

# Rosickýit, die natürliche $\gamma$ -Schwefelmodifikation.

Von

J. Sekanina in Brno (ČSR).

(Mit 4 Tafel und 11 Textfiguren.)

In den Schichten des Cenoman bei Letovice in Mähren (ČSR.), welche häufig Schwefelkies enthalten, habe ich natürlichen  $\gamma$ -Schwefel festgestellt und als Rosickýit benannt. Seine kristallographische Untersuchung hat gezeigt, daß die Eigenschaften der künstlichen und der natürlichen  $\gamma$ -Schwefelmodifikation dieselben sind. Rosickýit weist aber eine ziemlich große Beständigkeit auf, obwohl es sich auch um eine labile Modifikation handelt. Rosickýit ist als ein Umwandlungsprodukt des Pyrits entstanden. Bei dieser Gelegenheit wurde erstmals die schiefe Auslöschung des künstlichen sowie des natürlichen  $\gamma$ -Schwefel erkannt. Neben den Zwillinglamellen und Berührungszwillingen nach {101} wurden in dieser Schwefelmodifikation auch dreierlei einfache Schiebungen nach {101}, {101} und {001} als sicher festgestellt.

Im ersten Teile der vorliegenden Arbeit sind die Untersuchungen am Rosickýit, im zweiten Teile jene am künstlichen  $\gamma$ -Schwefel behandelt.

Meinem verehrten Lehrer, Universitätsprofessor Dr. V. Rosický, in dessen Institute die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt wurden, bin ich für manchen wertvollen Rat und für die liebenswürdige Überlassung der Apparate sehr verbunden. Ihm hierfür von Herzen zu danken ist mir eine angenehme Pflicht.

## I.

Die Kreideablagerungen in der Umgebung von Kunštát und Letovice in Mähren enthalten stellenweise in ihrem Liegenden syngenetische, vorwiegend aus Limonit bestehende Eisenerzlager, die vor etwa 60 Jahren abgebaut wurden. Seit längerer Zeit sind aber die Eisengruben verschüttet. Nur bei Havírna unweit Letovice wurde ein neuer Bergbauversuch gemacht, der die hiesigen Schichten des Cenoman in der folgenden Reihenfolge bloßgelegt hat: 1. Zu unterst liegt fester, ockergelber, eisenhaltiger Ton mit bohnerzartigen Limonitaggregaten; 2. darüber folgt ein Flöz von kohligem Letten, häufig mit kleinen Pyritknollen; 3. die höchste Lage nehmen graue, plastische, von Sandpartien unregelmäßig durchdrungene Tone ein. Zwischen dem festen Tone 1 und dem kohligem Letten 2 befindet sich eine sehr dünne Schicht eines grauen plastischen Tones, der dem Tone 3 ähnlich ist. An dieser Stelle habe ich am 1. 9. 1930

einige walnußgroße, auch etwas größere, hohlräumige, oft in das Nebengestein übergehende Knollen gefunden. Die Hülle dieser Konkretionen ist von einer Limonitrinde gebildet, mit welcher manchmal radialstrahlige Aggregate von Pyrit verbunden sind. Im Inneren befindet sich grauer, wegen Wasserverlust stark zerklüfteter Ton. Fig. 1 zeigt die Form der Konkretionen.

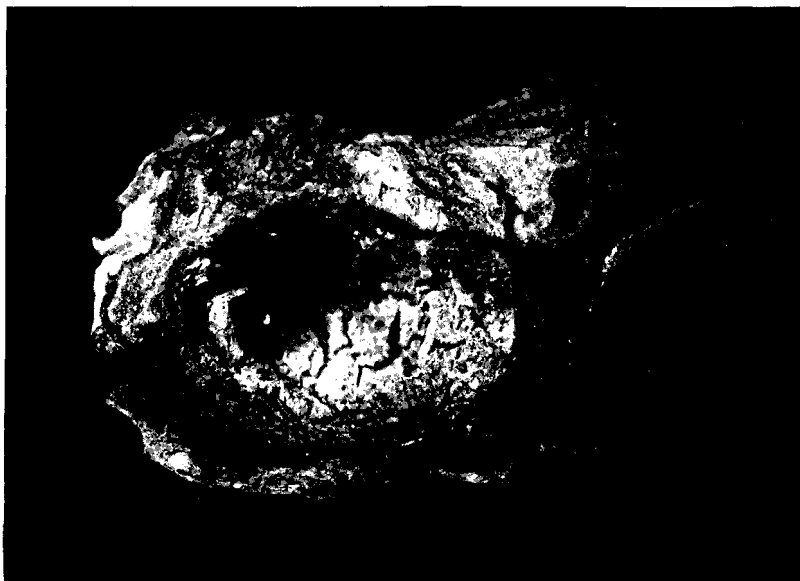


Fig. 1.

Die Wände dieser kleinen Höhlen, besonders der Klüfte, sind von zahlreichen Kriställchen bedeckt. Die Größe der Kristalle ist sehr gering, bewegt sich meist unter 0,5 mm. Sie sind vollkommen durchsichtig, fast farblos, nur schwach gelblich, etwas ins Grünliche gefärbt und intensiv diamantartig glänzend. Neben Einzelkristallen findet man, doch seltener, auch kleine Kristallgruppen von unregelmäßig miteinander verwachsenen Individuen. Häufig ist eine skelettartige Ausbildung der Kristalle: die Kristallflächen sind in ihren Randpartien glatt und glänzend; in der Mitte aber befinden sich mehrere langgestreckte Vertiefungen, oder aber die ganze Fläche senkt sich in ihrer Mitte terrassenartig ein. Es gibt jedoch Kristalle mit vollkommen glatten und glänzenden Flächen, die zur Winkelmessung geeignet sind. Das Kristallsystem ist monosymmetrisch. Allseitig ausgebildete Kristalle wurden nicht beobachtet; die Seite, mit welcher sie auf der Unterlage aufgewachsen sind, ist stets uneben. Es ist

Tabelle A.

| Nr. | Buchstaben | Symbol |                  | Muthmann               |             | Bruhns      | Gemessen |                         |                        |                        |                        | Berechnet              |                        |
|-----|------------|--------|------------------|------------------------|-------------|-------------|----------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|     |            | Miller | Gold-<br>schmidt |                        |             |             | $n$      | Klinopinak.<br>Position |                        | Normalposition         |                        |                        |                        |
|     |            |        |                  | $\varrho''$            | $\varrho''$ | $\varrho''$ |          | $\varphi''$             | $\varrho''$            | $\varphi$              | $\varrho$              | $\varphi$              | $\varrho$              |
| 1   | 2          | 3      | 4                | 5                      | 6           | 7           | 8        | 9                       | 10                     | 11                     | 12                     | 13                     | 14                     |
| 1   | <i>c</i>   | 001    | o                | —                      | —           | —           | 1        | 88° 24'                 | 89° 31'                | —                      | 1° 40 $\frac{1}{3}$ '  | 90° —                  | 1° 48'                 |
| 2   | <i>b</i>   | 010    | 0 ∞              | 0° —                   | 0° —        | 0° —        | 23       | 0° —                    | 0° —                   | 0° —                   | 90° —                  | 0° —                   | 90° —                  |
| 3   | <i>a</i>   | 100    | ∞ 0              | 90° —                  | —           | —           | 5        | 0° —                    | 90° —                  | 90° —                  | 90° —                  | 90° —                  | 90° —                  |
| 4   | <i>n</i>   | 110    | ∞                | —                      | —           | —           | 2        | 0° —                    | 43° 18 $\frac{1}{2}$ ' | 43° 18 $\frac{1}{2}$ ' | 90° —                  | 43° 19 $\frac{3}{4}$ ' | 90° —                  |
| 5   | <i>m</i>   | 210    | 2 ∞              | —                      | 62° 04'     | 61° 58'     | 26       | 0° —                    | 62° 04 $\frac{1}{2}$ ' | 62° 04 $\frac{1}{2}$ ' | 90° —                  | 62° 04 $\frac{1}{2}$ ' | 90° —                  |
| 6   | <i>l</i>   | 230    | ∞ $\frac{3}{2}$  | —                      | —           | —           | 2        | 0° —                    | 32° 08'                | 32° 08'                | 90° —                  | 32° 10'                | 90° —                  |
| 7   | <i>s</i>   | 011    | 01               | —                      | —           | —           | 5        | 88° 07'                 | 54° 41'                | 2° 39 $\frac{1}{3}$ '  | 35° 21 $\frac{2}{3}$ ' | 2° 32 $\frac{1}{4}$ '  | 35° 22'                |
| 8   | <i>q</i>   | 012    | 0 $\frac{1}{2}$  | 70° 28 $\frac{1}{2}$ ' | 70° 27'     | 69° 48'     | 18       | 88° 12'                 | 70° 28'                | 5° 03 $\frac{2}{3}$ '  | 19° 36 $\frac{2}{3}$ ' | 5° 04'                 | 19° 35 $\frac{2}{3}$ ' |
| 9   | <i>p</i>   | 101    | 10               | —                      | —           | —           | 1        | 55° 00'                 | 89° 55'                | 89° 51 $\frac{1}{3}$ ' | 35° 00'                | 90° —                  | 35° 00 $\frac{1}{3}$ ' |
| 10  | $\pi$      | 101    | 10               | —                      | —           | —           | 1        | 57° 29'                 | 89° 56'                | 89° 52 $\frac{1}{2}$ ' | 32° 31'                | 90° —                  | 32° 31'                |
| 11  | o          | 111    | 1                | 59° 50 $\frac{1}{2}$ ' | —           | 60° —       | 23       | 55° 01'                 | 59° 51'                | 44° 37 $\frac{2}{3}$ ' | 44° 53 $\frac{1}{3}$ ' | 44° 38 $\frac{2}{3}$ ' | 44° 54 $\frac{1}{4}$ ' |
| 12  | <i>y</i>   | 121    | 12               | —                      | —           | —           | 1        | 54° 58'                 | 40° 59'                | 26° 30 $\frac{1}{3}$ ' | 57° 31'                | 26° 17'                | 57° 42'                |
| 13  | $\omega$   | 111    | 11               | 59° 07'                | 59° 07'     | —           | 21       | 57° 28'                 | 59° 08'                | 41° 58 $\frac{2}{3}$ ' | 43° 38 $\frac{2}{3}$ ' | 41° 57 $\frac{1}{2}$ ' | 43° 38 $\frac{1}{3}$ ' |
| 14  | $\delta$   | 321    | 32               | —                      | —           | —           | 1        | 26° —                   | 57° 30'                | 54° 40 $\frac{1}{3}$ ' | 68° 18'                | 54° 19 $\frac{1}{2}$ ' | 67° 38 $\frac{3}{4}$ ' |

manchmal die Polseite, oder eine andere z. B. klinopinakoidale Seite; dann sind beide Pole kristallographisch begrenzt. Schon eine vorläufige Untersuchung hat gezeigt, daß die Kriställchen Schwefel, aber nicht in seiner rhombischen, sondern in seiner monoklinen ( $\gamma$ -)Modifikation darstellen.

Auf dem Goldschmidtschen zweikreisigen Reflexgoniometer habe ich 27 Kristalle untersucht. Die Justierung wurde teils auf dem Klinopinakoid als Polfläche (klinopinakoidale Position), teils auf der vertikalen Zone (Normalposition) durchgeführt. Einige Kristalle aber wurden mit einer beliebigen, gut entwickelten Fläche im Pol des Goniometers justiert, und die dann erhaltenen Winkelgrößen wurden auf die klinopinakoidale und hieraus auf die normale Stellung umgerechnet.

Die Tabelle A enthält alle an den gemessenen Kristallen gefundenen Formen mit den Millerschen und Goldschmidtschen Symbolen. In der Rubrik 9 und 10 sind die durch Messung erhaltenen Werte  $\varphi''$ ,  $\varrho''$  angegeben, und zwar für die klinopinakoidale Position. In der Rubrik 11, 12 sind die Werte  $\varphi$ ,  $\varrho$  für normale Stellung angegeben. Diese gemessenen Werte stimmen mit den theoretischen für die Normalstellung berechneten (Rubrik 13, 14) ziemlich gut überein. In der Rubrik 5—7 befinden sich zum Vergleiche die Werte  $\varrho''$  nach den Muthmannschen<sup>1)</sup> und Bruhns-

Tabelle B.

| Nr. | Buchst.  | $x' (x:y)$ | $y'$     | $\xi_0$                   | $\eta_0$                  | $\xi$                     | $\eta$                    | $d' = \text{tg } \varrho$ |
|-----|----------|------------|----------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1   | 2        | 3          | 4        | 5                         | 6                         | 7                         | 8                         | 9                         |
| 1   | <i>c</i> | 0,031425   | $\theta$ | $1^\circ 48'$             | $0^\circ -$               | $1^\circ 48'$             | $0^\circ -$               | 0,031425                  |
| 2   | <i>b</i> | $\theta$   | $\infty$ | $0^\circ -$               | $90^\circ -$              | $0^\circ -$               | $90^\circ -$              | $\infty$                  |
| 3   | <i>a</i> | $\infty$   | $\theta$ | $90^\circ -$              | $0^\circ -$               | $90^\circ -$              | $0^\circ -$               | $\infty$                  |
| 4   | <i>n</i> | 0,94442    | $\infty$ | $90^\circ -$              | $90^\circ -$              | $43^\circ 19\frac{3}{4}'$ | $46^\circ 40\frac{1}{4}'$ | $\infty$                  |
| 5   | <i>m</i> | 1,88668    | $\infty$ | $90^\circ -$              | $90^\circ -$              | $62^\circ 04\frac{1}{2}'$ | $27^\circ 55\frac{1}{2}'$ | $\infty$                  |
| 6   | <i>l</i> | 0,62889    | $\infty$ | $90^\circ -$              | $90^\circ -$              | $32^\circ 10'$            | $57^\circ 50'$            | $\infty$                  |
| 7   | <i>s</i> | 0,031425   | 0,70910  | $1^\circ 48'$             | $35^\circ 20\frac{1}{2}'$ | $1^\circ 28'$             | $35^\circ 19\frac{2}{3}'$ | 0,70980                   |
| 8   | <i>q</i> | 0,031425   | 0,35456  | $1^\circ 48'$             | $19^\circ 31\frac{1}{3}'$ | $1^\circ 44'$             | $19^\circ 30\frac{3}{4}'$ | 0,35594                   |
| 9   | <i>p</i> | 0,70036    | $\theta$ | $35^\circ 00\frac{1}{3}'$ | $0^\circ -$               | $35^\circ 00\frac{1}{3}'$ | $0^\circ -$               | 0,70036                   |
| 10  | $\pi$    | 0,63750    | $\theta$ | $32^\circ 31'$            | $0^\circ -$               | $32^\circ 31'$            | $0^\circ -$               | 0,63750                   |
| 11  | <i>o</i> | 0,70036    | 0,70910  | $35^\circ 00\frac{1}{3}'$ | $35^\circ 20\frac{1}{2}'$ | $29^\circ 44\frac{1}{3}'$ | $30^\circ 09'$            | 0,99666                   |
| 12  | <i>y</i> | 0,70036    | 1,41824  | $35^\circ 00\frac{1}{3}'$ | $54^\circ 48\frac{3}{4}'$ | $21^\circ 58\frac{2}{3}'$ | $49^\circ 16\frac{2}{3}'$ | 1,58172                   |
| 13  | $\omega$ | 0,63750    | 0,70910  | $32^\circ 31'$            | $35^\circ 20\frac{1}{2}'$ | $27^\circ 28\frac{1}{2}'$ | $30^\circ 52\frac{1}{2}'$ | 0,95355                   |
| 14  | $\delta$ | 1,97536    | 1,41821  | $63^\circ 09'$            | $54^\circ 48\frac{3}{4}'$ | $48^\circ 42'$            | $32^\circ 38\frac{1}{2}'$ | 2,43174                   |

1) W. Muthmann, Untersuchungen über den Schwefel und das Selen. Z. Kryst. 17, 336. 1890.

schen Angaben für künstlichen  $\gamma$ -Schwefel berechnet. Besonders die Muthmannschen Zahlen stimmen mit den unseren vollkommen überein. Mit welcher Häufigkeit die einzelnen Formen vorkommen, zeigt die Rubrik 8.

In der Tabelle B sind die Werte  $x', y', \xi_0, \eta_0, \xi, \eta, d'^1$  im Sinne der »Winkeltabellen« von V. Goldschmidt berechnet.

Aus den am besten reflektierenden Flächen der Formen  $\{111\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $\{210\}$  und  $\{012\}$  wurden folgende Kristallkonstanten berechnet.

Tabelle C.

|                 |                            |                        |                        |
|-----------------|----------------------------|------------------------|------------------------|
| $e' = 0,0314$   | $\lg e' = 0,4972780 - 2$   | $\mu = 88^\circ 12'$   | Muthmann               |
| $p_0' = 0,6689$ | $\lg p_0' = 0,8253776 - 1$ | $a = 1,0606$           | $a = 1,06094$          |
|                 |                            | $c = 0,7094$           | $c = 0,70944$          |
| $q_0' = 0,7091$ | $\lg q_0' = 0,8507093 - 1$ | $\beta = 91^\circ 48'$ | $\beta = 91^\circ 47'$ |

Vergleicht man unser Achsenverhältnis  $a:b:c$  mit den Werten, die Muthmann für künstlichen  $\gamma$ -Schwefel durch einkreisige Messung erhalten hat, so bemerkt man nur einen unbedeutend kleinen Unterschied.

Die häufigsten, fast an allen Kristallen entwickelten Formen sind  $\{010\}$ ,  $\{210\}$  und  $\{111\}$ . Nach ihnen folgen die Formen  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  und  $\{012\}$ . Seltenerer Formen sind  $\{100\}$  und  $\{011\}$ . Die übrigen Formen wurden nur vereinzelt beobachtet. Die Qualität der Flächen  $\{\bar{3}\bar{2}\bar{1}\}$ ,  $\{121\}$  und  $\{001\}$ , sowie ihrer Reflexbilder war eine schwächere, was auch aus den Unterschieden zwischen gemessenen Winkeln  $\varphi, \varrho$  und theoretischen Werten ersichtlich ist. Es wäre also eine weitere Bestätigung dieser drei Formen wünschenswert. Den Positionswinkel  $\varphi$  der Basis  $\{001\}$  für die Normalstellung führe ich nicht ein, weil wegen des kleinen  $\varrho$  schon eine unbedeutende Abweichung vom theoretischen  $\varphi$  eine große Differenz bewirkt.

Die Kristalle haben größtenteils eine isometrische Ausbildung. Seltenere kommt tafelförmiger Habitus vor. Auf einer Stufe habe ich nadelige Individuen bemerkt und gemessen. Die tafelförmigen Kristalle sind meist nach dem Klinopinakoid  $\{010\}$  abgeplattet, niemals aber so dünn, wie beim künstlichen  $\gamma$ -Schwefel. Daneben wurde auch eine tafelförmige Ausbildung nach  $\{111\}$  und  $\{210\}$  beobachtet. Die der Unterlage parallele Form dominiert gewöhnlich; es gibt aber manchmal auch senkrecht zur Unterlage tafelige Kristalle.

1) Die Werte  $x', y', e', p_0', q_0'$  sind die Projektionswerte ( $r = 1$ ). Um die Polarwerte  $x, y, e, p_0, q_0$  (für  $r_0 = 1$ ) zu bekommen, muß man die vorigen Werte mit  $\cos 1^\circ 48'$  ( $= 90^\circ - \mu$ ) multiplizieren.

Was die relative Durchschnittsgröße der Flächen betrifft, so herrschen die Flächen  $\{010\}$  bei der Hälfte der Kristalle mehr oder weniger vor. Die Flächen der Formen  $\{210\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  und besonders  $\{012\}$  sind an dem studierten Kristallmaterial zwar etwas kleiner, besitzen aber doch eine erhebliche Ausdehnung. Die übrigen Formen sind durch kleine, teils nur durch schmale Flächen (als Kantenabstumpfung) erkennbar repräsentiert. Die schematische Konstruktion eines solchen isometrischen Kristalls mit allen gefundenen Formen und mit der relativen Flächengröße zeigt Fig. 2 a, b.

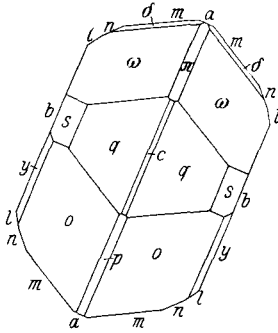


Fig. 2 a.

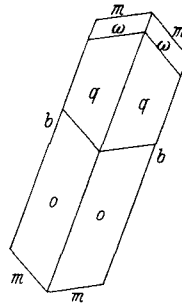


Fig. 3 a.

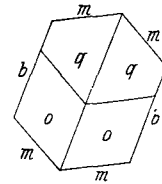


Fig. 4 a.

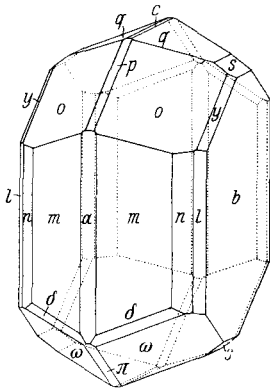


Fig. 2 b.

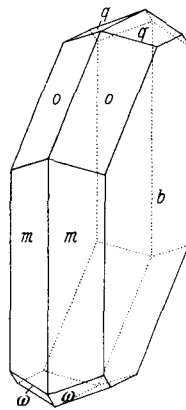


Fig. 3 b.

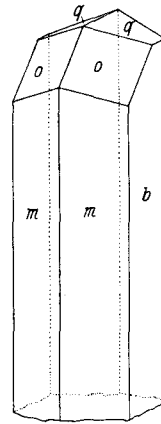


Fig. 4 b.

Nebst diesem gewöhnlichen Kristallhabitus kommen noch einige andere vor, von welchen folgende bemerkenswert sind. Einen schon früher erwähnten und an mehreren Kristallen beobachteten, nach dem Klinopinakoid  $\{010\}$  tafeligen Habitus veranschaulicht Fig. 3 a, b und Taf. 2, Fig. 1. Einige Kristalle sind lang prismatisch nach der  $c'$ -Achse

(Fig. 4 a, b). Fig. 5 a, b stellt einen spitzigen Habitus dar, der durch die gleichmäßige Ausdehnung des Prismas  $\{210\}$  und der Hemipyramiden  $\{111\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  bedingt ist, indem das Klinopinakoid  $\{010\}$  entweder ganz fehlt, oder kleine unbedeutende Flächen bildet. Interessant ist auch ein

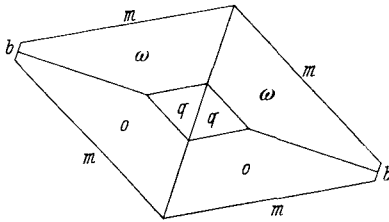


Fig. 5a.

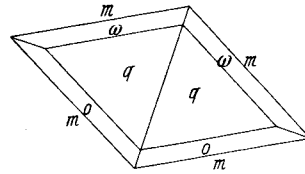


Fig. 6a.

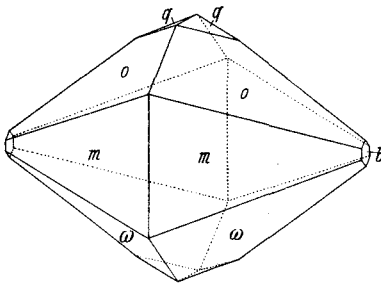


Fig. 5b.

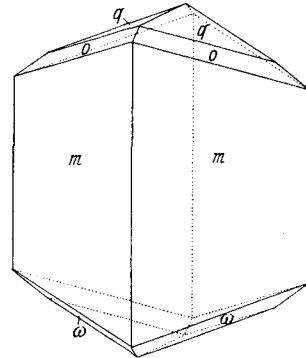


Fig. 6b.

prismatischer Typus der Kristalle (Fig. 6 a, b), bei welchem  $\{210\}$  überwiegt und  $\{010\}$  ganz fehlt. Man kann auch andere unregelmäßige, teils etwas rhombisch aussehende Kristalle finden; alle diese gehören aber zu derselben oben behandelten monoklinen Kristallart.

Die gnomonische Projektion Fig. 7 enthält alle 14 von mir gefundenen Formen. Die Buchstaben für die Bezeichnung der Formen habe ich teils von Muthmann übernommen ( $a, b, m, o, \omega, q$ ), teils sind sie neu ( $c, \delta, l, n, p, \pi, s, y$ ).

Die Härte der Kristalle ist gering; Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die Dichte wurde mit der Suspensionsmethode in Touletscher Lösung geprüft; doch gelang es mir noch nicht, sie genau zu bestimmen; sie ist aber deutlich niedriger als die des rhombischen  $\alpha$ -Schwefels, und zwar  $D < 2,075$ . (Die Dichte der Kristalle des  $\alpha$ -Schwefels von Caltanissetta, Sizilien, durch dieselbe Methode gewonnen, beträgt 2,075.) Die

Kristalle sind im Benzol, Methylenjodid und Schwefelkohlenstoff leicht löslich<sup>1)</sup>. Stärker erwärmt schmelzen sie. Reaktion auf  $S$  stark positiv.

Mikroskopisch betrachtet sind die Kriställchen farblos oder nur sehr schwach gefärbt, ohne deutlichen Pleochroismus. Lichtbrechung wie auch Doppelbrechung sind hoch. Die Auslöschung auf der Klinopinakoidfläche ist gegenüber den vertikalen Kanten schief;  $a$  weicht von  $c'$

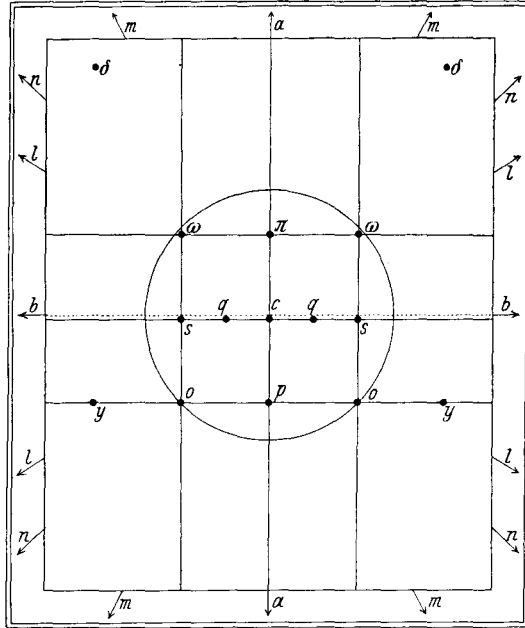


Fig. 7.

durchschnittlich um  $1\frac{1}{4}^\circ$  in dem stumpfen Winkel  $\beta$  ab. Charakter der vertikalen Zone ist also negativ. Der optische Charakter des Minerals ist auch negativ mit einem großen Achsenwinkel. Die Achsenebene ist  $\{010\}$ ,  $\mathfrak{b}$  ist die optische Normale.

Auf einem nach  $\{010\}$  tafeligen Kriställchen habe ich Zwillinglamellierung gefunden, welche an die des Calcites erinnert. Die Grenze dieser Zwillinglamellen, auf  $\{010\}$  betrachtet, war parallel der Kante  $(010) : (111)$ ; die Auslöschung beider verzwilligten Individuen ist gegenüber dieser Richtung symmetrisch. Zwischen der Auslöschungsposition

1) Die leichte Löslichkeit in manchen Stoffen hat leider auch den Verlust des Glanzes an den gemessenen Kristallen bewirkt. Sie wurden nämlich zur Messung auf einem Kristallträger mit einem Kitt befestigt, der wohl einen flüchtigen, die Kristalle ätzenden Stoff enthielt.



eines Individuums und der nächsten Auslöschungsposition des anderen liegt ein Winkel von  $23^\circ$ . Es handelt sich, wie ich noch im zweiten Teile dieser Arbeit zeigen werde, um das Zwillingsgesetz nach  $\{101\}$ . Bei der Untersuchung ist aber dieser Kristall in mehrere Bruchstücke zerfallen; eines dieser Bruchstücke zeigt Fig. 4, Taf. 2.

Nach einiger Zeit kann man an einzelnen Kristallen die Umwandlung in  $\alpha$ -Schwefel konstatieren; infolgedessen werden sie ein wenig trübe und matt und zerfallen leicht. In einem Falle geschah die Umwandlung so, daß der ganze Kristall in ein einziges, einheitlich auslöschendes Individuum des  $\alpha$ -Schwefels übergegangen ist. Die Umwandlung wurde hier dadurch erkannt, daß der Auslöschungswinkel nicht  $1\frac{1}{4}^\circ$ , sondern  $52^\circ$  betrug. Die Umwandlung weisen hauptsächlich Kristalle auf, auf welche verschiedene störende, seien es mechanische, chemische oder thermische Einflüsse einwirken. In den erwähnten Konkretionen, obwohl diese schon vor 9 Monaten gesammelt wurden, sind fast alle Kristalle unverändert geblieben. Es handelt sich also um Kristalle einer Modifikation, die bei normaler Zimmertemperatur zwar labil ist, bei vorsichtiger Behandlung aber sehr lange in diesem labilen Zustande erhalten bleiben kann.

Alle oben beschriebenen morphologischen, optischen und übrigen Eigenschaften der von mir untersuchten Kristalle stimmen mit den schon bekannten oder neu konstatierten (siehe den II. Teil dieser Arbeit) Eigenschaften des künstlichen  $\gamma$ -Schwefels vollkommen überein. Es ist der erste sichere und eingehender untersuchte Fund dieser Schwefelmodifikation in der Natur.

Im Jahre 1911 hat U. Panichi (Reggio Calabria, Stab. tip. A. D'Angelo) einen Bericht über den natürlichen  $\gamma$ -Schwefel aus dem Krater von Vulcano veröffentlicht. Das Original dieser Arbeit konnte ich leider nirgends erhalten, und ich muß mich daher in dieser Hinsicht auf das Referat Zamboninis in der Z. Krist. 54, 393 beschränken. Dort findet sich die folgende Charakterisierung: »Im Inneren des Kraters von Vulcano fand Verf. einen kleinen, grünlichgelben durchsichtigen Überzug mit Perlmutterglanz, welcher aus bandförmigen Kristallen besteht. Nach Verf. gehören sie der  $\gamma$ -Schwefelmodifikation an. Sie sind nach  $\{010\}$  tafelförmig und durch die Tracen der Flächen (100), (101), (001) begrenzt. Eine Auslöschungsrichtung fällt mit der Verlängerungsrichtung zusammen.«

Diese Identifizierung ist sehr wenig bestimmt<sup>1)</sup>, und im Hinblick

1) Den Perlmutterglanz kann man z. B. nicht als Spezifikum des  $\gamma$ -Schwefels ansehen. Schon Muthmann (l. c.) hat richtig bemerkt, daß dieser Glanz von der geringeren Dicke der lamellenartigen Kristalle herkommt. Er kann also auch bei anderen, dünn tafelig ausgebildeten Schwefelmodifikationen erscheinen.

auf die Auslöschungsrichtung nicht richtig (liegt da nicht eine Verwechslung mit der nach  $\{400\}$  tafeligen  $\beta$ -Modifikation vor?). Man muß also Panichis Fund im besten Falle mit Reserve betrachten. Ich halte (nach der mir erreichbaren Literaturquelle beurteilt) seine Bestimmung für wenig begründet, so daß sie eine weitere Bestätigung verlangt.

Havírna bei Letovice bleibt somit der bisher erste, sicher verbürgte Fundort von natürlichem  $\gamma$ -Schwefel. Die beschriebenen Kristalle dieser Modifikation sind daher als ein neues Mineral zu betrachten, und ich habe diesen Schwefel »Rosickýit« benannt, zu Ehren meines Lehrers Prof. Dr. V. Rosický, Direktors des Mineralogischen und Petrographischen Institutes der Masaryk-Universität in Brno (Brünn).

Interessant ist, daß neben Rosickýit keine andere Schwefelmodifikation in den Konkretionen gefunden wurde. Auch die Kristalle, welche denen des  $\alpha$ -Schwefels ähnlich waren, wurden nach einer näheren Untersuchung und eventuellen Durchmessung als Rosickýit erkannt.

Ich habe bereits erwähnt, daß die limonitischen Konkretionen mit diesen Kriställchen manchmal mit radialstrahligen Pyritaggregaten in enger Verbindung stehen. Diese Aggregate sind ziemlich verwittert und ausgelaugt. Daneben wurde in der Tonausfüllung einer Konkretion feinkörnig zerstreuter Pyrit gefunden. Pyrit bildet endlich einen sehr häufigen Gemengteil des kohligen Letten im Hangenden, wo er die Kristallisation der wässrigen Sulfate: Alunogen, Melantherit und Gips bedingt. Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß Rosickýit ein Produkt der Umwandlung aus Pyrit ist.

Diese Entstehung des Schwefels wurde schon oft beschrieben. Durch Einwirkung von Sauerstoff und Wasser auf Pyrit entsteht teils Ferro- und Ferrisulfat, teils freie Schwefelsäure. Als Endprodukt der wechselseitigen Reaktionen kann auch gediegener Schwefel entstehen. Dieser ist aber bei analogen genetischen Bedingungen nur als  $\alpha$ -Schwefel bekannt. Man kann indessen nicht mit Sicherheit entscheiden, welche Umstände in unserem Falle zur Ausbildung der  $\gamma$ -Modifikation allein führten. Die wahrscheinlichste Erklärung dafür scheint Muthmann in der experimentellen Zusammenfassung zu geben, welche sagt: »wenn Schwefel durch sehr langsame Zersetzung einer geeigneten chemischen Verbindung abgeschieden wird, so bildet sich überhaupt mit Vorliebe die dritte Modifikation« (l. c., S. 344).

Es wäre noch eine andere Erklärung möglich. W. Salomon<sup>1)</sup> hat die  $\gamma$ -Modifikation durch Verdampfen einer Schwefelschmelze be-

1) W. Salomon, Über eine neue Bildungsweise der dritten Modifikation des Schwefels. Z. Kryst. **30**, 605. 1899.

kommen, und seine Kristalle sind dem Rosickýit, was die Form und Beständigkeit anbetrifft, sehr ähnlich. Nach A. Arzruni<sup>1)</sup> kann die exotherme Pyritumwandlung auch in der Natur zur Sublimation des Schwefels führen. Die Erzielung der notwendigen Temperatur ist aber in unserem Falle kaum vorstellbar.

Eine definitive Lösung der Frage nach der Entstehung des Rosickýit aus Pyrit muß man also weiteren Untersuchungen überlassen. Es sind noch weitere Beobachtungen in der Natur, wie auch Laboratoriumsversuche notwendig. Widmet man ähnlichen Schwefelvorkommnissen eine größere Aufmerksamkeit, so glaube ich, daß Rosickýit auch auf anderen Lokalitäten entdeckt werden wird.

## II.

Um Rosickýit mit den Kristallen des künstlichen  $\gamma$ -Schwefels vergleichen und die Literaturangaben über diese Modifikation kontrollieren zu können, habe ich einigemal künstlichen  $\gamma$ -Schwefel dargestellt. Es wurde dabei ein Verfahren benützt, mit dem auch Muthmann gute Erfolge erzielte. Die Kristallisation wurde durch Zersetzung einer alkoholischen Lösung von Mehrfach-Schwefelammonium bei gewöhnlicher Temperatur erreicht. Die Form und die Kantenwinkel der dünn tafelförmigen Kristalle, unter dem Mikroskop gemessen, entsprechen den Angaben Muthmanns gut. Abweichende Ergebnisse lieferte aber die Messung des Auslöschungswinkels.

Muthmann hat die Auslöschungsrichtung auf  $\{010\}$  als eine der Längsrichtung genau parallel bestimmt. Auch die späteren Autoren nehmen für  $\gamma$ -Schwefel gerade Auslöschung an. Durch das hiervon abweichende Verhalten des Rosickýit aufmerksam geworden, habe ich in dieser Hinsicht die künstlichen Kristalle einer eingehenden Untersuchung auf einigen sorgfältig überprüften Mikroskopen unterworfen. Durch mehrere Messungen habe ich auf der Fläche  $\{010\}$  schiefe Auslöschung festgestellt. Die Lichtbrechungsrichtung ist von der Vertikalen  $c'$  um  $1\frac{1}{4}^\circ$  in dem stumpfen Winkel  $\beta$  verlegt, wie es auch dem Auslöschungswinkel des Rosickýit entspricht. Im Falle, daß die Interferenzfarben der untersuchten Kristalle wenig intensiv sind, z. B. Weiß höherer Ordnung und besonders Blau oder Violett der niedrigeren Ordnungen, kann man die schiefe Auslöschung eventuell übersehen. Dann aber, wenn die Interferenzfarbe hell ist, z. B. Weißgelb I. Ordnung (wenn der Kristall sehr dünn ist) kann man die Abweichung von paralleler Auslöschung deutlich sehen. Am besten ist diese Erscheinung sichtbar, wenn man

1) A. Arzruni, Schwefel von Zielenzig. Z. Kryst. 8, 338. 1884.

die Längsrichtung des untersuchten Kristalls parallel einem Faden des Mikroskop-Okulars einstellt und ihn aus dieser Position zunächst auf die eine, dann auf die andere Seite ein wenig herausdreht. Bei einer Bewegung verdunkelt sich der scheinbar bereits völlig auslöschende Kristall noch mehr, bei der entgegengerichteter Drehung hellt er auf. Die schiefe Auslöschung des  $\gamma$ -Schwefels wurde auch durch optische Messungen an Zwillingskristallen bestätigt, wie ich weiter unten zeigen werde.

Muthmann beschreibt in seiner Arbeit auch die Umwandlung des  $\gamma$ -Schwefels. Meinen Beobachtungen nach geschieht die Umwandlung folgendermaßen: Am Kristall des  $\gamma$ -Schwefels entsteht ein Zentrum (oder gewöhnlich mehrere Zentren) des  $\alpha$ -Schwefels, aus welchen diese Modifikationen allseitig fortschreiten. Um jedes Zentrum bildet sich so ein Individuum  $\alpha$ -Schwefel, welches selbständige optische Orientierung und demzufolge auch seine eigene Auslöschung besitzt. Die Berührungsfläche dieser Partien ist als feine dunkle Linie sichtbar. Ich beobachtete dabei keine Sprünge, wie Muthmann angegeben hat. Wenn die Umwandlung des ganzen Kristalles nur von einem Zentrum ausgeht, so geht der ganze Kristall des  $\gamma$ -Schwefels in ein einziges Individuum des  $\alpha$ -Schwefels über. Im gewöhnlichen Lichte kann man in diesem Falle gar keine Veränderung wahrnehmen; zwischen gekreuzten Nikols jedoch entdeckt man durch den abweichenden Auslöschungswinkel die Pseudomorphose. Die einzelnen, aus einem Umwandlungszentrum entstandenen Individuen des  $\alpha$ -Schwefels löschen gewöhnlich nicht einheitlich aus, sondern sie weisen eine undulöse Auslöschung auf. Durch die Umwandlung des  $\gamma$ -Schwefels ändert sich das Volumen ( $\gamma$ -Schwefel hat eine geringere Dichte als  $\alpha$ -Schwefel), was zu einer Innenspannung führt und optische Anomalien verursacht.

Wirken mechanische Einflüsse, wie z. B. Reibung, auf einen Kristall  $\gamma$ -Schwefel, so bildet sich eine große Menge von Umwandlungszentren, und das Endprodukt, zwischen gekreuzten Nikols beobachtet hat eine einem feinkörnigen umkristallisierten Gestein sehr ähnliche Pflasterstruktur. Die Grenzen der einzelnen kleinen Partien bilden dann ein dichtes Netz, und der Kristall ist trübe.

Auf diese Weise verläuft die Umwandlung, wenn die Kristalle trocken sind. Wenn sich aber der Kristall in der Mutterlauge befindet, wächst er weiter fort, und zwar wie seine  $\gamma$ -Schwefelpartien, so auch die schon in  $\alpha$ -Schwefel umgewandelten. Beim Fortwachsen der Partien des  $\alpha$ -Schwefels entstehen auf ihrer Oberfläche zahlreiche Kriställchen  $\alpha$ -Schwefel, welche dieselbe Orientierung wie seine Unterlage besitzen. Dadurch weisen diese Partien ein trübes körniges Aussehen auf. Aus den vorigen

Bemerkungen geht aber auch hervor, daß die Orientierung dieser aufgewachsenen Kriställchen, da von der Orientierung der Unterlage abhängig, an verschiedenen Stellen der Pseudomorphose verschieden sein kann.

Prinzipiell ist die Umwandlung im trockenen Zustande dieselbe wie in der Mutterlauge. Da aber im zweiten Falle eine Stoffzufuhr stattfindet, entsteht neben der Paramorphose auch eine Art der Perimorphose. Auf einem und demselben Kristalle kann das eine Ende nur paramorph, das andere auch perimorph sein. Das war bei den Beobachtungen Muthmanns der Fall. Man kann diese zwei Umwandlungsarten nicht voneinander trennen. Die Umwandlung der von mir untersuchten Kristalle des

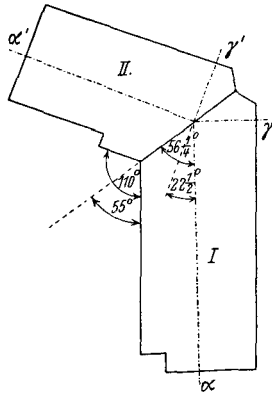


Fig. 8.

künstlichen  $\gamma$ -Schwefels begann sehr früh, meistens bereits in einer halben Stunde. Ausnahmsweise gelang es mir, sie eine Woche unverändert aufzubewahren. Einen solchen Kristall vor und nach der Umwandlung zeigt Fig. 5—6, Taf. 2. Fig. 3 derselben Tafel stellt eine Para- und Perimorphose des Schwefels  $\alpha$  nach  $\gamma$  vor.

Die Zwillingslamellierung nach  $\{101\}$ , welche ich zuerst am Rosickýit beobachtet und gemessen habe, konnte ich noch besser an den künstlichen Kristallen des  $\gamma$ -Schwefels studieren. Auf einem von zahlreichen Präparaten gelang es mir auch einen Berührungszwilling zu finden. Die gegenseitige morphologische und optische Orientierung dieser verzwilligten Individuen veranschaulicht Fig. 8. Die Berührungsfläche, welche der Position  $\{101\}$  entspricht, halbiert den Winkel von  $110^\circ$  zwischen den Vertikalkanten des I. und II. Individuums. Die Auslöschung beider nach  $\{010\}$  tafelförmigen Individuen des  $\gamma$ -Schwefels war nach dieser Fläche symmetrisch. Die Fläche  $\{101\}$  ist somit sowohl eine Zwillingsfläche, als auch eine Verwachsungsfläche. Zwischen der Auslöschungsstellung des ersten und des zweiten Kristalls wurde ein Winkel von  $22\frac{3}{4}^\circ$  gemessen. Es sollten  $22\frac{1}{2}^\circ$  sein, wie dies auch die Abbildung zeigt. Wäre die Auslöschung des  $\gamma$ -Schwefels eine gerade, wie man bisher glaubte, so müßte dieser Winkel  $20^\circ$  betragen. Es liegt hier also eine weitere Bestätigung der schiefen Auslöschung des  $\gamma$ -Schwefels vor. Die Fig. 7—9 Taf. 2 zeigen photographische Aufnahmen der drei Umwandlungsstadien des untersuchten Zwillings, stets in derselben Position zwischen gekreuzten Nikols beobachtet. Auf Fig. 7 sieht man, wie die Umwandlung des erhellten Individuums von links beginnt. Von diesem Zentrum hat sich

die Umwandlung nach  $\frac{1}{4}$  Stunde auch auf einen Teil des auslöschenden Individuums verbreitet, wie Fig. 8 zeigt. Nach ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde wurde der ganze Zwillingslamelle in ein einziges undulös auslöschendes Individuum des  $\alpha$ -Schwefels umgewandelt (Fig. 9).

An einigen Präparaten des künstlichen  $\gamma$ -Schwefels sind die Kristalle mit Zwillingslamellen nach  $\{101\}$  ausgebildet. Ihre relative Breite und Begrenzung sieht man in Textfig. 9. Die seitliche Begrenzung der Lamelle entspricht aber nicht der Zwillingsposition der Vertikalzone, sondern der Zwillingsposition der klinódomatischen Zone (Position der Basis). Der Winkel zwischen der Vertikalachse des Hauptkristalls I und der Seitenkante der Zwillingslamelle II beträgt  $24\frac{3}{4}^\circ$ .

Einmal habe ich bemerkt, daß eine Zwillingslamelle während der Umwandlung des  $\gamma$ -Schwefels in dem noch unberührten Teile des Kristalls entstand. Weitere Versuche haben festgestellt, daß diese Zwillingslamellen durch Druck gewonnen werden können, der im erwähnten Falle durch die Innenspannung bei der Umwandlung verursacht wurde.

Wenn wir einen Kristall  $\gamma$ -Schwefel zwischen zwei Objektträger legen und diese zusammenpressen, so entstehen einige, oft auch viele Zwillingslamellen, welche scharf und geradlinig begrenzt sind. Ihre morphologische und optische Orientierung ist mit jener oben erwähnten vollständig identisch. Gewöhnlich entstehen nur ganz schmale Lamellen, die aber, wenn man den Druck wiederholt, eine ziemlich große Breite erreichen können. Es liegt da ein schönes Beispiel einer von Druck bewirkten Zwillingsgleitung (sog. einfache Schiebung) vor. Als Gleitfläche  $K_1$  dieser Gleitzwillinge fungiert  $\{101\}$ .

Viel seltener entstehen am  $\gamma$ -Schwefel Druckzwillinge nach  $\{101\}$ . Diese sind gegen die besser entwickelten Drucklamellen nach  $\{101\}$  gewöhnlich ganz schmal bis haarfein und schwer meßbar. Bei einem Druckversuche wurde ein Kristall nach geradlinigen Spalten in mehrere Stücke zerbrochen, wobei neben den Lamellen nach  $\{101\}$  II., auch jene nach  $\{101\}$  III. gleichzeitig entstanden (Fig. 10).

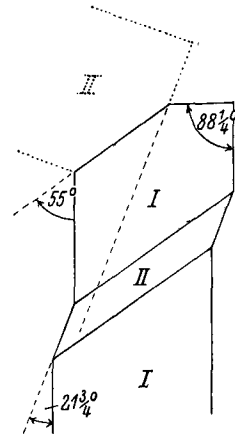


Fig. 9.

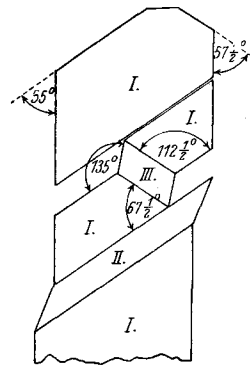


Fig. 10.

Eine weitere, an  $\gamma$ -Schwefel beobachtete einfache Schiebung verläuft nach  $\{001\}$ , Fig. 11. Obwohl diese Drucklamellen relativ die breitesten

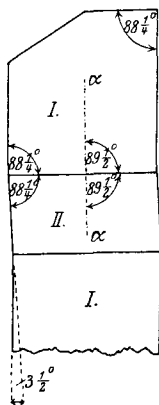


Fig. 11.

sind, sind sie wenig auffallend, und man kann sie leicht übersehen. Es ist dies durch folgende Gründe verursacht: 1. Der Auslöschungsunterschied der verzwilligten Individuen ist sehr gering, er beträgt nur  $1^\circ$ . 2. Die seitliche Begrenzung der Lamelle II weicht von der Vertikalkante des Hauptkristalls I nur um  $3\frac{1}{2}^\circ$  ab. 3. Die Grenze der Lamelle gegen den Hauptkristall, welche bei den vorigen Zwillingsgesetzen als eine feine, aber scharfe Linie erkennbar war, ist hier nicht sichtbar. Die Ursache liegt hier wie auch im ersten Falle darin, daß die optische Orientierung durch die Zwillingsschiebung in eine ungefähr parallele Lage gebracht wird, weil die Brechungsrichtung  $a$  des Hauptkristalls von derselben Richtung in der Zwillinglamelle nur um  $1^\circ$  abweicht. Demzufolge ist der Lichtbrechungsunterschied zwischen den beiden Individuen sehr schwach. Die Drucklamellen nach  $\{001\}$  besitzen teils eine geradlinige, der  $a$ -Achse parallele, teils eine keilförmige Begrenzung.

Die Beobachtung dieser Gleiterscheinungen ist leider dadurch erschwert, daß dem Drucke eine rasche Umwandlung und oft das Zerbrechen des untersuchten Kristalles folgt. Man kann dabei eine Absonderung nach  $\{101\}$ ,  $\{1\bar{0}1\}$  und  $\{001\}$  beobachten. Es ist aber unsicher, ob Spaltbarkeit vorliegt, oder ob es sich um eine Absonderung nach Gleitflächen submikroskopischer Druckzwillinge handelt.

Bei der schon früher beschriebenen Umwandlung von  $\gamma$ -Schwefel in die  $\alpha$ -Modifikation verschwinden alle Zwillinglamellen vollständig (besonders zwischen gekreuzten Nikols deutlich zu sehen) und nur die einspringenden Winkel der seitlichen Begrenzung bezeichnen die ehemalige Zwillinglamelle. Die Existenz von Zwillinglamellen beweist so, daß man einen unveränderten Kristall des  $\gamma$ -Schwefels vor sich hat. Auf dem Wege wurde auch neben andern Prüfungen die bis heute festgestellte Beständigkeit des Rosickýit bestätigt.

Brno, Mai 1931, Mineralogisches und Petrographisches Institut der Masaryk-Universität.

Eingegangen den 3. Juli 1931.

Im Laufe des Druckes dieser Arbeit habe ich, der Gütigkeit Herrn Prof. F. Zambonini dankend, die Originalarbeit Panichis über den natürlichen  $\gamma$ -Schwefel von Vulcano bekommen. Dieser Nachricht nach bildet der von Panichi als  $\gamma$ -Modifikation betrachtete Schwefel radialstrahlige Aggregaten, welche der Braunsschen concentrisch-schaligen Modifikation ähnlich sind. Der Verfasser hat sie in Form eines kleinen Überzuges im Inneren des Kraters Vulcano gefunden. Dieser Überzug war gelbgrün, durchsichtig, perlmutterglänzend. Die Einzelindividuen waren fein bandförmig, stark doppelbrechend, mit einer der Längsrichtung parallelen Auslöschung. Die seitliche Begrenzung der nach  $\{010\}$  tafelförmigen Individuen hat der Verfasser nur mikroskopisch geprüft und fand die folgenden approximativen Werte:  $(101):(001) = 146\frac{3}{4}^\circ$ ,  $(101):(100) = 125^\circ$ .

Da aber alle näheren exakten, optischen wie auch morphologischen Angaben fehlen, kann man die Bestimmung Panichis nur als eine wahrscheinliche, nicht aber unzweifelhaft festgestellte betrachten.

### Erklärung der Tafel 2.

- Fig. 1. Ein nach  $\{010\}$  tafeliger Kristall des Rosickýit (etwa 400fach vergrößert). Kombination  $\{010\}$ ,  $\{210\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{012\}$ ,  $\{\bar{1}11\}$ .
- Fig. 2. Ein isometrischer Kristall des Rosickýit im Erzmikroskope von Leitz betrachtet. Kombination  $\{010\}$ ,  $\{210\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{012\}$ ,  $\{\bar{1}11\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{230\}$ . Die Fläche  $\{010\}$  wurde zur Reflexion gebracht (etwa 400fach).
- Fig. 3. Eine Peri- und Paramorphose des  $\alpha$ -Schwefels nach  $\gamma$ -Schwefel. Die Form des letzteren ist noch gut ersichtlich (etwa 400fach).
- Fig. 4. Die Zwillinglamellierung des Rosickýit nach  $\{101\}$  zwischen gekreuzten Nikols (etwa 800fach).
- Fig. 5. Künstlicher Kristall des  $\gamma$ -Schwefels zwischen gekreuzten Nikols in Auslöschungsposition. Man betrachte die Fläche  $\{0\bar{1}0\}$  (etwa 200fach).
- Fig. 6. Paramorphose desselben Kristalles in ein undulös auslöschendes Individuum der  $\alpha$ -Modifikation.
- Fig. 7—9. Drei verschiedene Umwandlungsstadien eines künstlichen Berührungszwillings des  $\gamma$ -Schwefels nach  $\{101\}$ , stets in derselben Position gegenüber gekreuzten Nikols (etwa 120fach).