

Die Struktur der Minerale der Antimonitgruppe.

Von

Wilhelm Hofmann in Leipzig.

Mitteilungen aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie
der Universität Leipzig, Nr. 337.

(Mit 3 Textfiguren.)

Die in der Literatur vorliegenden strukturellen Arbeiten über Antimonit (6, 10) enthalten nur Angaben über die Elementarzelle und Raumgruppe. Die vollständige Strukturanalyse erschien dem Verfasser aus verschiedenen Gründen von Wichtigkeit. Einmal galt es, die bei der Strukturbestimmung von Wolfsbergit $CuSbS_2$ und Emplektit $CuBiS_2$ gefundenen Beziehungen zwischen Morphologie und Struktur, denen allgemeinere Bedeutung zugeschrieben wurde, in der Antimonitgruppe weiter zu verfolgen (15, 16). Dann war eine Strukturbestimmung dieser Minerale aber auch wichtige Grundlage für die kristallchemische Bearbeitung der Sulfosalze des Arsens, Antimons und Wismuts, die Verfasser mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in Angriff genommen hat.

I. Untersuchungsmethode.

Die Strukturbestimmung wurde mit Hilfe der Schieboldschen Schwenkmethode (23) und der Weißenbergmethode durchgeführt. Von Antimonit standen für beide Zwecke geeignete Kristalle verschiedener Fundpunkte (Rez-banya, Felsöbanya, Kapnik) zur Verfügung. Antimonit von Felsöbanya wurde von J. Loczka analysiert (17) und zeigt eine Zusammensetzung, die der theoretisch berechneten nahezu entspricht. Die Schwenkaufnahmen von Wismutglanz wurden mit einem Spaltblättchen und einem wenige Millimeter großen, genügend homogenen Polyeder durchgeführt, das aus einer Stufe von Kilkivon (Queensland) durch Schleifen gewonnen wurde. Die prächtige Stufe besteht im wesentlichen aus einem großen Einkristall, der durch Deformation vielfach geknickt wurde. Da in der Literatur keine Analysenangaben gefunden wurden, wurde zum Zweck der Identifizierung eine Dichtebestimmung ausgeführt. Sie lieferte einen, dem berechneten sehr nahe liegenden Wert (s. unten), so daß die notwendige Reinheit des Materiales verbürgt schien. Für Weißenbergaufnahmen waren einige flache Nadeln von rezentem Wismutglanz, die den von F. Bernauer (2) kürzlich auf der Insel Vulcano durch-

geführten Arbeiten entstammen, hervorragend geeignet. Die Röntgenintensitäten waren mit den, vom ersten Material gewonnenen identisch¹⁾.

Von Antimonit und Wismutglanz wurden neben einigen Aufnahmen für spezielle Zwecke folgende Schwenkdiagramme mit *Mo*-Strahlung angefertigt:

Ausgangsfläche:	(100)	(010)	(001)	(110)
Drehungsrichtung:	[010]	[001]	[100]	[110]

Der Schwenkbereich betrug 30°. Als Kamera wurde die von E. Schiebold (24) beschriebene, von der Firma R. Seifert hergestellte Universalkamera verwendet, die sich bei richtiger Wahl der Blenden bestens bewährte.

Die Weißenbergaufnahmen wurden mit *Cu*- und *Mo*-Strahlung durchgeführt. Drehungsrichtung war die Nadelachse. Äquator- und erste Schichtlinie wurden getrennt aufgefangen.

II. Elementarzelle.

Zur Bestimmung der Netzebenenabstände wurden Schwenkaufnahmen mit Kalkspat als Vergleichssubstanz angefertigt (23, 14). Es ergaben sich die in den Tab. I und II verzeichneten Netzebenenabstände und Gitterkonstanten. Sämtliche Diagramme konnten vollständig auf Grund dieser Daten indiziert werden, so daß kein Grund vorliegt, eine größere als die angegebene Elementarzelle anzunehmen.

Tabelle I.
Netzebenenabstände in Å.

Antimonglanz Rezbanya					
d_{110}		d_{010}		d_{001}	
7,951	} 7,947	11,289	} 11,282	3,836	} 3,830
7,944		11,280		3,832	
7,945		11,287		3,828	
7,949		11,284		3,827	
		11,284		3,825	
		11,267			

1) Das von F. Zambonini und Mitarbeitern (27) beschriebene Mineral Cannizzarit, ebenfalls auf der Insel Vulcano gefunden, von der Zusammensetzung $PbBi_4S_7$, ist nach einer brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. F. Bernauer kein einheitliches Mineral, sondern ein Gemenge von nadelförmigem Wismutglanz und einem noch nicht bestimmten blättchenförmigen Material. Der von F. Bernauer beschriebene Wismutglanz entstammt prinzipiell dem gleichen Gemenge, doch wurden Blättchen und Nadeln getrennt. Diese sind nach unveröffentlichten Analysen von Herrn Dr. v. Deines Wismutglanz ohne Bleigehalt.

Tabelle I (Fortsetzung).

Antimonglanz Kapnik		Antimonglanz Felsöbanya	
d_{100}		d_{010}	
11,199	} 11,198	11,293	} 11,283
11,241		11,277	
11,205		11,281	
11,189		11,269	
11,174		11,288	
11,210		11,291	
		11,282	
		11,280	

Wismutglanz Kilkivon

d_{100}		d_{010}		d_{001}	
11,125	} 11,130		} 11,272	3,974	} 3,971
11,139		11,267		3,967	
11,135		11,272		3,974	
11,132		11,277		3,970	
11,120		11,273		3,970	
11,128					

Tabelle II.

Gitterkonstanten von Antimonglanz (Rezbanya) und
Wismutglanz (Kilkivon).

	$a_0 \pm 0,02$	$b_0 \pm 0,02$	$c_0 \pm 0,01$
Antimonglanz ¹⁾	11,20 Å	11,28 Å	3,83 Å
Wismutglanz	11,13	11,27	3,97

Das röntgenographisch bestimmte Achsenverhältnis ist:

für Antimonglanz: 0,9926 : 1 : 0,3395,

für Wismutglanz: 0,9874 : 1 : 0,3523.

Die kristallographischen Achsenverhältnisse gehen, wenn man von der c -Achse nur den dritten Teil nimmt, über in folgende:

1) Die von C. Gottfried (9) angegebenen Gitterkonstanten: $a_0 = 11,39$ Å, $b_0 = 11,48$ Å, $c_0 = 3,89$ Å wurden mit Hilfe der Schichtlinienmethode bestimmt und genügen daher nicht bei größeren Anforderungen an die Meßgenauigkeit. — Ziró Ooe (nach Referat N. Jb. Min. Abt. I, 61. 1928) fand mit Hilfe von Spektromettermessungen die Zelldimensionen: $a_0 = 11,16$ Å, $b_0 = 11,25$ Å, $c_0 = 3,80$ Å.

für Antimonglanz: 0,9926 : 1 : 0,3393 (E. S. Dana (4)),
für Wismutglanz: 0,9679 : 1 : 0,3283 (P. Groth (11)¹).

Die Elementarzelle enthält vier Moleküle Sb_2S_3 bzw. Bi_2S_3 . Mit dieser Zahl, den oben angegebenen Gitterkonstanten und dem Wert $6,06 \cdot 10^{-23}$ der Loschmidtschen Zahl berechnet man die Dichte von Antimonit und Bismutin zu 4,63 bzw. 6,81. Von den in der Literatur (5) für Antimonit angegebenen sechs bzw. fünf Werten stimmen vier bzw. drei (4,656; 4,656; 4,642; 4,625) gut mit dem berechneten überein, ein Wert (4,550) ist unbrauchbar, da das Material Quarz enthielt (17), ein Wert (4,515) fällt aus der Reihe der übrigen heraus.

Die Angaben für die Dichte von Bismutin schwanken stark, da das untersuchte Material oft fremde Beimengungen enthielt. Die Werte liegen meist zwischen 6,4 und 6,6, gehen aber ausnahmsweise bis 7,1 (5). Verfasser führte an dem Material von Kilkivon, das sich bei optischer Prüfung als einheitlich erwies, eine Dichtebestimmung durch und fand als Mittel aus zwei Messungen den Wert $6,78 \pm 0,03$.

III. Raumgruppe und Strukturdiskussion.

Als Translationsgruppe von Antimonit ergibt sich mittels positiver Kriterien die einfach rhombische. Die Raumgruppe wurde auf Grund der röntgenographischen Auslöschungsgesetze und unter Voraussetzung der Holoedrie von C. Gottfried und E. Lubberger (10) zu V_h^{16} angegeben, wobei

$(100)_4, (100)_4$ Gleitspiegelebenen, Gleitkomponente $\frac{b}{2}$,

$(010)_4, (010)_4$ Gleitspiegelebenen, Gleitkomponente $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$,

$(001)_4, (001)_4$ Spiegelebenen.

Die von M. Seebach durchgeführten Ätzversuche (26) brachten eine Bestätigung der Holoedrie, worüber bereits an anderer Stelle (15) vorläufig berichtet wurde. Verfasser konnte die Auslöschungsgesetze bestätigen und auf Grund der angegebenen Raumgruppe eine Struktur ableiten, die in bester Übereinstimmung mit den Röntgenintensitäten und den Erfahrungen über den Bau derartiger Strukturen steht. Hierin

1) Die Messungen wurden an einem einzigen Kristall vorgenommen, dessen Oberfläche in eine spiegelnde Schicht von Wismutocker umgewandelt war. Eine Nachprüfung der Ergebnisse, die von den röntgenographisch gefundenen stark differieren, ist sehr erwünscht.

mag eine weitere Stütze für die Richtigkeit der angegebenen Raumgruppe erblickt werden.

Die Strukturdiskussion von Antimonit wurde bereits gelegentlich der Strukturbestimmung von Wolfsbergit vorweggenommen (15). Beide Minerale gehören der gleichen Raumgruppe an und besitzen bezüglich der Lage zu den Achsen die gleichen Symmetrieelemente, wenn man die bei der Strukturbestimmung von Wolfsbergit gewählten Achsen a , b , c durch zyklische Vertauschung übergehen läßt in b , c , a . Insbesondere besitzen beide Minerale fast die gleiche Periode längs der Nadelachse und eine übereinstimmende Schar von Spiegelebenen mit fast dem gleichen Ebenenabstand senkrecht hierzu. Alle Punktlagen außerhalb dieser Spiegelebenen bedingen Abstände zwischen gleichartigen Atomen $\leq 1,915$ Å. Solche Abstände erscheinen für Metallatome unmöglich, für Schwefelatome als sehr unwahrscheinlich (8). Die acht Sb - und zwölf S -Atome der Elementarzelle sind somit auf 5 verschiedene vierzählige Lagen in den Symmetrieebenen mit je zwei Freiheitsgraden zu verteilen (21). Die Koordinaten einer solchen Lage sind z. B.:

$$(m, n, \frac{1}{4}), (\bar{m}, \bar{n}, \frac{3}{4}), (\bar{m} + \frac{1}{2}, n + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}), (m + \frac{1}{2}, \bar{n} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}).$$

Die ausschließliche Besetzung der Ebenen $(001)_{\frac{1}{4}}$, $(001)_{\frac{3}{4}}$ mit Atomen hat in bezug auf die Röntgenintensitäten die bei der Strukturbestimmung von Wolfsbergit angegebenen Konsequenzen:

1. Die Reflexe $(00l)$ müssen normalen Intensitätsabfall zeigen.
2. Reflexe (hkl) , $(hk \cdot l + 2)$ usw. müssen bis auf die Verschiedenheit der Winkelfaktoren und sonstige beim Intensitätsvergleich gemachte Vernachlässigungen die gleiche Intensität besitzen.

Beide Konsequenzen sind in Übereinstimmung mit der Beobachtung, wie einmal an (002) , (004) , ferner an einer großen Zahl weiterer Reflexe festgestellt wurde.

Die oben auf Grund der Atomradien geführte geometrische Strukturdiskussion findet somit in den Röntgenintensitäten eine unmittelbare experimentelle Bestätigung.

Die Struktur von Antimonit (und Bismutin) wird demnach prinzipiell folgendermaßen beschrieben:

$$\begin{aligned} 4Sb_{\text{I}} &: u', v', \frac{1}{4} \text{ oder } \frac{3}{4} \text{ usw.} \\ 4Sb_{\text{II}} &: u'', v'', \frac{1}{4} \text{ oder } \frac{3}{4} \text{ usw.} \\ 4S_{\text{I}} &: u_1, v_1, \frac{1}{4} \text{ oder } \frac{3}{4} \text{ usw.} \\ 4S_{\text{II}} &: u_2, v_2, \frac{1}{4} \text{ oder } \frac{3}{4} \text{ usw.} \\ 4S_{\text{III}} &: u_3, v_3, \frac{1}{4} \text{ oder } \frac{3}{4} \text{ usw.} \end{aligned}$$

Auf Grund der Symmetrieverhältnisse kann für sämtliche v -Parameter die Einschränkung gemacht werden: $0 \leq v \leq 0,25$. Durch geeignete Wahl eines Symmetriezentrums als Koordinatenursprung wird ferner erreicht, daß die $\frac{z}{c}$ -Koordinate des Sb_I -Atoms $= \frac{1}{4}$ wird und die weitere Einschränkung gilt $0 \leq u' \leq \frac{1}{4}$. Dagegen können die übrigen u -Parameter alle Werte zwischen 0 und 1 besitzen, die übrigen $\frac{z}{c}$ -Koordinaten können $= \frac{1}{4}$ oder $= \frac{3}{4}$ sein.

IV. Parameterbestimmung.

a) Allgemeines.

Die Parameterbestimmung wurde ohne jegliche Voraussetzungen bezüglich der Atomabstände oder der Koordination durchgeführt. Den Ausgangspunkt bildete die Bestimmung der Koordinaten der Metallatome, die unter Verwendung der Isomorphiebeziehung zwischen Antimon- und Wismutglanz in folgender Weise durchgeführt wurde:

1. Die Koordinaten der Metallatome für Wismutglanz können ohne Kenntnis der Lage der Schwefelatome bestimmt werden, da die groben Intensitätseffekte im wesentlichen durch die Wismutatome mit hoher Ordnungszahl ($Z = 83$) bedingt sind. Irrtümer, die durch Vernachlässigung der Schwefelatome entstehen können, werden durch Berücksichtigung möglichst vieler Reflexe vermieden.

2. Es ist nicht zugänglich, die Koordinaten der Wismutatome unverändert bei der Strukturbestimmung von Antimonglanz zu übernehmen, wie Verfasser bei der Bearbeitung der Tuttonschen Salze (14) und von Wolfsbergit und Emplektit (15) verfahren hatte. Der Unterschied der Atomradien von Antimon und Wismut ist relativ beträchtlich (8), so daß bei gleichzeitigem Ersatz von zwei chemisch gleichen, strukturell verschiedenen Atomen mit Verzerrungen des ganzen Gitters zu rechnen ist, die der Beobachtung nicht mehr entgehen können. Dies geht auch aus dem Vergleich der Gitterkonstanten von Antimon- und Wismutglanz hervor, da nur die c -Achse von Bismutin gegenüber der von Antimonit vergrößert erscheint, während die a - und b -Achse schwach kontrahiert sind. Die genauen Parameter der Sb -Atome wurden erhalten, indem das oben für Wismutglanz geschilderte Verfahren auch auf eine größere Anzahl intensiver, hochindizierter Reflexe von Antimonglanz angewandt wurde. Da die Antimonatome ($Z = 51$) kaum mehr als das dreifache Streuvermögen der S -Atome besitzen, mußte zwecks Vermeidung von Irrtümern einmal eine möglichst große Zahl von Spektren

berücksichtigt werden, zum andern war eine große Toleranz bezüglich der Anforderungen an die Übereinstimmung von Beobachtung und Rechnung am Platze.

3. Die Bestimmung der Koordinaten der Schwefelatome erfolgt, nachdem die Parameter der Metallatome mit größtmöglicher Genauigkeit festgestellt sind. Führt man eine Berechnung der Intensitäten allein auf Grund dieser Parameter durch, so findet man zwar im großen und ganzen eine grobe Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung, doch auch viele Unstimmigkeiten. Diese eignen sich in erster Linie dazu, die Position der Schwefelatome aufzufinden. Bezüglich der Einzelheiten sei auf den entsprechenden Abschnitt verwiesen.

b) Bestimmung der Parameter der *Bi*-Atome.

b-Parameter. Die *b*-Parameter der beiden *Bi*-Atome können aus den Reflexen (*0k0*) allein nicht mit genügender Sicherheit bestimmt werden, so daß auch die Reflexe (*0k1*) berücksichtigt werden mußten. Hierbei konnte Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung nur erzielt werden, wenn eine $\frac{z}{c}$ -Koordinate zu $\frac{1}{4}$, die andere zu $\frac{3}{4}$ genommen wurde. Die Reflexe (*0k0*) und (*0k1*) gestatten keine Unterscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten v' , v'' und $\frac{1}{4}-v'$, $\frac{1}{4}-v''$. Die Unterscheidung konnte auf Grund der starken Reflexe (3.11.1), (2.11.0), (8.11.0) getroffen werden, da, unabhängig von den Werten der *a*-Parameter, nur in einem der beiden Fälle eine genügend große Strukturamplitude der *Bi*-Atome möglich ist. Als *b*-Parameter ergaben sich die Werte

$$2\pi v' = \eta' = 8^\circ \pm 2, \quad 2\pi v'' = \eta'' = 56^\circ \pm 2.$$

a-Parameter. Zur Bestimmung der *a*-Parameter konnten bei Zugrundelegung der oben angegebenen *b*-Parameter auch alle Flächen vom Typ (*hk0*) und (*hk1*) herangezogen werden. Als besonders geeignet zur Parameterbestimmung erwiesen sich zunächst folgende starken Reflexe:

(220), (240), (2.10.0), (281), (130), (370), (350), (190), (151), (171).

Wenn man für diese Reflexe eine Strukturamplitude der Metallatome verlangt, die mindestens $\frac{1}{4}$ der maximal möglichen beträgt und der Sicherheit halber auch noch andere Spektren berücksichtigt, ergibt sich:

+ ξ' oder - ξ' zwischen 90° und 145° (*b*-Parameter = 8° , Höhe $\frac{1}{4}$)
 ξ'' zwischen 0° und 30° (*b*-Parameter = 56° , Höhe $\frac{3}{4}$).

Zur weiteren Einschränkung der möglichen Parameterwerte werden nunmehr die Interferenzen ($h00$) und ($h01$) herangezogen. Dadurch verbleiben nur mehr folgende Möglichkeiten:

$$+ \xi' \text{ oder } - \xi' \sim 130^\circ, \xi'' \sim 2^\circ \text{ (Übereinstimmung schlecht) oder} \\ \xi' \sim 114^\circ, \xi'' \sim 14^\circ.$$

Die erste Möglichkeit wurde mittels der starken Reflexe (470) und (780) ausgeschlossen, so daß sich als endgültige Parameterwerte ergaben:

$$\xi' = 114^\circ \pm 2 \text{ } (\eta' = 8^\circ, \text{Höhe } \frac{1}{4}), \\ \xi'' = 14^\circ \pm 2 \text{ } (\eta'' = 56^\circ, \text{Höhe } \frac{3}{4}).$$

Zur Kontrolle wurden die Intensitäten von 40–50 allgemeinen Flächen auf Grund der angegebenen Koordinaten der *Bi*-Atome berechnet. Es ergab sich eine vollkommene Bestätigung für die Richtigkeit der gefundenen Parameterwerte.

c) Bestimmung der Parameter der *Sb*-Atome.

Durch Anwendung des oben geschilderten Verfahrens konnten die Parameter auf ungefähr ein Grad genau bestimmt werden, wie die Tab. III und IV zum Teil zeigen.

Tabelle III.
b-Parameter der *Sb*-Atome.

	52°	54°	56°	58°
6°	Verboten: (0·10·0), (0·16·0), (1·19·0), (4·13·1)	Verboten: (0·10·0)	Verboten: (0·10·0), (0·18·0), (1·21·0)	Verboten: (0·10·0), (0·18·0), (1·21·0), (4·13·1)
8°	Verboten: (1·19·0)		Verboten: (0·18·0), (1·21·0)	Verboten: (0·18·0), (1·21·0)
10°	Verboten: (1·19·0)			Verboten: (0·18·0), (1·21·0), (3·13·1)
12°	Verboten: (1·19·0)		Verboten: (0·18·0), (1·21·0), (3·13·1)	Verboten: (0·18·0), (3·13·1), (1·15·1)
14°	Verboten: (1·19·0)	Verboten: (1·21·0), (3·13·1)	Verboten: (0·18·0), (1·21·0), (3·13·1)	Verboten: (0·18·0), (3·13·1), (1·15·1)

Tabelle IV. α -Parameter der *Sb*-Atome.

	40°	42°	44°	46°	48°
112°	Verboten: (15·3·0), (13·2·1), (16·1·1), (13·0·1)	Verboten: (13·2·1), (16·1·1), (13·0·1)	Verboten: (13·2·1), (16·1·1), (13·0·1)	Verboten: (17·1·0), (15·1·1), (13·2·1), (16·1·1)	Verboten: (17·1·0), (15·3·0), (15·1·1), (16·1·1)
114°	Verboten: (16·1·1), (13·0·1)	Verboten: (16·1·1), (13·0·1)	Verboten: (17·2·1)	Verboten: (15·1·1), (13·2·1)	Verboten: (17·1·0), (15·3·0), (15·1·1), (13·2·1)
116°	Verboten: (13·0·1)	Verboten: (17·2·1)	Verboten: (17·2·1)	Verboten: (15·1·1)	Verboten: (15·3·0), (15·1·1)
118°	Verboten: (13·0·1)			Schlecht	Verboten: (11·0·1), (15·1·1)
120°	Verboten: (13·0·1)	Verboten: (13·0·1)	Schlecht	Verboten: (9·0·1), (17·1·0)	Verboten: (9·0·1), (17·1·0), (15·1·1)

Kleine Verbesserungen ergaben sich bei Mitberücksichtigung der Schwefelatome. Dadurch wurden folgende definitiven Werte erzielt:

$$\begin{aligned} \xi' &= 118^\circ \pm \frac{3}{4}, & \xi'' &= 14^\circ \pm \frac{3}{4}, \\ \eta' &= 11^\circ \pm \frac{3}{4}, & \eta'' &= 53,5^\circ \pm \frac{3}{4}. \end{aligned}$$

d) Bestimmung der Parameter der *S*-Atome.

Nach genauer Kenntnis der Parameter der *Sb*-Atome konnte man für jeden Reflex Vorzeichen und ungefähre Größe der von den Schwefelatomen herrührenden Strukturamplitude angeben, da die allein auf Grund der Parameter der *Sb*-Atome berechneten Intensitäten nur zu einer rohen Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung führten (vgl. Tab. VII). Die drei *b*-Parameter der *S*-Atome ergaben sich bei Anwendung dieser Methode allein aus den Reflexen (*0k0*) auf zweierlei Weise. Es wurde einmal eine Tabelle hergestellt, die für (020), (040), (060), (080) und für alle Kombinationen η_1, η_2, η_3 (η_i zwischen 0° und 90°), gestuft von 5° zu 5° , die Strukturamplitude sämtlicher Schwefelatome enthält. Aus der Invarianz dieser Amplitude gegenüber einer Vertauschung von η_1 und η_2 , η_2 und η_3 , η_3 und η_1 ergab sich hierbei eine Vereinfachung, so daß nur $\frac{1}{6}$ der nach obigem möglichen Kombinationen (49.49.49) berücksichtigt werden mußten. Der Vergleich der Struktur-

amplituden der Tabelle mit den aus den Intensitäten ($0k0$) geschätzten Werten lieferte nun drei zusammengehörige Werte η_1, η_2, η_3 .

Die Berücksichtigung höherer Ordnungen ($0k0$) zur Parameterbestimmung der S -Atome war nur möglich, nachdem die Parameter der Sb -Atome sehr genau bekannt waren. Es zeigte sich, daß die relativ beträchtliche Intensität von ($0.12.0$) nur zu verstehen ist, wenn die Amplituden der drei S -Atome sich zu der kleinen Amplitude der Sb -Atome addieren. Bei Berücksichtigung der aus den niederen Ordnungen ($0k0$) hergeleiteten Resultate folgen so die Parameterwerte

$$\eta_1 \sim 15^\circ, \quad \eta_2 \sim 45^\circ, \quad \eta_3 \sim 75^\circ.$$

Die a -Parameter der S -Atome (ξ_i zwischen 0° und 360°) wurden auf Grund der Reflexe der Zone ($hk0$) bestimmt. Am geeignetsten waren Interferenzen, deren Intensität sich nur infolge Zusammenwirkens sämtlicher Schwefelatome erklären läßt. Da die Wahrscheinlichkeit dieses Zusammenwirkens in einem beliebigen Falle 25% beträgt, standen genügend viele derartige Reflexe zur Verfügung. Es folgte so:

(230), (410), (910), (360), (650):

$$\xi_1 \text{ zwischen } 315\text{--}330^\circ,$$

$$\xi_2 \text{ zwischen } 150\text{--}170^\circ,$$

$$\xi_3 \text{ zwischen } 70\text{--}90^\circ.$$

Genauere Werte wurden durch Berücksichtigung der Flächen ($h00$), ferner weiterer Ebenen ($hk0$) und ($hk1$) gewonnen. Am besten geeignet waren jeweils solche Interferenzen, die gerade gegen Änderung eines Parameters besonders empfindlich waren. Mit Hilfe der Flächen des zuletzt genannten Typs konnte nunmehr auch leicht über die $\frac{z}{c}$ -Koordinate der S -Atome ($\frac{1}{4}$ oder $\frac{3}{4}$) entschieden werden. Als definitives Ergebnis der Strukturbestimmung wurde folgende Darstellung des Raumgitters erhalten:

Tabelle V. Koordinaten der Atome in der Elementarzelle von Antimonit.

	ξ	η	ζ	$u = \frac{x}{a}$	$v = \frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	x	y	z
Sb_I	118°	11°	90°	$0,328 \pm 0,002$	$0,031 \pm 0,002$	$\frac{1}{4}$	$3,69 \text{ \AA}$	$0,35 \text{ \AA}$	$0,96 \text{ \AA}$
Sb_{II}	14°	$53\frac{1}{2}^\circ$	270°	$0,039$	$0,149$	$\frac{3}{4}$	$0,44$	$1,68$	$2,87$
S_I	318°	17°	90°	$0,883 \pm 0,006$	$0,047 \pm 0,006$	$\frac{1}{4}$	$9,89$	$0,53$	$0,96$
S_{II}	158°	45°	270°	$0,439$	$0,125$	$\frac{3}{4}$	$4,91$	$1,41$	$2,87$
S_{III}	70°	75°	90°	$0,194$	$0,208$	$\frac{1}{4}$	$2,18$	$2,35$	$0,96$

Das Ergebnis der Intensitätsberechnung von über 100 Reflexen findet sich in den Tab. VI—X. Es wurde nach der streng nur für die

Tabelle VI.

Antimonit unbekannter Herkunft, Zone ($hk0$). Schwenk-
aufnahme (010) um a , $Mo-K$ -Strahlung.

	$h = 0$	$h = 1$	$h = 2$	$h = 3$	$h = 4$	$h = 5$	
$k = 2$	0,063 m. st. 7160	0,070 m. st. 6900					$\sin \alpha$ $\frac{I_{\text{beob.}}}{I_{\text{ber.}}}$ 46
$k = 3$	—	0,099 st. 15 700	0,114 m.-m. st. 4820				
$k = 4$	0,126 Spur 142	0,129 0 55	0,141 st. 11 600	0,158 m. s. 1330			
$k = 5$	—	0,160 0 6	0,170 m.-m. st. 6330	0,184 m. s.-s. 539	0,201 0 0		
$k = 6$	0,189 m.-m. st. 4370	0,191 m. s. 1330	0,199 m. s.-s. 623	0,211 m. 3200	0,227 s.-s. s. 261	0,246 m. 4240	
$k = 7$	—	0,222 s. 570	0,229 m. s. 1300	0,240 m. 2790	0,254 m. 2580		
$k = 8$	0,252 s. s. 229	0,254 m. s. 1090	0,260 m. s.-s. 600	0,269 s. s. 372	0,281 s. s. ? 197		
$k = 9$	—	0,285 m. s.-s. 728	0,290 m. s.-s. 835	0,298 s. 518	0,310 m. 2920		
$k = 10$	0,314 m. 2060	0,316 m. s. 1190	0,321 m. s. 830	0,329 0 10	0,339 0 16		
$k = 11$	—	0,347 Spur 188	0,352 m. s.-s. 839	0,359 s. s. 408			

Tabelle VII.

Antimonit Kapnik, Zone ($hk0$). Schwenkaufnahme (100) um b ,
Mo-K-Strahlung.

	$k = 0$	$k = 1$	$k = 2$	$k = 3$	$k = 4$	$k = 5$	
$h = 2$	(1920) 2120 m.-m. s.	(752) 465 s.					$\frac{I_{\text{ber.}}}{16}$ für Sb^1 $\frac{I_{\text{ber.}}}{16}$ $I_{\text{beob.}}$
$h = 3$	—	(19900) 12 200 st.	(2950) 3550 m.				
$h = 4$	(240) 4 0	(4720) 948 m. s.-s.	(1500) 3380 m.	(2890) 2560 m.-m. s.			
$h = 5$	—	(860) 1240 m. s.	(1570) 3440 m.	(2680) 5600 m. st.			
$h = 6$	(4020) 3160 m.-m. st.	(1910) 2760 m.	(2370) 1510 m.-m. s.	(130) 38 0	(910) 1630 m. s.		
$h = 7$	—	(305) 39 0	(3910) 6250 m. st.	(21) 13 0	(25) 49 0		
$h = 8$	(2250) 3500 m.	(850) 1020 m. s.	(545) 35 0	(7) 6 0	(62) 1 0	(2880) 2530 m.	
$h = 9$	—	(488) 1430 m.	(583) 216 Spur	(2300) 2250 m.	(512) 303 s.	(337) 178 Spur?	
$h = 10$	(975) 635 s.	(545) 496 s.	(4) 1 0	(560) 570 s.	(238) 713 s.		

1) Diese Werte sind angeführt, um den Einfluß der Schwefelatome auf die Intensitäten zu zeigen.

Tabelle VIII.

Antimonit Rezbanya, Zone ($hk0$). Schwenkaufnahme (110)
um $[1\bar{1}0]$, Mo—K-Strahlung.

	$k=1$	$k=2$	$k=3$	$k=4$	$k=5$	$k=6$	$k=7$	$k=8$	
1k0	0,044 693 s.	0,070 6900 m. st.	0,099 15 700 st.						$\sin \alpha$ $\frac{I_{\text{beob.}}}{I_{\text{ber.}}}$ 16
2k0	0,070 465 s.	0,089 3740 m.(-m. st.)	0,114 4820 m.-m.st.	0,141 11 600 st.	0,170 6330 m.-m.st.				
3k0	0,099 12 200 st.	0,114 3550 m.	0,134 473 s.	0,158 1330 m. s.	0,184 539 s.	0,211 3200 m.			
4k0		0,141 3380 m.	0,158 2560 m.-m. s.	0,178 2560 m.-m. s.	0,201 0 0	0,227 261 s. s.	0,254 2580 m.		
5k0		0,170 3440 m.	0,184 5600 m. st.	0,201 2410 m. s.	0,222 119 Spur ?	0,246 4240 m.-m.st.	0,270 18 0	0,296 74 0	
6k0			0,211 38 0	0,227 1630 m. s.	0,246 1030 m. s.-s.	0,267 400 s.	0,290 278 s. s.	0,314 13 0	
7k0				0,254 49 0	0,270 355 s.	0,290 448 s.			
8k0					0,296 2530 m.-m. s.	0,314 448 s. s.			

Zu Tabelle VI—VIII. Die Glanzwinkel sind mit einer mittleren Gitterkonstanten $a_m = b_m = 11,24 \text{ \AA}$ berechnet, so daß $\alpha_{(hk0)} = \alpha_{(k\bar{h}0)}$. Beobachtete und berechnete Intensitäten entsprechen sich ungefähr in folgender Weise:

Berechnet: 0 — 200 — 400 — 800 — 1600 — 4000 — 8000 —
 Beobachtet: 0 s. s. s. m. s. m. m. st. st.

Tabelle IX.

Reflexe aus Schwenk- und Weißenbergaufnahmen zur Prüfung der b -Parameter.

020	040	060	080	0-10-0	0-12-0	0-14-0	0-16-0	0-18-0	Indizes sin α $I_{\text{beob.}}$ $\frac{I_{\text{ber.}}}{16}$
0,063	0,125	0,188	0,251	0,314	0,377	0,439	0,502	0,565	
m. st.	Spur	m.-m.st.	s. s.	m.	m. s.	0	m. s.-s.	s.	
7160	142	4370	229	2060	1050	1	804	355	
	041	061	081	0-10-1	0-12-1	0-14-1	0-16-1		
	0,156	0,210	0,268	0,327	0,388	0,449	0,510		
	m. st.	st. st.	0	m. s.-s.	m.-m. s.	0	0		
	7950	14 700	1	593	1720	8	126		

Tabelle X.

Reflexe aus Schwenk- und Weißenbergaufnahmen zur Prüfung der a -Parameter.

200	400	600	800	10-0-0	12-0-0	14-0-0	Indizes sin α $I_{\text{beob.}}$ $\frac{I_{\text{ber.}}}{16}$
0,063	0,126	0,189	0,253	0,316	0,379	0,442	
m.-m. s.	0	m.-m. st.	m.	m. s.-s.	0	m. s.	
2120	4	3160	3500	635	133	1650	
403	303	501	701	901	11-0-1	13-0-1	
0,279	0,293	0,183	0,240	0,299	0,360	0,421	
m. s.-s.	m.	st. st.	s. s.	m.	m. s.-s.	m. s.	
542	2320	12 600	180	2440	620	857	

Fokussierungsmethode gültigen Formel gerechnet (3,13), wobei die bei der Strukturbestimmung von Wolfsbergit (15) angegebenen Vernachlässigungen gemacht wurden. Die Übereinstimmung kann in Anbetracht dieses Umstandes und der großen Zahl der Parameter als nahezu vollkommen bezeichnet werden, so daß an der Richtigkeit und Eindeutigkeit der Strukturbestimmung nicht gezweifelt werden kann.

V. Die Struktur von Antimonglanz und ihre Beziehungen zu Morphologie und physikalischen Eigenschaften.

An der geometrischen Beschreibung der gefundenen Struktur erscheint zunächst die Umgebung der Sb- durch S-Atome von großem Interesse. Wie man aus Tab. XI und den Fig. 1 und 2 entnehmen kann, sind die Ergebnisse den bei Sulfosalzen gefundenen weitgehend ähnlich.

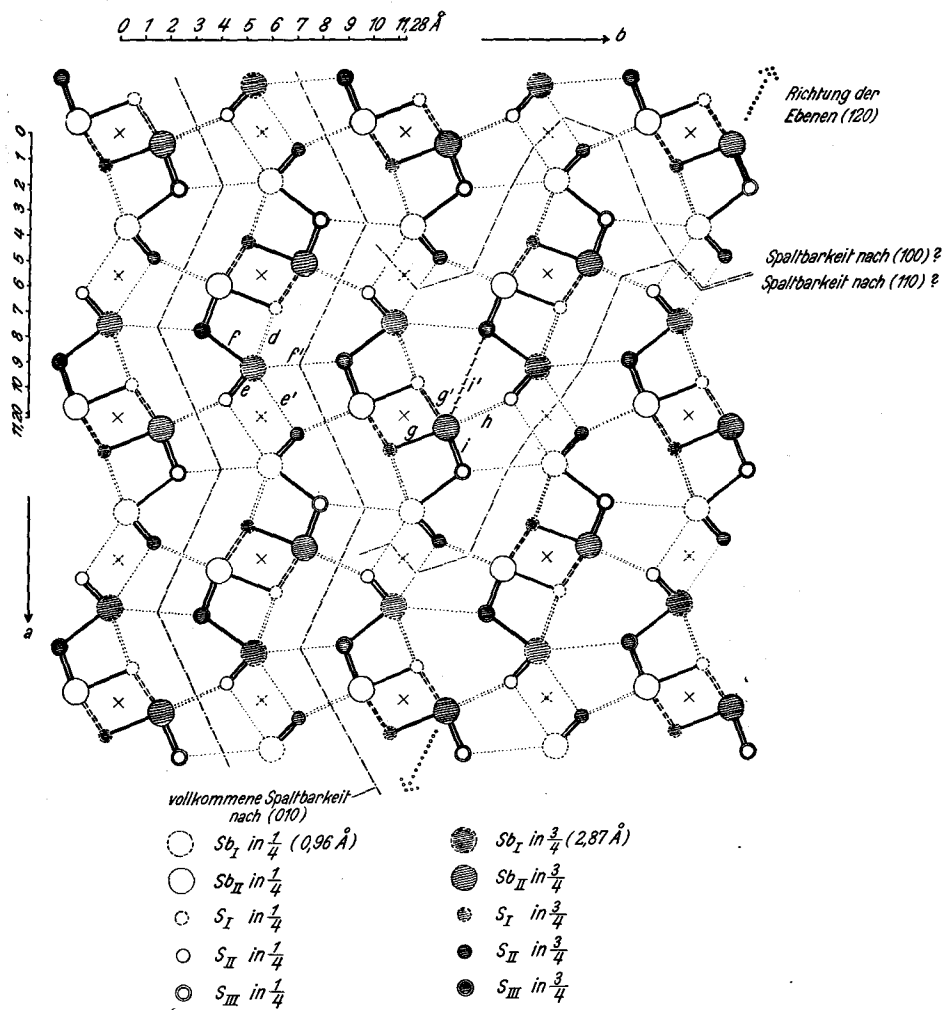


Fig. 1. Projektion der Struktur von Antimonglanz auf (001). Die drei kürzesten Verbindungslinien Sb—S sind ausgezogen, weitere Verbindungslinien gestrichelt oder punktiert bzw. abweichend markiert (*i*). Die Bezeichnung der Verbindungslinien durch Buchstaben bezieht sich auf die Abstandstabelle (XI).

Tabelle XI.

Atomabstände für Antimonit in Å-Einheiten sowie einige zugehörige Winkelwerte.

Zentralatom Sb_I .

S_{III}	S_{II}	S_{II}	S_I	S_{III}	S_I	Sb_I	Nachbaratom
f	e	e'	d	f'	—	ident.	Bezeichnung der Verbindungslinie in Fig. 1.
1	2	1	2	1	1	2	Zahl der gleichwertigen Nachbaratome
2,51	2,50	3,14	3,18	3,65	5,00	3,83	Abstand

Zentralatom Sb_{II} .

S_I	S_{III}	S_I	S_{II}	S_{III}	Sb_{II}	Sb_I
g	i	g'	h	i'	ident.	—
1	2	2	2	1	2	2
2,38	2,67	2,83	3,38	4,18	3,83	4,00

Winkel.

Antimonit				Wolfsbergit, zum Vergleich	
$\sphericalangle e, f$	$\sphericalangle e, e$	$\sphericalangle g, i$	$\sphericalangle i, i$	$\sphericalangle f, g$	$\sphericalangle g, g$
$87\frac{1}{4}^\circ$	100°	$89\frac{1}{2}^\circ$	$91\frac{3}{4}^\circ$	96°	$94\frac{1}{2}^\circ$
2	1	2	1	2	1

Zahl der gleichwertigen Winkel

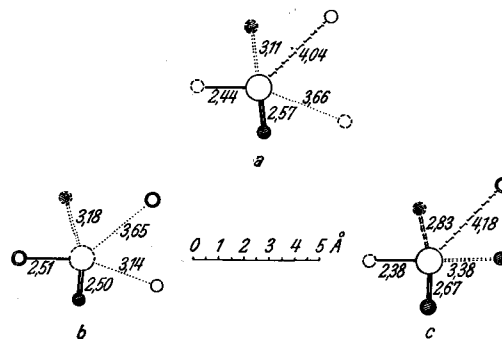


Fig. 2. Nachbarschaft der Sb -Atome in einigen Antimon-Schwefelverbindungen. a : Wolfsbergit $CuSbS_2$. b, c : Antimonit Sb_2S_3 . Bezeichnungen für b, c wie in Figur 1, für a analog.

Insbesondere besitzen die Sb_I -Atome drei nächste Nachbarn, die, ähnlich wie bei den bisher untersuchten Sulfosalzen (18, 19, 15, 16), ein einseitig gelegenes, innerhalb der Fehlergrenzen gleichseitiges Dreieck bilden. Die Verbindungslinien $Sb-S$ verlaufen, wie man aus den in Tab. XI angegebenen Winkeln ersieht, ungefähr von einem Eckpunkt eines Würfels nach den drei nächst gelegenen Ecken¹⁾. Der zugehörige Abstand Sb_I-S von 2,5 Å stimmt gut mit dem berechneten überein. Da V. M. Goldschmidt den Radius der Sb -Atome nur für 4-Koordination angibt (8), legt man hier die Abstände im metallischen Antimon zugrunde (6)²⁾ und erhält hieraus und aus dem Goldschmidtschen Radius für neutrale Schwefelatome den Wert 2,48 Å. Von physikalischer Bedeutung sind neben den drei nächsten Abständen Sb_I-S sicher auch die drei weiteren, in Tab. XI angegebenen Entfernungen, wie sich z. B. aus der Analogie mit dem metallischen Antimon ergibt. Nimmt man noch ein weiteres Atom im Abstand 3,65 Å zu den zuletzt genannten hinzu, so erhält man eine unregelmäßige Koordination nach der 7-Zahl. Die Umgebung der Sb - durch S -Atome wurde bei Wolfsbergit als verzerrte Oktaederkoordination interpretiert. Bei der Einbeziehung eines weiteren Atomes im Abstand 4,04 Å hätte sich auch dort eine 7-Koordination ergeben (vgl. Fig. 2).

Die Koordination der Sb_{II} -Atome ist geometrisch weniger befriedigend zu beschreiben. Der $Sb_{II}-S_3$ -Komplex zeigt eine, schon außerhalb der Fehlergrenzen liegende Verzerrung, indem ein Atom in kürzerer Entfernung, die zwei anderen in etwas größerem Abstand liegen. Die beiden nächst folgenden Entfernungen $Sb_{II}-S$ sind nur wenig größer wie die

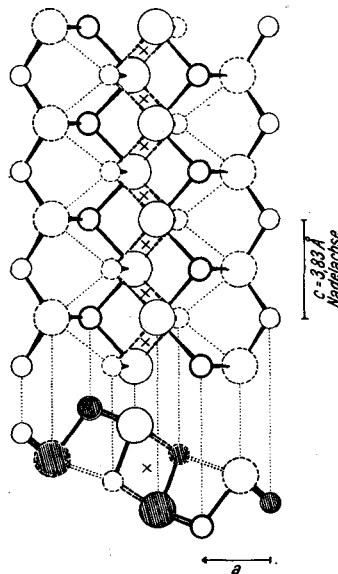


Fig. 3. $(Sb_4S_6)_n$ -Komplex im Grundriß, sowie projiziert auf (010). Bezeichnungen wie in Fig. 1.

1) Es sei hinzugefügt, daß im Tetraedrit die drei entsprechenden Winkel gleichwertig sind und nach F. Machatschki (18, 19) je 96° betragen.

2) Die Antimonatome sind hier von $3 + 3$ Nachbaratomen in Form eines trigonal verzerrten Oktaeders umgeben. Die entsprechenden Abstände sind 2,87 Å und 3,37 Å (6).

zuletzt genannten. Bei Berücksichtigung weiterer zwei Atome ergibt sich auch hier eine unregelmäßige 7-Koordination.

Die Schwefelatome der verschiedenen Art sind sämtliche unregelmäßig und fast einseitig von *Sb*-Atomen umlagert (vgl. Fig. 1).

Von großem Interesse für den Zusammenhang zwischen Morphologie und Struktur ist die Orientierung der erwähnten Sb_I-S_3 - und $Sb_{II}-S_3$ -Pyramiden zur Nadelachse. Eine Seite des von den drei nächstgelegenen *S*-Atomen gebildeten Dreieckes steht jeweils vertikal, so daß längs der Nadelachse Ketten $-Sb_I-S-Sb_I-$ und $-Sb_{II}-S-Sb_{II}-$ verlaufen, ganz analog den bei Wolfsbergit gefundenen. Wie man aus Fig. 1 und 3 ersieht, treten weiterhin je zwei $-Sb_I-S-Sb_I-$ und $-Sb_{II}-S-Sb_{II}-$ Ketten zu bandförmigen Komplexen $(Sb_4S_6)_n$ zusammen. Diese werden in sich offenbar durch starke Kräfte zusammengehalten, denen Abstände $Sb-S \leq 2,83 \text{ \AA}$ entsprechen. Die Bindung verschiedener Komplexe aneinander ist schwächer, entsprechend Abständen $Sb-S \geq 3,14 \text{ \AA}$. Die bandförmigen Komplexe sind so gestellt, daß die Breitseite mehr der Fläche (010), die Schmalseite der Ebene (100) zugewendet ist. In Richtung der *a*-Achse sind infolgedessen zwei aufeinanderfolgende identische Komplexe unmittelbar aneinander gebunden, während dies in Richtung [010] nicht möglich ist. Das Wachstum in dieser Richtung ist also gegenüber dem in Richtung der *a*-Achse benachteiligt. P. Niggli (22) schloß aus der Morphologie von Antimonglanz, daß »strukturell die Richtungen [001] über [100] und diese über [010] dominieren müssen«. Dies wird durch die Strukturbestimmung bestätigt. Aus der Rangordnung der drei angegebenen Zonen erklärt sich die Bevorzugung der Fläche (010) als Wachstumsfläche und die untergeordnete morphologische Bedeutung von (100) und allgemeiner die Tatsache, daß die Zone der Nadelachse gegen (010) hin besser entwickelt ist wie gegen (100) (22). Bei mehr rundem Querschnitt der Komplexe würden die erwähnten Unterschiede zurücktreten und die Annäherung an tetragonale Symmetrie wäre vollkommener. Die Wichtigkeit der Zonen [110] hängt vermutlich mit der (001)-flächenzentrierten Anordnung der erwähnten Baueinheiten zusammen.

Kohäsion. Die soeben beschriebenen bandförmigen Komplexe von Antimon- und Schwefelatomen, die in sich durch starke Kräfte zusammengehalten werden, bleiben beim Spaltungsvorgang nach (010), wahrscheinlich auch nach (100) und (110) unversehrt. Der vermutliche Verlauf der Trennungslinien ist in Fig. 1 eingezeichnet. Die Spaltflächen der ausgezeichneten Spaltbarkeit, die sich völlig überzeugend aus der Struktur ergeben, sind dicht mit Metall- und Schwefelatomen besetzt.

Sie fungieren auch als Translationsflächen, wobei die Translationsrichtung in die Richtung der Nadelachse fällt. Die unvollkommene Spaltbarkeit senkrecht zur Nadelachse hat ihr Analogon bei Wolfsbergit und Emplektit und erklärt sich wie dort vielleicht durch die Anordnung der Atome in Ebenen senkrecht zur Nadelachse. Beim Spaltungsvorgang muß hier auch ein Zerreißen der $Sb-S-Sb$ -Ketten stattfinden.

Verzwilligung. Die Verzwilligung von Antimonitkristallen erfolgt relativ am häufigsten nach dem Gesetz: (120) Zwillingsene (22). In der Projektion der Struktur (Fig. 4) sind Schichten von Antimon- und Schwefelatomen unverkennbar, die der genannten Ebene parallel gehen. Es scheint hierin ein Zusammenhang mit der genannten Verzwilligung zu bestehen, etwa der Art, daß eine der angegebenen Schichten als Kontaktzone der beiden Zwillingsindividuen fungiert (1). Da die Verzwilligung von Antimonitkristallen keine sehr typische Erscheinung ist, kann mit komplizierteren Verhältnissen bei der strukturellen Deutung gerechnet werden, so daß ich mich mit dem gegebenen Hinweis begnügen möchte.

Zusammenfassung.

Die Struktur von Antimonglanz wurde mit Hilfe der Schwenk- und Weißenbergmethode bestimmt. Die rhombische Elementarzelle — mit 4 Molekülen Sb_2S_3 — hat die Kantenlängen:

$$a_0 = 11,20 \text{ \AA}, \quad b_0 = 11,28 \text{ \AA}, \quad c_0 = 3,83 \text{ \AA}.$$

Die bereits von anderen Autoren angegebene Raumgruppe ist V_h^{16} , wobei $(001)_4$, $(00\bar{1})_4$ Symmetrieebenen. Die Atome besetzen folgende Lagen:

$$\begin{aligned} 4 Sb_I &: u', v', \frac{1}{4}; \bar{u}', \bar{v}', \frac{3}{4}; \bar{u}' + \frac{1}{2}, v' + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; u' + \frac{1}{2}, \bar{v}' + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}. \\ 4 Sb_{II} &: u'', v'', \frac{3}{4}; \bar{u}'', \bar{v}'', \frac{1}{4}; \bar{u}'' + \frac{1}{2}, v'' + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}; u'' + \frac{1}{2}, \bar{v}'' + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}. \\ 4 S_I &: u_1, v_1, \frac{1}{4}; \dots \\ 4 S_{II} &: u_2, v_2, \frac{3}{4}; \dots \\ 4 S_{III} &: u_3, v_3, \frac{1}{4}; \dots \end{aligned}$$

Die Parameter wurden vollständig auf Grund von Intensitätsberechnungen bestimmt zu:

$u' = 0,328$	$u'' = 0,039$	$u_1 = 0,883$	$u_2 = 0,439$	$u_3 = 0,194$
$v' = 0,031$	$v'' = 0,149$	$v_1 = 0,047$	$v_2 = 0,125$	$v_3 = 0,208$

Die Fehlergrenze der Parameter der Sb -Atome beträgt ungefähr 0,002, der S -Atome rund das Dreifache.

Die Sb_I -Atome besitzen drei einseitig gelegene nächste Nachbarn im Abstand 2,50 Å. Bei Berücksichtigung weiterer Entfernungen $Sb-S$ bis 4 Å ergibt sich eine Koordination nach der 7-Zahl.

Die den Sb_{II} -Atomen nächst gelegenen drei S -Atome liegen, ebenfalls einseitig, in den etwas verschiedenen Abständen 2,38 Å, 2,67 Å, 2,67 Å. Zwei weitere S -Atome besitzen die Abstände 2,83 Å. Bei Berücksichtigung der Entfernungen $Sb_{II}-S$ bis zu 4 Å erhält man auch hier eine 7-Koordination.

Die S -Atome sind unregelmäßig von Metallatomen umlagert.

Der Kristall ist in Richtung der Nadelachse aus Ketten $-Sb_I-S-Sb_I-$ und $-Sb_{II}-S-Sb_{II}-$ aufgebaut. Diese sind zu bandförmigen Komplexen $(Sb_4S_6)_n$ vereinigt, die in sich vermutlich durch stärkere Kräfte zusammengehalten werden wie untereinander. Hieraus ergeben sich Möglichkeiten, die Kohäsionseigenschaften und morphologische Erscheinungen strukturell zu begründen.

Wismutglanz (Kilkivon) hat die Gitterkonstanten:

$$a_0 = 11,13 \text{ \AA}, \quad b_0 = 11,27 \text{ \AA}, \quad c_0 = 3,97 \text{ \AA}.$$

Die Abweichungen der Parameter der Metallatome von den für Antimonglanz bestimmten sind von der Größenordnung 0,01. Die genaue Bestimmung der Parameter der S -Atome für Bismutin erscheint lohnend, wenn es möglich ist, die Untersuchungen auf das noch fehlende Glied der Antimonitgruppe, Selenwismutglanz, auszudehnen.

Zum Schlusse danke ich der **Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft** wärmstens für die Finanzierung meiner Untersuchungen in Form eines Forschungsstipendiums. Herzlichen Dank schulde ich den Herren Professoren E. Schiebold und K. H. Scheumann für mannigfache Anregung und Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Ferner danke ich Herrn Professor F. Bernauer, Charlottenburg für die lebenswürdige Überlassung einiger Nadeln von rezentem Wismutglanz (Vulcano) und Herrn Professor H. von Philipsborn, Freiberg für die freundliche Ergänzung des Materiales von Wismutglanz durch weitere Vorkommen.

Literatur.

1. G. Aminoff und B. Broomé, Z. Krist. **80**, 355. 1931.
2. F. Bernauer, Fortschr. Min. Krist. u. Petr. **17**, 28. 1932.
3. W. L. Bragg und J. West, Z. Krist. **69**, 118. 1928.
4. E. S. Dana, Z. Krist. **9**, 29. 1884.
5. C. Doelter und H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie IV, 1. Hälfte, Dresden u. Leipzig 1926.

6. P. P. Ewald und C. Hermann, Strukturber. 1913—1928 der Z. Krist., Leipzig 1931.
7. V. Goldschmidt, Atlas der Kristallformen, Bd. IX, Heidelberg 1923.
8. V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, Oslo 1926.
9. C. Gottfried, Z. Krist. **65**, 428. 1927.
10. C. Gottfried und E. Lubberger, Z. Krist. **71**, 257. 1929.
11. P. Groth, Z. Krist. **5**, 252. 1881.
12. C. Hintze, Handbuch der Mineralogie, Bd. 1, 1. Abt., Leipzig 1904.
13. R. W. James und G. W. Brindley, Z. Krist. **78**, 470. 1931.
14. W. Hofmann, Z. Krist. **78**, 279. 1931.
15. Derselbe, Z. Krist. **84**, 177. 1933.
16. Derselbe, Fortschr. Min. Krist. u. Petr. **17**, 44. 1932.
17. J. Loczka, Z. Krist. **20**, 317. 1892.
18. F. Machatschki, Norsk geol. Tidsskr. **10**, 23. 1928.
19. Derselbe, Z. Krist. **68**, 204. 1928.
20. O. Mügge, N. Jb. Min. **1**, 71. 1898.
21. P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig 1919.
22. Derselbe, Lehrbuch der Mineralogie II, Berlin 1926.
23. E. Schiebold, Fortschr. Min. Krist. u. Petr. **11**, 113. 1927.
24. Derselbe, Die Verfahren zur Bestimmung des Feinbaues von Werkstoffen, Ergebnisse der technischen Röntgenkunde I, Leipzig 1930.
25. H. Schneiderhöhn und P. Ramdohr, Lehrbuch der Erzmikroskopie II, Berlin 1931.
26. M. Seebach, noch unveröffentlichte Studien.
27. F. Zambonini, O. de Fiore, G. Carobbi, Rend. R. Acc. Science fisiche e matematiche. Napoli. [Ser. 3a.] **31**, 1925.

Eingegangen den 15. Juni 1933.