lasarenko

«Über die Fahlerze» (Schrifttumsübersicht). Mineralog. Sbornik. Ljwow. geol. Obsch. (russ.) 10, 1956, 171-211, ref. in Zbl. Min. 1957 I, S. 105.

D. Synoptische Tafeln der mineralogischen Erforschung von Lengensch-Sulfosalzen (Tabelle II - V)

Nach der Beschreibung der reichlich komplexen Geschichte der Lengensch-Sulfosalze wird eine tabellarische Übersicht nützlich sein.

Die Übersicht ist in vier Tabellen aufgeteilt. Tabelle II beinhaltet die Zeit von 1775 bis 1895. Bis dato hatte man maximal 4 Mineralien unterschieden ; es sind Jordanit, Skleroklas, Dufrenoyzit, Binnit. Es bestehen aber noch Unklarheiten und die Namen wechseln ihre Besitzer.

Tabelle III beinhaltet die « Pionierperiode », also von 1896 bis 1909. Bis auf Hatchit werden alle Sulfosalze gefunden. Entsprechend muß die Tabelle erweitert werden ; die in der Tabelle II genannten Minerale bleiben aber beisammen. Genannt sind alle Einzelliteraturstellen sowie die Handbücher. – Die Periode endet mit Desbuissons Monographie des Binnentals.

Tabelle IV betrifft die Ausbauperiode ; sie beginnt mit dem Jahre 1910 und endet (für unsere Bearbeitung) mit dem Jahre 1950. In diese Zeit fällt auch die Bearbeitung von Bader. Diese Arbeit aber wird erst in der V. Tabelle ausgewertet ; ebenso fehlen die lediglich referierenden Handbücher.

Tabelle V bringt den Stand der Forschung nach Handbüchern oder Sammelarbeiten. Sie ist also zugleich die Darstellung des heutigen Wissensstandes. Berücksichtigt wurden die folgenden vier Autoren :

Groth-Mieleitner	(39)	1921
Bader	(1)	1934
Strunz	(160)	1957
Rösch-Hellner	(112)	1959

In Tabelle II werden keine Abkürzungen angewandt, sodaß der Leser auf die in Tabelle III und IV notwendig werdenden Abkürzungen vorbereitet ist. Die Autoren erscheinen nur noch mit dem Anfangsbuchstaben ; dafür bleibt aber die Literaturnummer angegeben. – Behandelte Mineralien sind jeweils angekreuzt ; nur dort, wo etwas