298

# GEOLOGISKA FÖRENINGENS

r

#### STOCKHOLM

# FÖRHANDLINGAR

<u>V63</u>

SEXTIOTREDJE BANDET

STOCKHOLM 1941 kungl, boktryckeriet. P. A. norstedt & söner 410060

#### UNIVERSITY OF OKLAHOMA LIBRARY

# GEOLOGISKA FÖRENINGENS

I STOCKHOLM

## FÖRHANDLINGAR.

BAND 63.

HÄFT, 1.

N:o 424.

#### Minerals of the Varuträsk Pegmatite.

XX. Die Allemontite und das System As-Sb.

Von

#### P. E. WRETBLAD.

(MS. received Doc. 5th, 1940.)

In dieser Zeitschrift haben Quensel, Ahlborg und Westgren im Jahre 1937 ein neuentdecktes Vorkommen von Allemontit beschrieben, mit dem einige bemerkenswerte Umstände verknüpft sind, sowohl hinsichtlich der Art des Vorkommens — nämlich in einem Li-Pegmatit in Varuträsk (Westerbotten) — als auch hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung und Ausbildung des Allemontites. Nach der Veröffentlichung dieser Arbeit, bei deren Ausführung nur eine geringe Menge Material zur Verfügung stand, ist das Allemontitvorkomnis ganz ausgebrochen, und die verfügbare Menge dadurch vervielfältigt worden. Deswegen schien eine erneuerte Untersuchung von dem Varuträsk-Allemontit von Interesse zu sein, und Herr Professor Quensel hat mich aufgefordert, diese Arbeit auszuführen. Es hat sieh hierbei als angebracht gezeigt, die Frage der Allemontite und des Systems As-Sb in ihrem ganzen Umfang zur Behandlung aufzunehmen.

#### I. Das reine System As-Sb.

Arsen und Antimon kristallisieren beide rhomboedrisch-hemiedrisch. (Andere Modifikationen werden in diesem Aufsatz günzlich übergangen.) Die Gitterkonstante (für die rhomboedrische Elementarzelle) sind

		As	S	Sb	
nach	ľ	"	${f r}$	a	
Hägg und Hybinette (11) 1935	4.123	54.10°	4.496	57.12°	
AHLBORG und WESTGREN (17) 1937		54.16°	4.499	57.02°	
Dorn und Glockler (7) 1937			4.49	57.1°	
Trzebiatowski und Bryjak (24) 1938	$4.123_{5}$	54.08°	$4.497_{8}$	57.12°	

Der Schmelzpunkt für Antimon liegt bei 630.5° C. Der Schmelzpunkt des Arsens kann erst bei einem Druck von 35.8 atm realisiert werden

und soll dabei 817 à 818° betragen. Bei 760 mm Druck sublimiert As bei 633°.¹

Dass das reine System As-Sb — das keine technische Bedeutung hat — zum Gegenstand einer Mehrzahl Untersuchungen gemacht worden ist, beruht darauf, dass die in der Natur vorkommenden As-Sb-Legie-

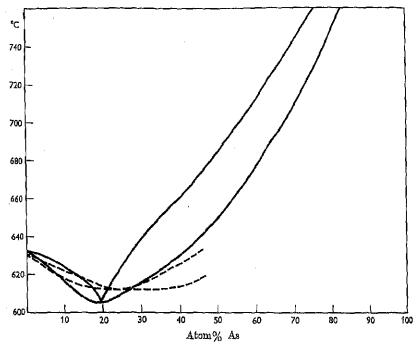


Abb. 1. Zustandsdiagramm des Systems As-Sb nach Parravano und de Cesaris (15) (gestrichelt) und nach Mansuri (13) (gauz ausgezogen).

rungen, die Allemontite, sich in der Regel als zweiphasig herausgestellt haben. Darum hat man auch in dem künstlichen Legierungssystem nach einer Mischungslücke gesucht.

Ein Schmelzdiagramm für das System As—Sb wurde am frühesten von Parravano und de Cesaris (15) entworfen (Abb. 1, gestricheltes Kurvenpaar); jedoch nur für das Intervall 0...47 Atom% As (0..35 Gew. %); sie benutzten nämlich offene Schmelzgefässe. Die Kurve weist ein Minimum auf, und zwar bei 25 Atom% As (17 Gew.%) und 612°. Eine entsprechende Untersuchung ist später von Mansuri (13) ausgeführt worden (Abb. 1, ganz ausgezogenes Kurvenpaar) für As-Gehalte bis zu 87 Atom% (80 Gew.%). Der As-reichere Teil des Dia-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Siehe Landolt-Börnstein: Physikalisch-Chemische Tubellen. 5. Aufl. I-III. Berlin 1923—1936.

grammes gilt folglich bei Drücken über Atmosphärendruck. Das für die beiden Untersuchungen gemeinschaftliche Intervall zeigt qualitative Übereinstimmung; das Minimum liegt nach Mansuri bei 19.5 Atom% As (13 Gew.%) und 605°. In dem neu hinzugekommenen Teil des Diagrammes setzt das Zweiphasengebiet ohne Komplikationen in der Richtung nach dem Schmelzpunkte des Arsens fort. Da eine Extrapolation bis zu diesem Punkt wohl als zulässig betrachtet werden darf, und da keine Phasenumwandlungen in festem Zustand von diesen Verfassern beobachtet wurden, wird das Ergebnis erhalten, dass As und Sb eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen mit einem Schmelzdiagramm von Roozeboms Typus III, d. h. mit einem Minimum, bilden. Nichts deutet auf die Existenz einer kongruent schmelzenden chemischen Verbindung hin (wie die vermutete AsSb<sub>2</sub>: Descamps (6) oder As<sub>3</sub>Sb: van der Veen, (26)).

Röntgenographische Untersuchungen des Systems As-Sb sind von Ahlborg und Westgren (17) ausgeführt worden. Die Legierungen sind durch Zusammenschmelzen von destilliertem As und Kahlbaums Sb hergestellt worden; in der As-reichesten Legierung betrug der As-Gehalt 83.3 Atom% (75 Gew.%). Pulverphotogramme der Legierungsreihe zeigen eine einzige Phase mit der rhomboedrischen Struktur der Komponente, wo die Länge der rhomboedrischen Achse und der Achsenwinkel mit steigendem As-Gehalt stetig abnehmen; der Rauminhalt der Elementarzelle verändert sich beinahe geradlinig mit der Zusammensetzung (Abb. 2).

Um zu untersuchen, ob ein Zweiphasengebiet durch eine sehr ausgedehnte Wärmebehandlung erzielt werden kann, erhitzten Ahlborg und Westgren (17) Legierungen mit 67 und 75 Atom% As bei 400° und kühlten sie danach mit einer Geschwindigkeit von 20° pro Tag ab; weiter erhitzten sie Legierungen mit 20 und 25 Atom% As eine Woche bei 400°, 2 Wochen bei 300° und 3 Wochen bei 200°; endlich erhitzten sie einige Präparate mit 50 Atom% As, eines bei 400°, eines bei 300° und eines bei 200°, in allen drei Fällen während einer Zeit von 7 Wochen. Bei sämtlichen Versuchen blieben aber die Präparate homogen, gemäss röntgenographischen Bestimmungen.

Eine ähnliche röntgenographische Untersuchung ist später von Trzebiatowski und Bryjak (24) ausgeführt worden, wobei die Präparate auf dieselbe Weise hergestellt waren. Eine grössere Anzahl Legierungen mit bis zu 96.7 Atom% As (95 Gew.%) wurden mannigfaltige verschiedene, teilweise sehr langdauernde Wärmebehandlungen unterworfen. Die röntgenographisch ermittelten Daten stimmen im wesentlichen mit denjenigen von Ahlborg und Westgren überein. Trzebiatowski und Bryjak können also --- mit einer Reservation, die

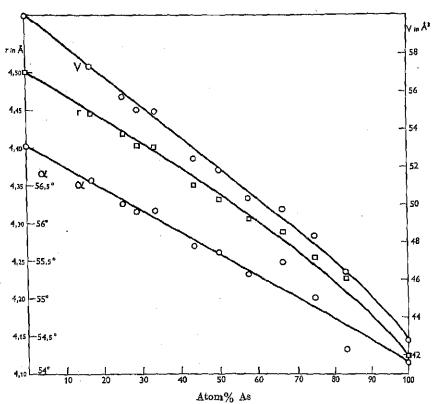


Abb. 2. Dimensionen der rhomboedrischen Elementarzelle kfinstlicher As-Sb-Legierungen nach Ahlborg und Westgren (17).  $r = Kantenlänge, \alpha = Kantenwinkel, V = Volumen der Elementarzelle.$ 

unten angegeben wird — bestätigen, dass eine kontinuierliche Mischkristallreihe zwischen As und Sb existiert.

In vielen Fällen stellen Trzebiatowski und Bryjak fest, dass die Wärmebehandlung kleinere Veränderungen der Gitterdimensionen verursacht (doch nicht wenn der As-Gehalt unter etwa 20/25 Atom% liegt), und ferner finden sie nach langer Wärmebehandlung in gewissen Fällen Linien — zusammen mit den Linien der rhomboedrischen Phase oder manchmal allein vorkommend — die einem flächenzentrierten kubischen Gitter mit der Kantenlänge a = 11.06...11.12 Å entsprechen. Diese Linien werden auf eine neue As-Sb-Phase zurückgeführt, die mit  $\beta$  bezeichnet wird, und die als eine intermediäre Strukturmodifikation von weiterem Existenzbereich angesehen wird (vor allem in Proben mit der Zusammensetzung 25...46 Atom% As vorkommend, in einigen Fällen aber — wenigstens andeutungsweise — sowohl bei niedrigerem As-Gehalt als bei höherem Gehalt bis zu 93

Atom%), obschon die Dimensionen der Elementarzelle nur innerhalb engen Grenzen schwanken. Bei 400 bis 550° wird diese Phase in die rhomboedrische umgewandelt.

In einem früheren Aufsatz (29) habe ich Umstände hervorgehoben, die meiner Meinung nach gegen die Deutung von Tzrebiatowski und Bryjak sprechen, dass diese flächenzentrierte kubische Phase eine intermediäre As-Sb-Phase darstellt, und in Frage gestellt, ob es sich nicht um Mischkristallen von flächenzentriert kubischem As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a = 11.05 Å) und ebenfalls flächenzentriert kubischem Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a = 11.14 Å) handeln könnte. In seinem Antwort hierauf hat Trzebiatowski (23) weitere Versuchsumstände als Stütze seiner Auffassung angegeben und hat später mitgeteilt (in einer Privatmitteilung), dass die Richtigkeit davon durch im Gange seiende Untersuchungen bewiesen werden soll. Beim Abfassen von vorliegendem Aufsatz sind diese aber noch nicht veröffentlicht worden.

Die Existenz dieser kubischen Phase wäre von keinem Belang für die Frage der heterogenen Allemontite, da diese (auch gemäss den Untersuchungen von Trzebiatowski und Bryjak) von zwei rhomboedrischen Phasen bestehen, und keine kubische Phase darin festgestellt worden ist.

#### II. Die in der Natur vorkommenden As-Sb-Legierungen: Die Allemontite.

Typische Fundorte für Allemontit.

Nicht selten kommt vor, dass gediegenes Arsen bis an einige Prozente Sh in fester Lösung enthält und gediegenes Antimon in derselben Weise ein oder ein paar Prozente As. Diese Fälle werden hier nicht behandelt.

Ein mineralogisches Objekt, das beträchliche Mengen der beiden Metalle As und Sb enthält, wurde im Jahre 1772 in Alle mont, Dép. de l'Isère, Frankreich von Lesage entdeckt und wurde später nach dem Fundort Alle mont it benannt (Haidinger 1845, sich Hintze (9)). Eine Analyse (Tab. II, Nr II) gab 38 Gew.% Sb und 62 Gew.% As, d. h. 73 Atom% As. Mikroskopische Untersuchungen zeigen, dass der Allemontit aus Allemont gewöhnlich aus Primärkörnern besteht, die ihrerseits graphisches Verwachsen von zwei Phasen vorzeigen. Schr oft ist jede Phase in grossen Gebieten einheitlich orientiert. Die Phasen sind nach dem Aussehen gediegenem Arsen bzw. Antimon ähnlich, und man hat sie auch gewöhnlich einfach Arsen und Antimon benannt. (Mikrobilder sind von van der Veen (26), Abb. 64—67, von Kalb (12), Abb. 31—35, und von Schneiderhöhn und Ramdohr

(21), Abb. 8, veröffentlicht worden.) — Bei der vorliegenden Untersuchung habe ich feststellen können, dass der aus Varuträsk (sieh unten) bekannte Allemontit Antimonreicher Typus auch in Allemont vorkommt. (Sieh ferner S. 34 und Tab. II, Analyse Nr I.)

Aus Příbram in Böhmen beschrieben Mons und Zippe (14) im Jahre 1839 einen Allemontit mit ziemlich abweichendem Aussehen, nämlich mit der bei gediegenem Arsen gewöhnlichen »Scherbenkobalt»-Ausbildung. Es hat sich nunmehr erwiesen, dass der Příbramer Allemontit in gewissen Fällen homogen ist, er besteht also aus einer einzigen Phase. In anderen Fällen - sämtlichen den früher beschriebenen - ist auch dieser heterogen und besteht dann sichtbar aus denselben Phasen wie der aus Allemont bekannte Allemontit und enthält gleich wie dieser überwiegend As (in Atom% gerechnet). Nach Beschreibungen (von van der Veen (26) und von Sekanina (22)) geht aus mikroskopis schen Untersuchungen von dem heterogenen Typus hervor, dass entweder die eine Phase (»Sb») wurmförmige Einschlüsse in der Hauptphase bildet, welche letztgenannte »Scherbenkobalt»-Struktur zeigt (Seka-NINA (22), Tafel II, Abb. 1), oder dass die beiden Phasen konzentrische Schalen bilden (VAN DER VEEN (26), Abb. 71; SEKANINA (22), Tafel II, Abb. 2; KALB (12), Abb. 36). In beiden Fällen macht das Aggregat den Eindruck, durch Ausfallen aus einer kolloidalen Lösung entstanden zu sein. Der homogene Allemontit aus Příbram enthält etwa 50 Atom% As. Abgesehen von Analysen und röntgenographischen Untersuchungen, die im folgenden erwähnt werden, scheint er nicht in der Literatur beschrieben zu sein. Eine von mir untersuchte Probe zeigt in ihrer äusseren Begrenzung die gewöhnliche »Scherbenkobalt»-Ausbildung und unter Mikroskop reichlich vorkommende konzentrische Lochräume oder Risse. Ohne Zweifel ist dieser Typus in derselben Weise wie der heterogene entstanden.

In den übrigen bis zu vor einigen Jahren entdeckten Fundorten für Allemontit (in dem folgenden aufgezählt) sind keine anderen Typen angetroffen als die aus Allemont und Příbram schon bekannten. Im Jahre 1935 wurde aber ein neues Vorkommen entdeckt in dem Li-Pegmatit in Varuträsk unweit des Goldgrubenfeldes von Boliden in Westerbotten (Schweden); Quensel (16) hat zwei in diesem Vorkommen angetroffenen Allemontittypen beschrieben. Typus I ist het er og en und ähnelt sowohl bei nacktem Auge (Quensel, Abb. 1¹; vorliegende Arbeit, Abb. 3) als auch unter Mikroskop (Quensel, Abb. 3; vorliegende Arbeit, Abb. 5) gewissermassen dem Allemontit aus Alle-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Auf den Ersuchen des Herrn Professor Quensels sei hier mitgeteilt worden, dass Abb. 2 in seinem Aufsatz nicht Allemontit darstellt, sondern dass eine Verwechselung stattgefunden ist.

mont. Eine in der angeführten Arbeit veröffentlichte Analyse (sieh Tab. II dieses Aufsatzes, Nr IV) zeigt aber, dass das Verhältnis zwischen die Gewichtsprozente As und Sb beinahe umgekehrt gegen das übliche ist, nämlich 74 % Sb und 25 % As — 35.8 Atom% As entsprechend. Eine andere Probe ist für den vorliegenden Aufsatz analysiert worden (Tab. II, Nr V) mit etwa demselben Ergebnis: 36.8 Atom% As. Typus II dagegen ist homogenen Ergebnis: 36.8 Atom% As. Typus II dagegen ist homogenen Typus in Příbram.

Untersuchungen von dem Material aus Varuträsk, die ich nach der Veröffentlichung der Arbeit von Quensel, Ahlborg und Westgreen (16—17) ausgeführt habe, haben gezeigt, dass der Hauptteil von dem Allemontitmaterial unter dem von den übrigen Fundorten schon bekannten As-reich en Typus gehört — obgleich durch Zufall für die vorige Untersuchung Proben ausgenommen wurden, die teils den seltenen homogenen Typus und teils den damals für Varuträsk eigenen Typus I vertreten. Der heterogene As-reiche Typus wird im folgenden Typus III bezeichnet (wobei diese Bezeichnung auch für heterogenen Allemontit von anderen Fundorten benutzt wird, sowohl denjenigen mit Eutektoidstruktur, Allemont, als auch den mit Gelstruktur, Příbram; der homogene Allemontit aus Příbram wird Typus II zugezählt).

Der Varuträsk-Allemontit von Typus III ähnelt sowohl bei nacktem Auge (Abb. 4) als unter Mikroskop (Abb. 6, sieh auch Abb. 7) dem Allemontit aus Allemont und stimmt in Bezug auf Ätzreaktionen mit diesem überein. Die chemische Zusammensetzung schliesst sieh auch an diesen Typ an; ausgeführte Analysen (Tab. II, Nr VI) geben 62.5 Atom % As.

Die heterogenen Allemontit-Typen aus Varuträsk werden im folgenden nüher beschrieben (S. 30) und ausserdem wird das Aussehen von Allemontit aus Allemont in Kürze erwähnt (S. 33).

Die chemische Zusammensetzung der bei den Allemontiten auftretenden Phasen.

In der Literatur kommen widerstreitende Angaben hinsichtlich der Phasen in heterogenem Allemontit vor; es scheint, als ob die Asreichere und die Sb-reichere Phase bisweilen verwechselt wären. Um eine voraussetzunglose Benennung zu erhalten, habe ich gewählt, die Phasen vorläufig mit A bzw. B zu bezeichnen. Da ich festgestellt

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Schon vor dem Aufnehmen vorliegender Untersuchung hatte Professor P. RAMDOHR (in einem Privatbrief an Professor Quensel) angegeben, dass eine von ihm in Varuträsk eingesammelte Probe anscheinend einer dritten Modifikation mit mehr als 50 Atom% As gehörte.

habe (freilich nur auf Grundlage des Varuträsk-Materiales und zwei Proben aus Allemont), dass immer nur die eine Phase bei Ätzung mit FeCl<sub>3</sub> dunkelgefärbt wird (warme, gesättigte Lösung in 2 T. Alkohol-1 T. Wasser, Ätzzeit etwa 10 Sek.; eine graue Belegung, die mit Alkoholabgewischt werden kann, wird nicht berücksichtigt), erhält man eine eindeutige und von Kenntnis der chemischen Zusammensetzung unabhängige Charakterisierung der Phasen vermittelst folgender Definition diejenige Phase, die von FeCl<sub>3</sub> in alkoholischer Lösung geätzt wird, wird als Phase A bezeichnet, diejenige die nicht geützt wird, wird als B bezeichnet.

In Bezug auf die chemische Zusammensetzung der Phasen in Typus III hat man früher im allgemeinen angenommen (sieh van der Vernoder Kalb), dass die eine (Phase A nach oben) aus Antimon besteht vermutlich mit ein wenig As in fester Lösung, und die andere (Phase B) aus Arsen, vermutlich mit einem Gehalt von Sb in fester Lösung.

Erst im Jahre 1936 wird ein Versuch gemacht, diese Frage wirklich effektiv anzugreifen, nämlich von Holmes (10) auf röntgenographischem Wege (mit Material aus Allemont, Příbram, Atlin und Alder Island). Kein eigentlicher Bericht über die Untersuchungen scheint veröffentlicht worden zu sein; in einer kurzgefassten Mitteilung wird aber auf Grundlage von diesen angegeben, dass die beiden Phasen den Eindruck machen, konstante Zusammensetzung zu haben, und dass die eine Phase aus As besteht, frei von Sb oder mit einer zur Hervorrufung von Veränderungen in den Gitterdimensionen von As unzulänglichen Sb-Gehalt, und die andere Phase eine Ver bind ung von As und Sbist (ohne Angabe der Proportionen).

Eine quantitative Angabe betreffend die Zusammensetzung der intermediären Phase (in Material aus Allemont) gibt folgendes Jahr Ahlborg und Westgren (17). Sie finden — in Übereinstimmung mit dem was Holmes andeutet -, dass die intermediäre Phase dieselbe rhomboedrische Struktur als As und Sb besitzt und bestimmen die Gitterkonstante zu r = 4.300 Å und  $\alpha$  = 56.14°, und sie können da an der Hand von ihrer in dem Vorhergehenden referierten Untersuchung von dem künstlichen System As-Sb (sieh Abb. 2) den As-Gehalt zu etwa 50 Atom% angeben. Trzebiatowski und Bryjak (24) finden (mit Material aus Allemont mit 71.4 Atom% As) für die intermediäre Phase die Werte  $r = 4.27 \text{ Å und } a = 55.60^{\circ}$ , auch dies einem As-Gehalt in der Nähe von 50 Atom% entsprechend. In keinem von den Aufsätzen kommt irgend eine Angabe darüber vor, mit welcher von den mikroskopisch studierten Phasen diese Phase AsSb identisch sein soll; natürlich dürfte es aber diejenige sein, die früher Sb benannt wurde, d. h. obengenannte Phase A.

Dies bestätigt, dass Phase A AsSb entspricht; die Phase enthält (in diesem Falle) 50.1 Atom% As.

Die Zusammensetzung der Phase B kann vermittelst obenerwähnter Untersuchung nicht bestimmt werden; die Zusammensetzung der Lösung braucht nämlich diejenige der Phase nicht entsprechen, da auch ein Teil von der Phase A aufgelöst worden sein kann — die Analyse gibt aber selbstverständlich einen unteren Wert für den As-Gehalt der Phase. Die Phase B betreffend kann es somit nur festgestellt werden, dass der Sb-Gehalt nicht 14.1 Atom% übersteigt. Bei den erwähnten Untersuchungen von Ahlborg und Westgren (r = 4.123 Å,  $\alpha$ =54.16°) und von Trzebiatowski und Bryjak (r = 4.11 Å,  $\alpha$  = 53°) hat es sich erwiesen, dass die Phase B in Allemontit von Typus III aus ziemlich reinem Arsen besteht.

Hinsichtlich des in Varuträsk entdeckten Allemontites von T y p u s I sprach schon Quensel (16) in seiner Beschreibung die Vermutung aus, dass die eine Phase, und zwar Phase B, reines Antimon ausmacht, und berechnete auf Grund der mikroskopisch gemessenen Volumverhältnisse (in einer Probe mit 35.8 Atom% As), dass Phase A (sieh Abb. 3 in der Arbeit von Quensel) etwa 50 Atom% As enthielt, weshalb auch diese die Zusammensetzung AsSb entsprechen sollte. Die röntgenographische Untersuchung von Ahlborg und Westgren (17) bestätigte, dass die Phasen etwa die angegebenen Zusammensetzungen besitzen. Sie stellten nämlich zwei rhomboedrische Phasen fest, die eine mit r = 4.462 Å und  $a = 56.72^{\circ}$ , welche Werte in der Nähe von denjenigen für reines Sb gefundenen liegen, und die andere mit r = 4.298 Å und  $a = 55.26^{\circ}$ , in Übereinstimmung mit denen Werten, die sie früher für die intermediäre Phase in Typus III bestimmt haben. Da siedende Jodwasserstoffsüure Phase B löst, aber in grosser Ausdehnung

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Diese Bestimmungen, gleich wie sämtliche für diese Arbeit gemachten Analysen, sind durch wohlwollendes Entgegenkommen von der Firma Bolldens Gruv-Artiebolag auf ihrem Zentrallaboratorium in Stockholm von Thelma Berggren ausgeführt worden.

Phase A ungelöst zurücklässt, kann eine sichere Identifizierung der Phasen erzielt werden, wenn Allemontit von Typus I mit diesem Lösungsmittel behandelt wird. Gleichzeitig bekommt man eine direkte chemische Bestimmung der Zusammensetzung von Phase A. Eine auf diese Weise ausgeführte Untersuchung (von Material aus Varuträsk mit 36.8 Atom% As) hat das Ergebnis gegeben, dass die von Quensen vorgeschlagene Identifizierung richtig ist. In Allemontit von Typus I besteht also Phase A aus AsSb und Phase B aus Antimon (mehr oder weniger rein). Näher bestimmt hält Phase A hier 47.4 Atom% As. (Für den As-Gehalt der Phase B erhält man — ebenso wie für den Sb-Gehalt von Typus III — nur einen oberen Wert, nämlich 13.7 Atom% As).

Allemontit von T y p u s I I, der homogene Typus, ist nur in Příbram und in Varuträsk angetroffen worden. Analyse von Material aus dem erstgenannten Fundort gab 53.3 Atom% As (Trzebiatowski und Bryjak) und aus dem letzteren 48.1 Atom% As (Quensel). Bei röntgenographischen Untersuchungen wurde dieselbe rhomboedrische Struktur als in oben beschriebenen Phasen festgestellt; die Gitterkonstante sind

 Příbram nach Ahlborg und Westgren (17).
 r
 a

 3
 (53.3 Atom% As) nach Trzebiatowski und Bryjak (24)
 4.275
 55.85°

 Varuträsk (48.1 Atom% As) nach Ahlborg und Westgren (17)
 4.279
 55.88°

Allemontit von Typus II besteht also aus AsSb und ist somit im ganzen mit Phase A in Typus I und Typus III identisch.

Methoden für Identifikation von Allemontitphasen und -Typen.

Im Vorhergehenden ist gezeigt worden, dass insgesamt 3 Phasen in den Allemontiten vorkommen können, nämlich Sb-Phase (Phase B in Typus I bildend), AsSb-Phase (Phase A in sowohl Typus I als in Typus III; einzige Phase in Typus II) und As-Phase (Phase B in Typus III).

Der Unterschied in Härte zwischen den drei Phasen ist im allgemeinen deutlich (doch nicht immer). Die As-Phase ist härter als die AsSh-Phase, die ihrerseits härter als die Sh-Phase ist.

»Luftätzung» kann oft schon eine kurze Weile nach dem Polieren wahrgenommen werden und macht nicht selten einen deutlichen Unterschied zwischen den Phasen sichtbar. Die Reihenfolge ist dieselbe wie bei der Härte: die As-Phase wird am stärksten angegriffen, die Sb-Phase am wenigsten.

Bei Beurteilung der Ätzreaktionen muss berücksichtigt werden, dass die Art, auf der eine isolierte Phase bei der Ätzung auftritt, nicht

Tab. I. Einwirkung von Ätzmitteln u. a. auf heterogenem Allemontit.

	Allemontit Typus	I		m			
	Phase	AsSb (Phase A)	Sb (Phase B)	AsSb (Phase A)	As (Phase B)		
Luftätzung		gewöhnlich schnelle Luftät- zung			gewöhnlich schuelle Luftätzung		
	sung in 2 Teilen Alko- Farben, je nach der Orien- Angriff (zuweile hol und 1 Teil Wasser, tierung wechselnd licher Belag, de		kein oder unbedentender Angriff (zuweilen gran- licher Belag, der mit Alkohol abgewicht wird)	starker Angriff in bunten Farben, je nach der Orien- tierung wechselnd	kein Angriff		
Åtzmittel	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 2.5 cm <sup>3</sup> 40 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 45 cm <sup>3</sup> HCl spez. Gew. 1.10, 3 bis 4m bei 20 <sup>3</sup>	kein oder unbedeutender Angriff (zuweilen leichtes Anlaufen, das mit Alkohol abgewicht wird)	Angriff mit braun- grauer Farbe	Angriff mit hell gelbbrauner bis dunkel graubrauner Farbe, je nach der Orientierung	kein Angriff		
	HJ: gesättigte Wasserlösung, etwa 20 <sup>s</sup> bei 80°	nicht tiefgeätzt, aber mit nach der Orientierung wechselndem Anlanfen	stark tiefgeätzt	dunkles Angriff (braun bis schwarz) nebst hellen kurzen Strichen, mehr oder weniger trigonal geordnet, die Rich- tung je nach der Orientie- rang des Kristallindividuums wechselnd	kein Angriff		
	NaClO: gesättigte Wasserlösung, Sieden etwa 10 <sup>m</sup>	kein oder unbedeutender Angriff	kein oder unbedentender Angriff	nicht tiefgeätzt; kein Angriff nach der Ätzung sichtbar, wird aber nachher an der Luft gefärbt	stark tiefgeätzt		
Hä	irte	härter als B			härter als A		

übereinzustimmen braucht mit ihrem Verhalten, wenn sie einen Be standteil in einem heterogenen Aggregat bildet, infolge der elektrochemischen Prozesse, die im letztgenannten Fall stattfinden können Es muss auch bemerkt werden, dass die Schätzung des Auges vor dem Ätzangriff auf die Phase im wesentlichen in einem Vergleich mit den übrigen Phasen des Aggregates besteht. (Wenn es sich um eine direkte Tiefätzung handelt, beobachtet man den Höhenunterschied zwischen den Oberflächen.)

Ätzreaktionen für Allemontit (Typus III) werden in grosser Zahl von van der Veen (26) angegeben (die AsSb-Phase wird hierbei »Sb» genannt). Leider sind diese Angaben, wenigstens so fern ich habe finden können, grossenteils irreführend und in einigen Fällen direkt unrichtig.¹ Jedoch will ich unterstreichen, dass diese Folgerungen nur auf Untersuchungen von dem Varuträskmaterial und zwei Proben aus Allemont basieren.

Die Einwirkung von Ätzmittel auf Typus I ist nicht früher untersucht worden.

In Tab. I ist die Einwirkung einiger Ätzmittel auf heterogenem Allemontit zusammengestellt. Ich habe nur diejenigen Reagenzien aufgenommen, die nach meiner Erfahrung ein vollkommen deutliches Ergebnis leisten.

Mit Hilfe der Tabelle sieht man leicht, wie man die beiden heterogenen Phasen mittels Ätzreaktionen scheiden soll. Man fängt z. B. mit FeCl<sub>3</sub> an und identifiziert so Phase A (AsSb). Wenn dann (nach Umpolieren) diese Phase von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder HJ geätzt wird, gehört der Allemontit an Typus III; wenn dagegen Phase B angegriffen wird, gehört er an Typus I. Anstatt zwei Ätzungen zu machen, kann man sich mit der FeCl<sub>3</sub>-Ätzung begnügen und daneben auf der ungeätzten Probefläche die Härte und die auftretende Luftätzung beurteilen, falls der Unterschied genügend deutlich ist.

Typus II wird selbstverständlich dadurch von den beiden anderen Typen unterschieden, dass er homogen ist. Von homogenem Arsen unterscheidet er sich dadurch, dass er von HJ angegriffen wird; in Gegensatz zu homogenem Antimon wird er von FeCl<sub>3</sub> angegriffen.

Beschreibung der beiden heterogenen Allemontittypen in Varuträsk.

Obengenannte Kennzeichen für die Typen beruhen auf der chemischen Zusammensetzung und sollen allgemein gültig sein. Für das Varuträsk-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vergieiche z. B. die Angabe van der Veens, dass NaClO die Sb-Phase angreift, mit dem Ergebnis der auf S. 27 angegebenen Untersuchung von Allemontit mittels NaClO-Behandlung (auch in diesem Falle galt es ja Typus III).

material gilt aber, dass auch die Ausbildung der beiden heterogenen Typen verschieden ist, so dass man sie mit blossem Auge unterscheiden kann — gewöhnlich ohne Ätzung weil die Proben »luftgeätzt» sind. Typus I zeigt bei nacktem Auge oft ein Aussehen, das gewissermassen



Abb. 3. Allemontit I aus Varuträsk. Polierprobe mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> geätzt, Dunkelfeldbeleuchtung, natürliche Grösse.

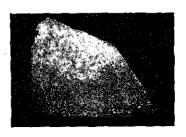


Abb. 4. Allemontit III aus Varuträsk.
Polierprobe mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> geätzt,
natürliche Grösse.



Abb, 5. Allementit I aus Varuträsk. Polierprobe mit  $H_3O_2$  geätzt, 25 × Vergrösserung. AsSb-Phase unangegriffen, Sb-Phase geschwärzt.

an »Widmanstättenstruktur» erinnert. Jedenfalls ist ein grobes Netzwerk vorhanden, makroskopisch sichtbar (Abb. 3), unter dem Mikroskop homogen, dessen Zwischenräume von einem sehr regelmässigen graphischen Verwachsen der beiden Phasen ausgefüllt ist (Abb. 5; sieh auch Quensel (16), Abb. 3); am öftesten mit jeder Phase über grossen Gebieten einheitlich orientiert. Das grobe Netzwerk besteht aus AsSb.

e t

m m es

en Il. in) ins

Astice ied

aen in

3 N-

hen iskcit, ttels

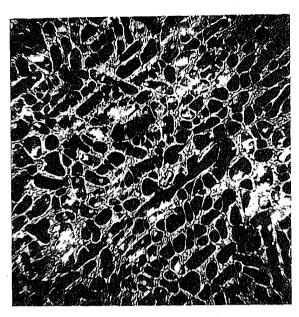


Abb. 6. Allemontit III aus Varuträsk. Polierprobe mit  $H_2O_2$  geätzt,  $25 \times Vergrösserung$ . As-Phase unangegriffen, AsSb-Phase geschwärzt.

In Typus III, wie er im Varuträsk-Material ausgebildet ist, bildet eine der Phasen ziehmlich gerundete »Körner» oder »Inseln», mit nacktem Auge siehtbar (Abb. 4). Die ausfüllende Substanz zwischen ihnen besitzt gewöhnlich eutektoidische Ausbildung. Bei mikroskopischer Untersuchung von der geätzten Oberfläche (Abb. 6, sieh auch Abb. 7) geht hervor, dass die »Inseln» nicht Kristallindividuen vertreten — zu welcher Annahme man sonst nach makroskopischer Untersuchung geneigt wäre — sondern dass sie mit einander und mit der einen Phase der eutektoidischer Bildung zusammenhängen und also mit dieser Phase identisch sind. Oft verlaufen Kristallgrenzen quer durch diese »Inseln». Ätzreaktionen zeigen, dass sie aus AsSb bestehen.

Als Zusammenfassung mag hervorgehoben werden, dass die beiden heterogenen Allemontittypen die Eigenschaft gemeinsam haben, dass die AsSb-Phase grössere zusammenhängende Gebiete bildet; in Typus I sind diese zu einem groben Netzwerk und in Typus III zu isolierten »Inseln» ausgestaltet. Diese Bildungen sind keine abgegrenzten Kristallindividuen, sondern gehen ohne irgend eine Korngrenze in die eine Phase der eutektoidischen Verwachsung der beiden Phasen über, welche Verwachsung in Typus I die Maschen des groben Netzwerkes ausfüllt und in Typus III den Zwischenraum zwischen den »Inseln» aufnimmt. Der Unterschied zwischen den Typen ist nicht immer ganz deutlich; speziell können in Typus I einzelne Partien (Primärkörnern ent-



Abb. 7. Allementit III aus Varuträsk. Polierprobe mit  $H_2O_2$  geätzt,  $100 \times Vergrösserung$ . Aderförmige As-Phase unangegriffen, AsSb-Phase je nach der Orientierung mit hell gelbbrauner Farbe (hellgrau auf dem Bilde) oder dunkelbrauner Farbe (schwarz auf dem Bilde) augegriffen. Bemerke die Zwillingslamellierung, die durch mehrere Kristallindividuen fortläuft. Quer über dem Bilde ein System von Rissen.

sprechend) vorkommen, die am meisten an Typus III erinnern. Doch geben die oben erwähnten Ätzreaktionen auch in diesem Falle deutliche Unterscheidungszeichen.

Einiges über das Aussehen der Allemontittypen in Allemont.

Allemontit in nicht gelartiger Ausbildung ist ausser aus Varutrüsk nur aus Allemont bekannt.

Der in Allemont früher entdeckte Typ, Typus III, ist von mehreren Verfassern beschrieben worden, wie schon angeführt ist. Aus publizierten Mikrophotographien geht hervor, dass er meistens eine eutektoidische — graphische — Ausbildung über die ganze Oberfläche zeigt, wobei jedoch die Lamellenbreite der verschiedenen Primärkörner ungleich sein kann. Doch kommt auch hier eine Andeutung solcher »Inseln» aus AsSb vor, die in voriger Unterabteilung beschrieben sind, dadurch dass einige der AsSb-Phase gehörenden Lamellen aussergewöhnlich grob sind. Ein Aussehen, wie in Varuträsk, so dass man bei makroskopischer

3-410060, G.F.F. 1941.

Beobachtung Kristallkörner zu sehen glaubt, scheint aber nicht vorzukommen.

Nur zwei Proben aus Allemont habe ich Gelegenheit gehabt zu untersuchen. Die eine gehört dem Mineralogischen Institut der Universität Stockholm und ist von Ahlborg und Westgren bei ihrer röntgenographischen Untersuchung benutzt worden. Ihr Aussehen stimmt mit dem eben angegebenen überein; die röntgenographische Untersuchung hat gezeigt, dass sie zu Typus III gehört. Ätzreaktionen nach Tab. I zeigen auch das dem Typus III kennzeichnende Verhalten

Bezüglich die zweite untersuchte Probe, die dem Reichsmuseum in Stockholm gehört, gaben Ätzreaktionen nach Tab. I das interessante Ergebnis, dass sie Typus I angehört. Chemische Analyse (Tab. II, Nr I) ergibt 62.2 Gew.% Sb und 36.0 Gew.% As, 45.8 Atom% As entsprechend.¹ Da dieser Allemontittypus nicht früher aus Allemont oder überhaupt ausserhalb Varuträsk bekannt ist, möge das Aussehen der Probe beschrieben werden. Die AsSb-Phase ist völlig dominierend. Die Sb-Phase kommt darin als punktförmige Einschlüsse vor, die zu einzelnen Gebieten mit geraden Begrenzungslinien gesammelt sind. Diese Begrenzungslinien fallen aber nicht mit Korngrenzen in der Hauptphase zusammen. Mit blossem Auge kann man die einzelnen Punkte nicht unterscheiden; die Gebiete treten aber durch ihren matten Glanz hervor und machen den Eindruck von Kristallindividuen mit geometrischen Umrissen. Wie aus dieser Beschreibung hervorgeht, erinnert die Ausbildung der Phasen gar nicht an den entsprechenden Typus in Varuträsk.

### Sämtliche bekannte Allemontitfundorte.

Ein paar wichtige Fundorte für Allemontit sind im Vorhergehenden erwähnt. Hier mögen jetzt sämtliche bekannte Lokalen aufgezählt werden mit Angabe von Literatur. Die Analysennummer verweisen auf Tab. II. (Es existiert auch eine Anzahl Bestimmungen von der Dichte allein; da sich aber herausgestellt hat, dass solche wenig Auskunft über die Zusammensetzung des Allemontites geben, sind sie hier nicht mitgenommen.)

In dem Umfang, wie es auf Grund von den Angaben der Literatur möglich gewesen ist, sind die Lokale nach der Ausbildung des Allemontits gruppiert: eutektoidischem Struktur oder Gelstruktur. Für nähere Beschreibung (in dem Masse wie eine solche gemacht worden ist) wird auf die angeführte Literatur verwiesen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Der As-Gehalt ist also derselbe, der in einer Probe aus homogenem Allemontit (Analyse VI) nachgewiesen ist. Weitere Bemerkungen hierzu dürften aber überflüssig sein.

Tab. II. Veröffentlichte Analysen von Allemontit.

Nr	Fundort	Referenz	Typus <sup>1</sup>	Atom*	Gewicht %								Dichte	
				As <sup>2</sup>	Ås	Sb	Ag	Au	Bi	Fe	S	unlösl.	Summe	i 1
II III	1. Allemont	dieser Aufsatz <sup>3</sup>	I a III a	48.5 72.7	86.0 62.15	62.2 37.85	0.00	0.00	0.00	1.15	0.55	0.00	99.9 100	6.882 46.203
IV V VI	2. Varuträsk	(24)	III a I a I a	71.4 35.8 36.8	25.4 22.2	73.9 62.0	0.00	0.00	0.24	0.07	0.12	-	99.78 84.2	6.384
AIII	; 3. Přibram	Quensel (16)dieser Aufsatz <sup>#</sup> Trzebiatowski u. Bryjak (24)	II a III a II b	48.1 62.5 58.8	35.0 50.55	61.5 49.35 —	0.01	0.01	0.02	0.85	0.20	2.20	99.77 92.96	_
XI X XI	4. Andreasberg 5. Washoe Co. 6. Marienberg	Madelung, sieh Hintze (9) Genth (8)	III b	89.7 94.2	84.00 90.82	16.00 9.18	_	_	=	_ _	_		100 100	5.78 —
XII	8. Atlin	MADELUNG, sich HINTZE (9) WALKER (27)8		95.0 797.8 81.0	92.03 94.96 70.08	7.97 4.29 28.68	<u>_</u>	0.05	_ _ _		0.25	_ _ _	100 99.25 97.06	5.86 6.05
XIV	10. Valtellina	Bizzari u. Campani (4) .	ШІ	94.6	89.57	8.27	<u> </u>	_	-	9 %.	.16	_	100	5.777

¹ I bezeichnet aus Sb-Phase und AsSb-Phase bestehenden heterogenen Typus, II homogenen Typus (AsSb), III heterogenen Typus aus As-Phase und AsSb-Phase. a = eutektoidische Struktur, b = Gelstruktur. — ² Von der Summe As + Sb. — ³ Analyse von Thelma Beeggren. — ⁴ 6.105 nach Neubestimmung von Kalb (12) auf Rammelsbeegs Material. — ⁵ Nach auf S. 28 angeführter Untersuchung; die Analysen sind von Thelma Beeggren ausgeführt. — ⁶ Nach vorher angeführten Untersuchungen, nämlich auf S. 27 (Ergebnis: 62.1 Atom% As) und S. 43 (Ergebnis: 62.8 Atom% As), Verunreinigungen nach S. 41; Analysen von Thelma Beeggren. — ² Zufolge des niedrigen Sb-Gehaltes kann es als zweifelbaft angesehen werden, ob diese Probe Allemontit ausmacht. — ⁶ Eine andere Probe, die von Walker zwei Monate in einem Weinfass verwahrt wurde, verwitterte dabei und konnte in 3 Bestandteile geteilt werden: a) 92.88 Atom% As, Dichte 5.80; b) SS.32 Atom% As, Dichte 5.92; c) 54.88 Atom% As, Dichte 6.34. Offenbar entspricht b ungewittertes Material, a die As-Phase und c die AsSb-Phase. — ⁶ Umfasst auch Ca, Mg, Pb, P2O5, SiO2 und Verlust.

Was betrifft die Einteilung nach Strukturbestandteilen, kommt Typus III (heterogener Typus mit As-Phase) wahrscheinlich in sämtlichen Fundorten vor. Der homogene Typus II ist aus Příbram und Varuträsk bekannt und Typus I (heterogener Typus mit Sb-Phase) aus Varuträsk und Allemont.

- a. Fundorte für Allemontit mit eutektoidischer Struktur.
- 1. Allemont, Dép. de l'Isère, Frankreich. Entdeckung und Namengebung sind auf S. 24 erwähnt. Typus I: In dieser Arbeit beschrieben (S. 34). Typus III: Von RAMMELSBERG (18—19) (übrige ältere Beschreibungen betreffend sieh Hintze (9)) und neuzeitlich von Kalb (12) beschreieben. Röntgenographische Untersuchungen von Ahlborg und Westgren (17) und von Trzebiatowski und Bryjak (24). Typus I Analyse I; Typus III, Analyse II und III.
- 2. Varuträsk, in der Nähe von Boliden, Westerbotten, Schweden. Typen I und II: Beschrieben von Quensel (16) (und in dieser Arbeit). Röntgenographische Untersuchungen von Ahlborg und Westeren (17). Typus I II: In dieser Arbeit beschrieben (s. 31).

   Typus I Analyse IV und V; Typus II Analyse VI; Typus III Analyse VII.
  - b. Fundorte für Allemontit mit Gelstruktur.
- 3. Příbram, Böhmen. Typus II: Nicht in der Literatur beschrieben (sieh nur S. 24). Von Ahlborg und Westgren (17) und von Trzebiatowski und Bryjak (24) röntgenographisch untersucht. Typus III: Betreffend Entdeckung und Beschreibungen sieh S. 24 (ausser von dort angeführten von Reuss (20) und von Babanek (1) beschrieben). Typus II Analyse VIII. (Typus III keine Analyse.)
  - 4. Andreasberg, Harz. Sieh Hintze (9). Analyse IX.
- 5. Washoe Co., California, U.S.A. Von Genth (8) beschrieben.

   Analyse X.
- 6. Marienberg, Sachsen. Sieh Rammelsberg (19). Analyse XI und XII.
  - 7. Sztanizsa, Siebenbürgen. Von Benkö (3) beschrieben.
- 8. Atlin, B. C., Canada. Von Walker (27) beschrieben. Analyse XIII.
  - 9. Münsterthal, Baden. Von van der Veen (26) beschrieben.
- c. Fundorte für Allemontit, dessen Ausbildung nicht von der Beschreibung hervorgeht.
- 10. Valtellina. Italien. Von BIZZARI und CAMPANI (4) beschrieben. Es kann angenommen werden, dass der Allemontit, der in

der Beschreibung Arsen benannt wird, Gelstruktur besitzt, aber dies geht nicht deutlich hervor. — Analyse XIV.

- 11. Salpo District, Provinz Otuzco, Peru. Sieh HINTZE (9).
- 12. Alder Island, B. C., Canada. Von Holmes (10) erwähnt.

#### Ansichten bezüglich der Nomenklatur.

Es ist schon erwähnt worden, dass der Name Alle mont it von HAIDINGER im Jahre 1845 eingeführt wurde als Bezeichnung für das in Allemont vorkommende gediegene Mineralaggregat, das As (dominierend) und Sb enthält. Bekannt war, dass das Mineral aus zwei Phasen in eutektoidischer Ausbildung besteht, d. h. nicht ein Mineral gemäss üblicher Definition dieses Begriffes ausmacht.

Als man in Příbram ein heterogenes As-Sb-Aggregat mit gleichartiger chemischer Zusammensetzung und offenbar aus denselben Phasen bestehend aber mit gelartiger Ausbildung entdeckte, wurde auch dieses als Allemontit bezeichnet. VAN DER VEEN (26) meint, dass der Name Allemontit Objekten mit eutektoidischer Ausbildung, wie in Allemont, vorbehalten werden soll; dieser Vorschlag scheint jedoch keine Nachfolge gefunden zu haben.

Einige Verfasser lehnen das Wort Allemontit ganz ab. Genth (8) benutzt die Bezeichnung »antimonial arsenie» und in dem bekannten Handbuch von Hintze (9) steht — jedoch ohne angegebene Motivierung — nur »Antimonarsen». Walker (27) schlägt die etwas unförmliche Bezeichnung »antimoniferous arsenie» vor.

Schliesslich schlägt Holmes (10) vor, dass der Name Allemontit für die As-Sb-»Verbindung», d. h. die Phase AsSb, benutzt werden soll. Hierdurch würde das Wort ein wirklicher Mineralname. Meines Erachtens dürfte es aber kaum möglich sein, den Sinn eines Namens, der sich sehon ein Jahrhundert eingebürgert hat, so radikal zu verändern.

Zusammenfassungweise kann konstatiert werden, dass ein heterogenes As-Sb-Aggregat mit dominierendem As-Gehalt, d. h. was in dieser Darstellung als Typus III bezeichnet wird, allgemein Alle montit benannt wird, gleichviel ob die Ausbildung eutektoidisch oder gelartig ist, und dass die Bezeichnung sich dabei auf das Aggregat als solches bezieht und nicht auf einen Bestandteil darin.

In der Arbeit von Quensel, Ahlborg und Westgren (16—17) über die in Varuträsk entdeckten As-Sb-Aggregate werden auch diese Allemontit benannt, sowohl das heterogene Aggregat mit dominierendem Sb-Gehalt (Typus I) als auch den homogenen Typ mit der Zusammensetzung AsSb (Typus II). Auch das homogene As-Sb-Mineral aus

Příbram wird sowohl in angeführter Arbeit als von Trzebiatowski und Bryjak (24) als Allemontit erwähnt. Obschon sie es nicht direkt aussprechen, meinen offenbar Quensel, Ahlborg und Westgren mit Allemontit jedes mineralogische Objekt, das aus As und Sb — beide in wesentlicher Menge — bestcht. (Als nicht wesentlich sei eine Menge des einen Metalles betrachtet, die in den Gitter des anderen Metalles ohne diskontinuierliche Veränderung seiner Gitterdimensionen aufgenommen wird.)

In gegenwärtiger Darstellung ist das Wort Allemontit in ebengenannter Bedeutung benutzt worden. Das Wort ist auf diese Weise streng definiert worden, ist aber (wenigstens in dem allgemeinen Falle) kein Mineralname: Allemontit von Typus I besteht aus dem Mineral Antimon und dem noch namenlosen Mineral mit der Zusammensetzung AsSb, Allemontit von Typus III aus dem Mineral Arsen und demselben Mineral AsSb. Allemontit von Typus II ist dagegen ein wirkliches Mineral, da er ganz aus AsSb besteht.

Meiner Meinung nach soll man nicht auf den Begriff Allemontit verzichten, der — auf hier angegebene Weise definiert — eine wohl abgegrenzte Serie mineralogischer Objekte darstellt, die freilich (in der Regel) keine Minerale sondern heterogene Mineralaggregate ausmachen, die aber eine mineralogische Benennung wohl verdienen zufolge ihrer karakteristischen Ausbildung (und vielleicht auch zufolge der Genesis, die die Bedingung für die fragliche Ausbildung ist).

Im Einverständnis mit Professor Quensel möchte ich vorschlagen, teils dass die drei Allemontittypen als Allemontit I, Allemontit II und Allemontit III bezeichnet werden, teils dass das Mineral AsSb (As und Sb etwa in dem Molekularverhältnis 1:1 enthaltend) Stibarsen genannt wird. Dies sei durch folgende Zusammenstellung verdeutlicht worden:

Allemontit I besteht aus den Mineralen Antimon und Stibarsen.

Allemontit II besteht aus dem Mineral Stibarsen.

Allemontit III besteht aus den Mineralen Arsen und Stibarsen.

#### III. Einwirkung von Wärmebehandlung auf Allemontit und Legierungen mit denselben Bestandteilen.

Der Einfluss der Wärmebehandlung auf Allemontit.

Aus Abschnitt I hat sich ergeben, dass die künstlichen As-Sb-Legierungen eine ununterbrochene Mischkristallreihe bilden (auch nach

langdauernder Wärmebehandlung), und aus Abschnitt II, dass in der Serie von gediegenen As-Sb-Legierungen, den Allemontiten, zwei Zweiphasengebieten vorkommen, eines auf jeder Seite der Zusammensetzung AsSb. Bei den Versuchen, die Ursachen dieser Verschiedenheit zu erklären, interessieren die betreffend den Einfluss von Wärmebehandlung auf Allemontit gemachten Beobachtungen. Röntgenographische Untersuchungen sind dabei von Ahlborg und Westgren (17) und von Trzebiatowski und Bryjak (24) gemacht worden; die Ergebnisse werden hier in Tab. III zusammengestellt.

Allemontit I (dem Zweiphasengebiet der Sb-Seite entsprechend) ist von Ahlborg und Westgren nach zweistündiger Erhitzung bei 470° röntgenographisch untersucht worden. Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die Gitterdimensionen der beiden Phasen in Richtung gegen einander verändert worden, jedoch ohne dass volle Ausgleichung erreicht worden ist. Es ist allerdings deutlich, dass die Zusammensetzung der Phasen in Allemontit I die Gleichgewichtslage bei 470° nicht entspricht.

Der homogene Allemontit II (Zusammensetzung AsSb) aus Varutrüsk und aus Příbram erfährt nach Ahlborg und Westgren bzw. Trzeblatowski und Bryjak keine erwähnenswerte Veränderung bei Wärmebehandlung. Die geringen Verschiebungen der Gitterdimensionen, die eingetragen werden, sind nach Ahlborg und Westgren darauf zurückzuführen, dass sich Einschlüsse im AsSb-Gitter lösen.

Allemontit III (dem Zweiphasengebiet der As-Seite entsprechend) aus Allemont ist von Trzebiatowski und Bryjak langdauernde Erhitzung zu 300° und 400° unterworfen worden. Die beiden Phasen sind dabei, wie aus der Tabelle hervorgeht, in eine einzige übergegangen, deren Gitterdimensionen mit denjenigen einer künstlichen Legierung mit demselben As-Gehalt übereinstimmen. Bei 71.4 Atom% As ist somit der homogene Mischkristall die bei 300° und 400° stabile Form.

Es stellt sich also heraus, dass die Phasen in heterogenem Allemontit, sowohl von Typus I als Typus III, bei Erhitzung zu 470° bzw. 300° oder darüber ihre Zusammensetzung derart verändern, dass sie sich homogenen Mischkristallen mit den Gitterdimensionen der künstlichen Legierungen nähern, bzw. in solche Mischkristallen übergehen. Wenigstens bei erhöhter Temperatur ist das Allemontitsystem bei gewöhnlichem Druck folglich nicht beständig.

An Hand dieser Untersuchungen könnte die Annahme nahe liegen, dass die Zweiphasengebiete auch bei gewöhnlicher Temperatur einer bei Atmosphärendruck nicht beständigen Gleichgewichtslage entsprechen sollten, die wegen der niedrigen Diffusionsgesehwindigkeit

Tab. III. Einwirkung von Wärmebehandlung auf Allemontit.

Nach Ahlborg und Westgren (17) (Varuträsk) und Trzebiatowski und Bryjak (24) (Přibram, Allemont).

Ī	Týpus	Fundort	As Atom%		Gitter-	Gitterdimensionen nach Wärmebehandlung						
'				Phase	dimensionen vor Wärme-	300°		400°	470°	550°		
							behandlung	2 110h	4 560 <sup>h</sup>	792ь	2h	237h*
	I Varuträsk	Varuträsk	35.8	AsSb {	$r = 4.298$ $a = 56.08^{\circ}$				$r = 4.336$ $a = 55.60^{\circ}$	-		
		, arasiasa		s <sub>b</sub>	$r = 4.462$ $\alpha = 56.72^{\circ}$				r = 4.370 . $\alpha = 55.84^{\circ}$			
	II .	Varuträsk	48.1	AsSb {	$r = 4.279$ $\alpha = 55.88^{\circ}$				r = 4.298 $\alpha = 55.26^{\circ}$			
	11	Příbram	53.8	, {	r = 4.275 $\alpha = 55.85^{\circ}$	r = 4.289 $\alpha = 55.15^{\circ}$		$\mathbf{r} = 4.289$ $\alpha = 55.17^{\circ}$		r = 4.268 $\alpha = 55.47^{\circ}$	$r = 4.282$ $\alpha = 55.57^{\circ}$	
]	m	Allemont	Allemont 71.4	$ASSD \left\{ \alpha = 55. \right.$	$r = 4.27$ $\alpha = 55.60^{\circ}$		r = 4.235	r = 4.230			-	
				As {	$r = 4.11$ $\alpha = 53^{\circ}$	<b>1</b>	$\alpha = 54.48^{\circ}$	$a=54.47^{\circ}$	:			

<sup>\*</sup> Danach Abkühlung während 230h.

konserviert worden wäre. Die Versuche, über welche jetzt berichtet werden soll, geben aber die Frage eine neue Beleuchtung.

Wärmebehandlung von As-Sb-Legierungen mit denselben Beibestandteilen als Allemontit.

Bei Vergleich zwischen den reinen künstlichen Legierungen und den Allemontiten muss berücksichtigt werden, dass volle Identität hinsichtlich die chemische Zusammensetzung nicht besteht; die Allemontite enthalten nämlich gewisse wenn auch noch so untergeordnete Beibestandteile. Es muss von Interesse sein, künstliche Legierungen mit denselben Verunreinigungen zu studieren. Eine solche kann selbstverständlich dadurch zustandegebracht werden, dass man Allemontit sorgfältig analysiert und die nachgewiesenen Stoffe mit reinem As und reinem Sb zusammenschmelzt. Bei dahingehenden Versuchen habe ich aber den kürzeren Weg eingeschlagen, dass ich natürlichen Allemontit geschmelzt habe. Da das Material zu einer Temperatur bedeutend über dem Schmelzpunkt erhitzt worden ist, entspricht die erhaltene Legierung völlig eine durch Zusammenschmelzung der Komponenten hergestellte.

Drei Legierungen sind hergestellt worden, sämtliche aus Allemontitmaterial, das zu Pulver zertrümmert und in ein Quarzgefüsschen eingeführt wurde, welches danach evakuiert und zugeschmelzt wurde. Bei der Schmelzung der Legierungen 1 und 3 war das Quarzgefüss wegen Temperaturausgleiches in Kupferpulver eingebettet und in einen eisernen Bolzen eingeschlossen.

Legierung Nr 1: Allemontit von Typus I wurde während 3 Stunden bei 750° geglüht und dann während 2 Stunden bis zu 100° abgekühlt.

Legierung Nr 2: Eine Legierung mit 55.1 Atom% As wurde dadurch erhalten, dass ein Allemontit mit 62.5 Atom% As (derselbe der für Legierung Nr 3 benutzt wurde) in einem so grossen Quartzgefäss geschmelzt wurde, dass ein Teil von dem Arsen nach dem kältesten Teil des Gefässes überdestillierte. Bei der Schmelzung wurde die Masse bis zu 890° erhitzt und befand sich 3½ Stunden oberhalb 700° (Schneiden mit der Liquiduskurve). Abkühlen von dieser Temperatur zu 100° während 5½ Stunden.

Legierung Nr 3: Allemontit von Typus III, 62.5 Atom% As enthaltend, wurde zu 890° erhitzt und befand sich in 1½ Stunden oberhalb 720° (Schneiden mit der Liquiduskurve). Abkühlen von dieser Temperatur zu 100° während 11 Stunden.

In Legierung Nr 2 sind die Verunreinigungen bestimmt worden und bestehen aus: 0.02 % Bi, 0.02 % Fe, 0.01 % Ag, 0.01 % Au. Im

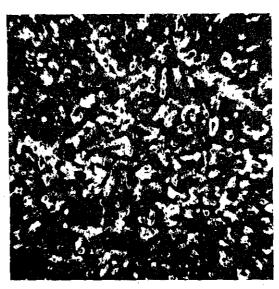


Abb. 8. Künstliche As-Sb-Legierung mit 55.1 Atom% As und den Beibestandteilen natürlicher Allemontit (Bi 0.02, Fe 0.02, Ag 0.01, Au 0.01 Gew.%), während 11 Stunden von 720° zu 100° abgekühlt. Polierprobe mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> geätzt, 25 × Vergrösserung.

übrigen zeigen einige von den in Tab. II wiedergegebenen Analysenergebnissen, welche Verunreinigungen in Allemontit nachgewiesen worden sind.

Mikroskopische Untersuchung der drei hergestellten Legierungen gibt das bemerkenswerte Ergebnis, dass sie sämtlich heterogen sind.

Kristallindividuen der beiden Phasen sind durch ziemlich deutliche Korngrenzen getrennt; der Ätzung nach zu schliessen hat aber wenigstens die As-reiche Phase in Typus III nicht konstante Zusammensetzung, sondern der As-Gehalt nimmt von der Korngrenze nach innen stetig zu. Behandlung mit NaClO bewirkt infolgedessen mehr oder weniger kegelförmige Aushöhlungen.

Wenn man nach dem bei der Ätzung entstandenen Kontrast zwischen den Phasen beurteilen darf, sollte der Unterschied in Zusammensetzung in Legierung Nr 2 (Abb. 8) am meisten ausgesprochen sein und in Nr 3 am wenigsten.<sup>2</sup>

Legierung Nr 3 (62.5 Atom% As) ist — ebenso wie oben für Allemontit III beschrieben ist (S. 27) — eine die eine Phase angreifende

<sup>2</sup> Es muss bemerkt werden, dass die in Tab. I angegebenen Ätzreaktionen für diese Legierungen nicht ohne weiteres gelten.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dass es sich hier nur um Seigerungserscheinungen handeln sollte, ist nicht nur unwahrscheinlich mit Rücksicht auf die Versuchsbedingungen, sondern dürfte wegen der Ausbildung der erhaltenen Legierungen ausgeschlossen sein.

Behandlung mit NaClO unterworfen worden, worauf As und Sb sowohl im gelösten Teil als auch im Rückstand bestimmt worden sind. Es stellt sich heraus, dass der As-Gehalt in dem gelösten Teil 66.7 Atom% und im Rückstand 62.2 Atom% ausmacht. Wie schon auseinandergesetzt ist, bildet erstgenannter Wert nur einen Mindestwert des As-Gehaltes der As-reicheren Phase. Das Ergebnis wird also erhalten, dass der As-Gehalt in der As-ärmeren Phase 62.2 Atom% ausmacht und in der As-reicheren Phase 66.7% übersteigt. Hierdurch muss wohl gezeigt worden sein, dass zwei verschiedene Phasen wirklich vorliegen, und die Phasen sind identifiziert worden.

Nach diesen Untersuchungen sind die drei Legierungen eine erneuerte Wärmebehandlung unterworfen worden, nämlich 10 Stunden bei 200°, und sind danach wiederum mikroskopisch untersucht worden. In sämtlichen Fällen sind die Phasen wesentlich deutlicher abgegrenzt worden. Ausserdem hat die Ausbildung ein graphischeres Aussehen bekommen, und erinnert hierdurch einigermassen an dasjenige der natürlichen Allemontite.

Von dem Verhalten natürlicher Allemontite bei Erhitzung, bekannt durch die in voriger Unterabteilung referierten Arbeiten, geht hervor — wenigstens bezüglich Legierung von Typus III — dass die Legierungen nach dem Passieren der Soliduslinie homogen gewesen sind. Es ergibt sich, dass Typus III bis zu 300° hinunter homogen ist, und dass Typus I bei 470° wenigstens nicht ein annäherungsweise so breites Zweiphasengebiet aufweist wie es die Phasen in homogenem Allemontit zukommen sollte.

Es dürfte demnach konstatiert werden können:

- 1) in dem System As-Sb mit denselben Beibestandteilen als in natürlichem Allemontit, bestehen bei gewöhnlicher Temperatur zwei Mischungslücken, eine auf jeder der beiden Seiten der Zusammensetzung AsSb;
- 2) die Mischungslücke der As-Seite (Allemontit III entsprechend) schliesst sich bei einer Temperatur zwischen 200° und 300°, und die Mischungslücke der Sb-Seite (Typus I entsprechend) existiert noch bei 200° aber ist bei 470° wenigstens wesentlich schmaler als was die Zusammensetzung des Allemontites entspricht.

Inbetreff der Legierung Nr 3 ist ein Versuch gemacht worden, den Zerfall der homogenen Phase röntgenographisch nachzuweisen. Die in Vakuum geschmelzte Legierung wurde in Wasser abgeschreckt und danach 16 Tage bei 200° getempert. Durch freundliches Entgegenkommen von Herrn Professor Westeren wurden Pulverphotogramme vor und nach diesem Tempern aufgenommen. Die beiden Photogramme

weisen aber sehr diffuse Linien auf und unterscheiden sich wenig von einander. Der Zerfall der homogenen Phase konnte also nicht röntgenographisch nachgewiesen werden.

#### IV. Diskussion: Das Zustandsdiagramm As-Sb.

Tatsachen zu beachten beim Aufstellen des Zustandsdiagrammes As-Sb sind in den vorhergehenden Abschnitten teils nach früheren Arbeiten wiedergeben, teils gewissermassen als Ergebnisse eigener Untersuchungen vorgelegt.

Das Schmelzdiagramm ist — qualitativ wenigstens — durch thermische Untersuchungen von Parravano und de Cesaris und von Mansuri klargelegt worden; röntgenographische Untersuchungen von Ahlbore und Westgren und von Trzebiatowski und Bryjak haben das Vorhandensein einer ununterbrochenen Mischkristallreihe bestätigt (Abschnitt I). Die in der Natur vorkommenden As-Sb-Legierungen, die Allemontite, weisen zwei Mischungslücken in der Mischkristallreihe auf, eine auf jeder Seite der Zusammensetzung AsSb (Abschnitt II). Bei höherer Temperatur geht heterogener Allemontit in homogenen Mischkristall über oder nähert sich wenigstens diesem Zustand (Abschnitt III). Langwierige Behandlung von reinen As-Sb-Legierungen bei wenig erhöhter Temperatur bewirkt keinen Zerfall der homogenen Mischkristallen (Abschnitt I); in As-Sb-Legierungen mit denselben Beibestandteilen als in reinem Allemontit scheinen dagegen Mischungslücken zu entstehen (Abschnitt III).

Hinsichtlich höherer Temperaturen — von der festgestellten Umwandlung des Allemontites in homogenen Mischkristall oder in Richtung danach — dürfte keine Erörterung der prinzipiellen Aufbau des Zustandsdiagrammes erforderlich sein. Betreffs niedriger Temperaturen ist aber eine Stellungnahme zu der Frage notwendig, warum in den As-Sb-Legierungen mit den Beibestandteilen reines Allemontites Mischungslücken zum Vorschein kommen aber nicht in den reinen As-Sb-Legierungen, und ob das Allemontitsystem oder die Mischkristallreihe dem bei Zimmertemperatur stabilen Zustand des Systems As-Sb entspricht. Nachdem durch die vorliegende Untersuchung die Alternative ausgeschlossen sein dürfte, dass die Mischungslücken (bei gewöhnlichem Druck) selbst nicht bei Gehalt von Beibestandteilen stabil sein sollten, sondern einem bei höherem Druck beständigen Zustand entsprechen sollten, bleiben folgende beide Alternativen übrig:

1) Es sollte dem binären System As-Sb an Mischungslücken fehlen, und solche sollten nur im Mehrphasensystem As-Sb + Beibestandteile existieren

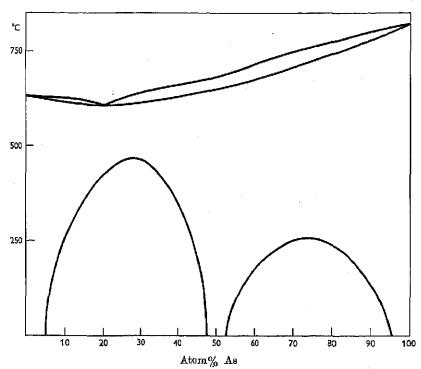


Abb. 9. Qualitatives Zustandsdiagramm des Systems As-Sb. Es ist vorausgesetzt worden, dass die in Allemontiten und künstlichen Legierungen mit denseiben Beibestandteilen konstatiorten Zweiphasengebieten im festen Zustand auch in dem reinen System As-Sb stabil sind. Ferner ist bei der As-Seite erhöhten Druck vorausgesetzt worden.

2) Die Mischungslücken sollten zum System As-Sb gehören aber in reinen Legierungen nicht ausgebildet werden können infolge der niedrigen Umwandlungsgeschwindigkeit in diesem Temperaturgebiet. Bei Gehalt von Beibestandteilen dienen diese, in Übereinstimmung mit was Ahlborg und Westgren hervorgehoben haben, als Kristallisationskeime, wodurch die Umwandlungsgeschwindigkeit verhältmässig hoch wird.

Es scheint unwahrscheinlich, dass der geringe Gehalt an Beibestandteilen (bis zu 0.06 % hinunter) Mischungslücken von betreffender Ausdehnung verursachen können sollte, wie nach Alternative 1 vorausgesetzt wird. Bei weitem wahrscheinlicher ist die in Alternative 2 vorausgesetzte Keimwirkung.

Es ist so freilich nicht bewiesen worden aber höchstens wahrscheinlich, dass zwei Mischungslücken, eine auf jeder Seite der Zusammensetzung AsSb, bei Zimmertemperatur in dem reinen System As-Sb stabil sind, und dass diese Mischungslücken unter Einfluss von als Kristallisations-

keime dienenden Beibestandteilen zu Ausbildung gelangen. Das in Abb. 9 gegebene qualitative Zustandsdiagramm des Systems As-Sb ist unter dieser Voraussetzung entworfen worden. Ferner ist bei der As-Seite erhöhten Druck vorausgesetzt worden, damit die flüssige Phase verwirklicht werden kann.

Da Ahlborg und Westgren (17) gefunden hatten, dass die intermediäre Phase in Allemontit die Zusammensetzung AsSb entspricht, suchten sie nach einer speziellen Regelmässigkeit in der Atomanordnung, die zeigen könnte, dass AsSb als eine chemische Verbindung zu betrachten wäre. Die röntgenographischen Untersuchungen gaben aber nicht dazu Anlass, die Existenz einer Verbindung AsSb anzunehmen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. P. Quensel, bin ich für die Anregung dieser Arbeit und für seinen wertvollen Beistand zum grössten Dank verpflichtet. Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. A. Westgren, der Röntgenaufnahmen verangestaltet hat, und Fräulein Thelma Berggren, Bolidens Gruvaktiebolag, die die Analysen ausgeführt hat.

#### Zusammenfassung.

Als Allemontit wird hier jedes mineralogische Objekt bezeichnet, das aus As und Sb besteht, wenn beide in wesentlichen Mengen vorkommen.

Das System As-Sb ist von Interesse u. a. weil Untersuchungen von synthetischen Legierungen die Existenz einer ununterbrochenen Mischkristallreihe gezeigt haben, in der Allemontitreihe aber zwei Mischungslücken vorkommen, eine auf jeder Seite der Zusammensetzung AsSb, warum Allemontit in 3 verschiedenen Typen vorkommt:

- I. heterogenes Aggregat von Sb-Phase und AsSb-Phase,
- II. homogene AsSb-Phase,
- III. heterogenes Aggregat von As-Phase und AsSb-Phase.

Hier wird vorgeschlagen, diese Typen Allemontit I, II, bzw. III zu benennen, und AsSb den Mineralnamen Stibarsen zu erteilen.

<sup>1</sup> In dieser Zusammenhang mag der Vollständigkeit wegen angeführt werden, dass Beijerinck (2) (im Jahre 1897) eine Untersuchung von dem elektrischen Leitungswiderstand von u. a. Allemontit (nähere Angeben über diesen fehlen) veröffentlicht hat. Er fand, dass der Widerstand in der Nähe von demjenigen von Arsen und Antimon liegt, und dass er mit steigender Temperatur zunimmt. Daraus zieht er den Schluss, dass sich Allemontit wie eine Legierung und nicht wie eine binäre Verbindung verhält.

Im gegenwertigen Aufsatz wird zusammengefasst, was von gediegenen und synthetischen As-Sb-Legierungen bereits bekannt war, woneben folgende neue Ergebnisse vorgelegt werden:

1) Das Allemontitmaterial aus Varuträsk, in welchem die Typen I und II früher angetroffen worden sind, besteht hauptsächlich aus Typus III (aus Allemont bekannt), der hier beschrieben wird.

2) Eine untersuchte Allemontitprobe aus Allemont gehört Typus I an (früher nur aus Varuträsk bekannt). Die Ausbildung weicht von derjenigen des Varuträskallemontites ab.

3) Die Phasen in heterogenem Allemontit sind mittels chemischer Analyse identifiziert worden, und Bestimmungen ihrer Zusammensetzung sind ausgeführt worden.

4) Ätzreaktionen zu Unterscheidung der Phasen und Typen von Allemontit werden angegeben.

5) In As-Sb-Legierungen mit denselben Beibestandteilen als Allemontit (durch Einschmelzung davon erhalten) gibt es, wie in natürlichem Allemontit, eine Mischungslücke auf jeder Seite der Zusammensetzung AsSb.

Auf Grundlage früherer und jetzt hinzugekommener Ergebnisse ist ein qualitatives Zustandsdiagramm des Systems As-Sb aufgestellt worden. Bei höheren Temperaturen ist eine ununterbrochene Mischkristallreihe vorhanden, deren Schmelzkurve eine Minimum besitzt. Bei Zimmertemperatur und wenig erhöhter Temperatur werden zwei Mischungslücken angegeben, eine auf jeder Seite der Zusammensetzung AsSb, die sich bei höheren Temperaturen schliessen. Es ist vorausgesetzt worden, dass die Beibestandteile in Allemontit und in Legierungen entsprechender Zusammensetzung bei der Ausbildung des heterogenen Systems als Kristallisationskeime dienen, während homogene As-Sb-Legierungen nicht in angemessener Zeit zerfallen.

#### Literatur.

Ahlborg, Westgren sich Quensel, Ahlborg, Westgren.

1) F. Baranek; Zur Charakteristik einiger auf den Pribramer Erzgängen vorkommenden Mineralien. Miner. Mitt. 1876: 75—88.

2) F. Beijerings: Über das Leitungsvermögen der Mineralien für Elektricität. Neu.

Jb. Mineralogie Geologie Palaeontologi, Beil. Bd. 11: 403-474 (1897).

3) G. Benkö: Mineralogische Mittheilungen aus dem Siebenbürgischen Erzgebirge. Orv. Term. Tud. Ertesitő 14: 163—166 (ungarisch), 183—186 (doutsch) (1889). - Nach Referat in Z. Krist. 19: 200 (1891) zitiert. Der Allemontit in Sztanizsa.

4) D. BIZZARRI, G. CAMPANI: Arsenico nativo della Valtellina. Proprietà et composizione. Gazetta Chim. Ital. 15: 349-350 (1885).

5) H. S. H. CARPENTER, S. TAMURA: The Inner Crystal Structure of some Native Metals. Trans. Inst. Min. Metrg. Lond. 37: 365-405 (1928). Die Struktur von gediegenem Antimon.

6) A. DESCAMPS: Sur la formation des arséniures métalliques. Compt Rend 86: 1065—1066 (1878).
Die Verbindung Sb<sub>2</sub>As und ihre Herstellung.

 J. E. Dorn, G. Glockier. X-ray Study of the Structure of Copper, Lead, Carlmium, and Antimony at High Temperatures. J. Phys. Chem. 41: 499-506 (1937).

8) F. A. Gentu: Contributions to Mineralogy. Am. J. Sci. 33: 191—206 (1862).

Der Allemontit in Washoe Co.

 C. Hintze: Handbuch der Mineralogie. I. Leipzig 1904. Allemontit S. 112—114.

10) R. J. Holmes: An X-ray Study of Allemontite. Am. Mineralogist 21: 202—203 (1936).

11) G. HAGG, A. G. HYBINETTE: X-ray Studies on the Systems Tin-Autimony and Tin-Arsenic. Phil. Mag. 20: 913—929 (1935).

Tin-Arsenic. Phil. Mag. 20: 913—929 (1939).

12) G. Kalb: Das System As-Sb in der Natur. Metall und Erz 23: 113—115 (1926).

- 13) Q. A. Mansuer Equilibrium Diagram of the System Antimony-Arsenic. J. Chem. Soc. 1928: 2107—2108.
- F. Mohs, F. X. M. Zhpe: Anfangsgründe der Naturgeschiehte des Mineralreichs. II. Wien 1839.

15) N. PARRAYANO, P. DE CESARIS: Die Arsen-Antimon-Legierungen. Int. Z. Metallo-

graphie 2: 70—75 (1912).

P. Quensel, K. Ahlborg, A. Westgren: Minerals of the Varutrisk Pognintite. II. Allementite. With an R-Ray Analysis of the Mineral and of other Arsente-Antimony Alloys. Geol. För. Förh. 59: 135—144 (1937). — Besteht aus:

16) I) P. QUENSEL: General Description and Chemical Data of the Varutrisk Allemon-

17) H) K. Ahlborg, A. Westgren: X-Ray Analysis of Allemontite and other Arsenic Antimony Alloys.3

18) C. F. RAMMELSBERG: Beiträge zur Mineralchemie. Ann. Phys. Chem. 62: 137—158 (1844). Der Allemontit in Allemont.

C. F. RAMMELSBURG: Mineralchomie. 2. Aufl. II. Leipzig etc. 1875.
 Allemontit S. 3.

- A. E. Reuss: Fragmente zur Entwicklungsgeschichte der Mineralien. Sitz. Ber. Math. Naturwiss. Cl. Ak. Wiss. Wien 22: 129—210 (1856). Der Allemontit in Pfibram.
- H. SOHNEIDBREÖHN, P. RAMDOHR: Lehrbuch der Erzmikroskopie. II. Berlin 1931. Allemontit, S. 30.
- J. SEKANINA: Étude métallographique des minerais de Přibram (Tchécoslovaquie). Bull. Soc. Franç. Minéralogie 60: 152—223 (1937).
- 23) W. Treeblatowski: Über die Existenz der \( \textit{\textit{P}}\)-Phase in Arsen-Antimon-System at Antwort an P. E. Wretblad. Z. Anorg. Allg. Chem. 240: 142—144 (1939).
- W. Trzebiatowski, E. Bryjak; Röntgenanalyse des Systems Arsen-Antiment.
   Anorg. Allg. Chem. 238: 255—267 (1938).
- A. Väth: Zur Kenntnis der Blei-Antimon-Arsenlegierungen. Met. Wirtsch. 17. 879—881 (1938).
- R. W. VAN DER VEEN: Mimeragraphy and Ore-Deposition. The Hague 1925.
   Allemontit S. 70—74.
- 27) T. L. Walker: \*Allementites from Atlin, B. C. Am. Mineralogist 6: 97-99 (1921).
- 28) W. H. WILLOTT, E. J. EVANS: An X-ray Investigation of the Arsenic-Tin System of Alloys. Phil. Mag. 18: 114-128 (1934).
- P. E. WRETELAD: Eine neue Deutung der angeblichen β-Phase des Systems As-Sb.
   Z. Anorg. Allg. Chem. 240: 139--141 (1939).
- V. R. von Zepharovich: Mineralogisches Lexicon für das Kaiserthum Österreich.
   J. Wien 1859.
   Der Allemontit in Příbram S. 5.

Bemerk die Fussnote auf S. 24 von gegenwärtigem Aufsatz.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Eine Verwechslung zwischen Allemontitproben aus Allemont und Pribram ist hier berichtigt worden.