

130. G. Linck: Ueber die heteromorphen (allotropen) Modificationen des Phosphors und des Arsens, sowie des Einfach-Schwefeleisens.

[Mittheilung aus dem Grossherzogl. mineralog. Museum in Jena.]

(Eingegangen am 21. März.)

I. Eutropie.

Aus den Untersuchungen Muthmann's¹⁾ Tutton's²⁾ und des Verfassers³⁾, auf die hier wegen der Einzelheiten verwiesen werden muss, ergibt sich, dass auch die krystallographischen — geometrischen und physikalischen — Eigenschaften einer Substanz in directer Abhängigkeit von ihrem Molekulargewicht stehen⁴⁾.

Dies kommt am schärfsten zum Ausdruck, wenn man die Körper — Elemente und Verbindungen — nach dem periodischen System der Elemente anordnet und dann analog krystallisirte Körper mit einander vergleicht.

Hat man solche analog krystallisirte Elemente einer Reihe oder Verbindungen, in denen ein gleichbleibender Rest je mit einem anderen Elemente einer Horizontalreihe des Mendelejeff'schen natürlichen Systems⁵⁾ verbunden ist und ordnet sie nach dem Atom- bzw. Molekulargewicht an, so bilden sie nach allen ihren Eigenschaften qualitativ und quantitativ die gleiche Reihe.

Die Constanten, d. h. die zahlenmässigen Ausdrücke für die Eigenschaften, können dabei entweder steigen oder fallen. Ein Beispiel liefert nachfolgende Tabelle.

Name	Formel	Rhombisch a : b : c	Molekulargewicht	Molekularvolumen	Specifisches Gewicht	Specifische Wärme	Schmelzpunkt	Härte auf (001). Speckstein = 1	Löslich in n Thl. H ₂ O
Aragonit . .	CaCO ₃	0.6229:1:0.7209	99.75	33.81	2.95	0.1966 —0.2018	Umwandlung in Calcit	55	99 500
Strontianit .	SrCO ₃	0.6090:1:0.7239	147.05	39.53	3.72	0.1445	226°	14.6	100 000
Witherit . .	BaCO ₃	0.5949:1:0.7413	196.95	45.59	4.32	0.1078	795°	9	400 000

¹⁾ Muthmann, Groth's Ztschr. f. Kryst. u. Min., 1894, **22**, 546.

²⁾ Tutton, Ebenda 1893, **21**, 491 und 1895, **24**, 1 und 1896, **27**, 113.

³⁾ Linck, Ebenda 1896, **26**, 280 ff. und Zeitschr. f. physik. Chemie, 1896, **19**, 193 ff.

⁴⁾ Vgl. hierzu auch die Arbeiten von Ortloff in der Zeitschr. f. physik. Chemie, 1896, **19** u. Eppler in der Ztschr. f. Kryst. u. Min. 1898, **30**, 118 ff.

⁵⁾ Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, II. Aufl. 1899, S. 36.

Dieses Gesetz, auf welches sich der Ausdruck »streng isomorph« beziehen mag, wurde vom Verfasser zuerst verallgemeinert und als »katamere Eutropie« bezeichnet¹⁾.

Während der Begriff »isomorph« verlangt: analoge chemische Zusammensetzung bei ähnlichen geometrischen und physikalischen Eigenschaften der Krystalle, verlangt der Begriff »eutropisch«: gleichen Rest verbunden mit einem wechselnden Elemente einer Verwandtschaftsreihe des periodischen Systems bei ähnlicher Krystallform und ähnlichen, aber den Atom-, bezw. Molekular-Gewichten äquivalent sich ändernden, geometrischen, physikalischen und chemischen Constanten.

II. Volumen und Gewicht der Moleküle in eutropischen Reihen.

Das Molekül der Körper einer eutropischen Reihe besitzt ein bestimmtes Volumen, dessen zahlenmässiger Werth ebenso, wie der jeder anderen Eigenschaft, eine Constante dieses Körpers in dieser Form ist, und es ist wahrscheinlich, dass diese Constante nur diesem Körper angehört. Diese Constanten, d. h. die Grössen der Volumina, müssen sich aber ebenfalls dem Gesetze der Eutropie fügen, d. h. mit steigendem Molekulargewicht grösser (oder kleiner) werden.

Wissen wir etwas über das Volumen des Moleküls? — Das wirkliche Volumen kennen wir zunächst nicht, aber seine relative Grösse wird uns gegeben durch die geometrischen Constanten des Krystalles. Wie man jenes relative Volumen KV als ein Product aus den geometrischen Constanten erhalten kann, habe ich anderwärts²⁾ gezeigt.

Die so berechneten Krystallvolumina einer eutropischen Reihe mässten auf einander beziehbar sein oder alle in demselben Verhältniss zum wirklichen Volumen der betr. Moleküle stehen, wenn die zugehörigen geometrischen Constanten alle auf eine einzige Einheit bezogen wären, und wir könnten dann einfach durch Multiplication mit dem specifischen Gewicht D der betreffenden Körper den Molekulargewichten M direct proportionale Zahlen erhalten. Wir beziehen jedoch die geometrischen Constanten der Krystalle bei jeder Substanz auf eine neue Einheit (eine Achse = 1).

Keht man aber den obigen Satz um, so kann man sagen: dividirt man die Gewichte der Moleküle einer eutropischen Reihe, welche man aus der Multiplication des relativen Krystallvolumens KV_1 mit dem specifischen Gewicht D erhält, durch die Molekulargewichte, so sind die Quotienten Q für alle Glieder der Reihe gleich, d. h.

¹⁾ κατὰ μέρος = der Reihe nach angeordnet und εἰς τὴν ὁμοίαν = regelmässige Aenderung.

²⁾ Linck, Zeitschr. f. Kryst. u. Min. [1896], 26, 280 ff.

$\frac{KV_1 \cdot D}{M} = Q$, woraus sich KV_1 für alle Glieder so berechnen lässt, dass alle auf dieselbe Einheit bezogen sind.

Diese Berechnung wurde von mir und meinen Schülern für eine möglichst grosse Anzahl von eutropischen Reihen durchgeführt, und es hat sich dabei als eine weitere, sehr wichtige Gesetzmässigkeit ergeben, dass die wirklichen Volumina KV_1 der Moleküle zu den aus dem Achsenverhältniss berechneten KV in einfachstem rationalem Verhältniss stehen¹⁾. Die Grösse des Volumens steigt innerhalb einer Reihe mit steigendem Molekulargewichte.

Tschermak²⁾ hat wohl zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass man bei den Beziehungen des spec. Gewichtes zum Atom- bzw. Molekular-Gewicht das Krystallsystem nicht unberücksichtigt lassen darf. Aber er hat die oben wiedergegebenen Gesetze nicht gefunden, weil er auf das Volumen, d. h. also auf die geometrischen Constanten, keine Rücksicht genommen und die isomorphen Reihen statt der eutropischen in Betracht gezogen hat. Geschieht das letztere, dann trifft ja der für isomorphe Reihen ad absurdum geführte Kopp'sche Satz zu: isomorphe (also eutropische) »Körper von ähnlicher Zusammensetzung bilden in Bezug auf ihre krystallographischen Dimensionen und auf ihre specifischen Volumina $\frac{M}{D}$ dieselbe Reihe«. Dies hat auch Schröder³⁾ schon vermuthet, obwohl er als Ausnahme unter Anderen die Arsenreihe nennt. Aber auch für diese Reihe ist der Satz zutreffend, wenn man nur nicht die Achse a , sondern $c=1$ setzt. Warum dies geschehen muss, geht aus der Erfahrung hervor, welche zu beweisen scheint, dass dem grösseren Molekulargewicht einer Reihe auch stets das absolut grössere Volumen des Moleküls und das grössere Atomvolumen entspricht. Schrauf⁴⁾ hat allerdings das Krystallvolumen mit zum Vergleich herangezogen, hat dadurch aber dem Kopp'schen Satze keine allgemeine Gültigkeit verschaffen können, weil er ihn nicht auf eutropische Reihen beschränkte. Schröder's⁵⁾ Untersuchungen sind in Anbetracht der besprochenen Beziehungen höchst interessant: Die Atomvolumina, sagt er, sind für manche Elemente gleich (isoster) und zwischen denen anderer Elemente sind gleiche Differenzen; für isomorphe Glieder sind sie durchaus nicht immer gleich. Den letzteren Satz muss ich als vollkommen richtig bestätigen, der zweite Satz trifft nur für reguläre eutropische Elemente zu und der erste Satz hat zunächst noch keine weitere Bedeutung. Wichtig ist auch das, was Schröder weiter sagt, nachdem er von homologen Reihen organischer Salze gesprochen hat, welche sich um n -mal C_2H_2 in ihrer Elementarzusammensetzung unterscheiden und die er als isomorph bezeichnet, ohne

¹⁾ Natürlich ist die Genauigkeit beschränkt einerseits durch die Beobachtungsfehler und andererseits durch die Anomalien der Natur selbst.

²⁾ Tschermak, Sitzungsberichte d. Wiener Ak. 1862, 45, 603.

³⁾ Schröder, H., Poggend. Ann. 107, 1859, 113 ff.

⁴⁾ Schrauf, Lehrbuch der physik. Mineralogie II, 40 ff.

dass sie gleichzeitig isoster seien — sie sind nach unserer heutigen Auffassung wohl morphotrop. Er schreibt: »ganz entsprechend sind auch, was die unorganischen Körper betrifft, die Glieder bestimmter Triaden, wie Cl, Br und J, — K, Na und Li, — Ba, Sr und Ca u. s. w. vorzugsweise isomorph, aber niemals, wenn sie isomorph sind, isoster«. Weiterhin versucht Schröder sogar den Zusammenhang zwischen Achsenverhältniss und Atomvolumen zu ergründen, findet ihn aber nicht, weil er mit seinen Betrachtungen nicht im Kreise der Triaden verbleibt.

Das oben abgeleitete Gesetz kann auch lauten: Bei eutropischen Substanzen stehen die Quotienten Q aus dem Krystallvolumen KV mal dem spec. Gewicht D durch das Molekulargewicht M ($\frac{KV \cdot D}{M} = Q$) in einfachem rationalem Verhältniss zu einander. Hieraus ergeben sich logischer Weise die zwei folgenden Sätze:

1. Bei den regulär krystallisirenden, eutropischen Körpern ist das Krystallvolumen $KV = 1$, und somit stehen die Quotienten Q aus dem specifischen Gewicht durch das Molekulargewicht $\frac{D}{M}$ oder auch deren reciproke Werthe die »Molekularvolumina« $\frac{M}{D}$ in einfachem rationalem Verhältniss zu einander.

2. Bei allen nicht regulär krystallisirenden Substanzen stehen die Molekularvolumina in einfachem rationalem Verhältniss, wenn man sie durch das zugehörige Krystallvolumen dividirt ($\frac{M}{D \cdot KV}$).

Jene rationalen Verhältnisszahlen sind nun, wie der Versuch gezeigt hat, um so grösser, je grösser der in eutropischen Verbindungen gleichbleibende Molekülrest ist, und sie sind verhältnissmässig am kleinsten bei den Elementen. Meist bilden sie arithmetische Reihen, doch kommen Abweichungen vor, deren Erklärung bis jetzt nicht gelungen ist.

III. Heteromorphe Modificationen.

Die im I. und II. Abschnitt abgeleiteten Sätze finden auch sinngemässe Anwendung auf heteromorphe (allotrope und polymorphe) Modificationen eines Stoffes.

Es ist noch eine durchaus offene Frage, was man unter dem Begriff »Polymorphismus« verstehen will. So sagt Tschermak l. c.: Dimorph (polymorph) sind nur Substanzen, welche wirklich gleiche Zusammensetzung — das soll wohl heissen, gleiche Molekular-Grösse und -Structur — haben. Da wären also die chemisch-isomeren Körper von dem Begriff »polymorph« ausgeschlossen, wie z. B. Tschermak Diamant und Graphit nicht als polymorphe Modificationen gelten lassen will. Dagegen sollen die physikalisch-isomeren Körper polymorph sein. Mir scheint, dass wir nach dem heutigen

Stande der Wissenschaft hier nicht theilen können, weil das ganze Gebiet des Polymorphismus viel zu wenig erforscht und gerade in neuerer Zeit so gut wie garnicht bearbeitet worden ist. Ich habe deshalb in meinem Grundriss der Krystallographie folgende Definition des Begriffes »Polymorphismus« gegeben: »Gleiche stöchiometrische chemische Zusammensetzung bei ungleichen geometrischen und physikalischen, z. Th. auch chemischen, Eigenschaften der Krystalle.«

Weitaus die meisten polymorphen Körper verhalten sich — das wissen wir heute schon — chemisch verschieden in ihren verschiedenen Modificationen, nur wird diese Verschiedenheit bei manchen Substanzen eben sehr gering, häufig weil vor oder bei dem Eintritte einer Reaction die eine Modification in die andere übergeht oder beide das gleiche Additions- u. s. w. -Product liefern. Warum sollen denn nicht physikalisch verschiedene Körper chemisch, ohne gleich zu sein, sehr ähnlich sein können, wie ja auch häufig chemisch sehr verschiedene Körper physikalisch sehr ähnlich sind? Das Erstere ist nur schwieriger zu erkennen, als das letztere. So will es mir scheinen, als ob es unter den polymorphen Körpern solche geben würde, deren verschiedene Modificationen in ihren chemischen Reactionen sehr ähnlich aber physikalisch sehr verschieden, andere, die physikalisch ähnlich aber in ihren chemischen Reactionen sehr verschieden, noch andere, die in Reactionen und physikalischen Eigenschaften sehr verschieden, und endlich solche geben würde, die chemisch und physikalisch wenig verschieden sind. Zwischen diesen Grenzgliedern müssten natürlich alle Uebergänge vorhanden sein.

Wie wir im II. Abschnitt gesehen haben, verhalten sich die Gewichte der Krystallmoleküle analog wie die Molekulargewichte ihrer Substanz. Da die letzteren bei heteromorphen Modificationen derselben Substanz in einfachem rationalem Verhältniss zu einander stehen, müssen auch die relativen Gewichte der Krystallmoleküle $KV.D$ heteromorpher Modificationen in einfachem rationalem Verhältniss zu einander stehen.

Daraus folgt aber weiter, dass die Molekularvolumina heteromorpher Modificationen einer Substanz in einfachem rationalem Verhältniss zu einander stehen, wenn man sie durch ihr Krystallvolumen dividirt $\left(\frac{M}{KV.D}\right)$.

IV. Anwendung der Gesetze.

Die in den vorausgehenden Abschnitten abgeleiteten Gesetze lassen sich nun verwenden:

1. Zur Entscheidung darüber, ob ein Körper einer eutropischen Reihe angehört.
2. Zur angenäherten Voraussage aller seiner Eigenschaften.
3. Zur Bestimmung des einfachsten Molekulargewichtes (M) eines Gliedes einer eutropischen Reihe.
4. Zur Feststellung des specifischen Gewichtes (D) oder des Krystallvolumens (KV) eines Gliedes einer eutropischen Reihe.

5. Zur Entscheidung, ob zwei Körper heteromorphe Modificationen desselben Stoffes sind oder nicht.

6. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes oder des Krystallvolumens einer von zwei heteromorphen Modificationen.

1. u. 2. Bei eutropischen Substanzen, die nach steigendem oder fallendem Molekulargewicht angeordnet sind, ändern sich alle Eigenschaften so, dass stets eine continuirliche Reihe bestehen bleibt, welche mit der Anordnung nach dem Molekulargewicht übereinstimmt.

3. und 4. Es müssen mindesten zwei Glieder der Reihe vollständig (d. h. geometrische Constanten (KV), spec. Gewicht (D) und einfachstes Molekulargewicht (M)) und von dem zu bestimmenden Gliede zwei jener Grössen bekannt sein. Dann erfolgt die Berechnung aus den Gleichungen

$$x \frac{KV_1 \cdot D_1}{M_1} = y \frac{KV_2 \cdot D_2}{M_2} = z \frac{KV_3 \cdot D_3}{M_3} \text{ etc.}$$

Da die Zahlen x, y, z fast stets arithmetische Reihen bilden, so ist nur die Kenntniss von zweien derselben, wie sie sich aus den Gleichungen selbst ergeben, nöthig.

5. Die Producte aus dem Krystallvolumen und dem specifischen Gewicht verhalten sich bei heteromorphen Modificationen einfach rational.

6. Es ist vollständige Kenntniss einer Modification (Krystallvolumen KV und spec. Gewicht D) und eines der beiden Werthe der anderen Modification erforderlich, dann rechnet man nach den Gleichungen:

$$KV_1 \cdot D_1 = n \cdot KV_2 \cdot D_2.$$

n ist eine einfachste rationale Zahl, deren Grösse belanglos ist, wenn man das Krystallvolumen bestimmen will, weil nach dem Grundgesetz der Krystallographie die Achsenlängen mit jeder beliebigen, rationalen Zahl multiplicirt werden können. Will man D bestimmen, so genügt ein nur ungefährender Begriff von dessen Grösse, weil n nur eine der aller-einfachsten rationalen Zahlen darstellen kann.

V. Die heteromorphen Modificationen des Phosphors und Arsens.

A. Phosphor.

Von Phosphor werden heute zwei Modificationen als bekannt angenommen.

1. Der gewöhnliche farblose Phosphor von regulärer Krystallform und dem spec. Gewicht 1.83¹⁾.

2. Der rothe Phosphor von hexagonal-rhomboëdrischer Krystallform, dessen Achsenverhältniss nicht bekannt ist, und welcher ein spec. Ge-

¹⁾ Landolt und Börnstein, physik.-chem. Tabellen, II. Aufl., 1894.

wicht von 2.34 bei $15\frac{1}{2}^{\circ}$ besitzt. Diese Modification soll nach Hittorf mit dem rhomboëdrischen As, Sb, Bi isomorph sein.

Nach Hittorf¹⁾ bildet der aus Pb oder in seiner Gegenwart krystallisirte Phosphor gelbroth durchsichtige, dünne, längliche, wie Tulpenblätter gebogene, quer gegen die Längsrichtung gestreifte Blättchen, die sich nach der Streifung leicht trennen, oder Rhomboëder von beinahe rechten Winkeln, mit dem oben angegebenen spec. Gewichte. Für den Isomorphismus mit dem rhomboëdrischen As, Sb, Bi, wird das annähernd gleiche Molekularvolumen $\frac{M}{D}$ in's Feld geführt.

Es sind demnach zwei Fragen zu lösen:

1. Welches ist das Achsenverhältniss des rhomboëdrischen Phosphors?

2. Ist der rhomboëdrische Phosphor mit den rhomboëdrischen As, Sb, Bi eutropisch (isomorph)?

1. Die erste Frage lösen wir nach Abschnitt II mit Hülfe folgender Gleichungen

$$KV_{\text{reg}} \cdot D_{\text{reg}} = n \cdot KV_{\text{rh}} \cdot D_{\text{rh}} \text{ und daraus}$$

$$\frac{KV_{\text{reg}} \cdot D_{\text{reg}}}{D_{\text{rh}}} = n \cdot KV_{\text{rh}} = n \cdot c \text{ oder was nach Abschn. II wahrscheinlicher ist } = n \cdot a^2. \text{ Es ist } KV_{\text{reg}} = 1, D_{\text{reg}} = 1.83,$$

$D_{\text{rh}} = 2.34$ und gesucht $KV_{\text{rh}} = c$ oder $= a^2$ und somit

$$c = \frac{1.83}{2.34} = 0.78204 \text{ oder}$$

$$a^2 = \frac{1.83}{2.34} = 0.78204. \text{ Daraus } a = 0.88423 \text{ und wenn man dieses gleich 1 setzt } c = 1.1308.$$

Somit ist das Achsenverhältniss des rhomboëdrischen Phosphors entweder $a:c = 1:0.78204$ oder wahrscheinlicher $= 1:1.1308$.

Der letztere Werth ist, wie schon gesagt, wahrscheinlicher, aber auch eine andere Ueberlegung ergiebt die Unmöglichkeit des ersteren Achsenverhältnisses.

Hittorf beschreibt die Krystalle als »kleine Rhomboëder von beinahe rechten Winkeln«. Aus $c = 0.78204$ berechnet sich ein sehr stumpfes Rhomboëder, aus $c = 2 \cdot 0.78204$ ein steiles Rhomboëder mit dem Polkantenwinkel $78^{\circ} 50'$, aus $c = 1.1308$, dem schon an sich wahrscheinlichen Werth, dagegen ein würfelähnliches Rhomboëder mit $93^{\circ} 8'$ Polkantenwinkel. Hieraus folgt, dass das Achsenverhältniss des rhomboëdrischen Phosphors $a:c = 1:1.1308$ ist.

2. Zur Erörterung der zweiten Frage nehmen wir nachstehende Tabelle (S. 888 u. 889) der eutropischen Reihe As, Sb, Bi zu Hülfe, indem wir, weil das Achsenverhältniss $a:c = 1:1.1308$ garnicht passt, den rhomboëdrischen Phosphor mit $a:c = 1:2 \cdot 0.78204$ einreihen.

¹⁾ Hittorf, Poggend. Ann. 126, 193.

	a : c	KV = a ²	D	KV . D	M	$\frac{M}{D}$
P	0.63936 : 1	0.40877	2.34	0.9565	30.97	13.235
As	0.7130 : 1	0.5084	5.727	2.9116	74.9	13.078
Sb	0.7555 : 1	0.5708	6.71	3.830	119.6	17.824
Bi	0.7671 : 1	0.5884	9.76	5.743	207.5	21.26

$$\frac{1}{7} Q_{As} = \frac{1}{6} Q_{Sb} = \frac{1}{5} Q_{Bi}.$$

Ein Blick auf diese Zusammenstellung belehrt uns, dass der rhomboëdrische Phosphor nicht in die Reihe passt. Das Atomvolumen, der Quotient Q, die Oxydirbarkeit, das Verhalten gegen das Licht beweisen unwiderleglich, dass der rhomboëdrische, rothe Phosphor nicht mit den metallischen, rhomboëdrischen As, Sb, Bi eutropisch und somit auch nicht isomorph ist.

Sollte eine solche metallische Modification von Phosphor existenzfähig sein, so kann man von ihr aus dem Verhältniss

$$\frac{1}{5} Q_{Bi} = \frac{1}{6} Q_{Sb} = \frac{1}{7} Q_{As} = \frac{1}{8} Q_P$$

voraussagen, dass $Q_P = 0.04440$, $KV . D = 1.375$ sein müsste und aus dem Verhältniss der Entropie würde weiter folgen, dass dieser Phosphor undurchsichtig und metallisch glänzend, leicht oxydirbar und ohne schmelzbar zu sein, leicht flüchtig wäre. Ferner müsste das spec. Gewicht (ca. 3.0) grösser als 2.34, das Atomvolumen (ca. 10) kleiner als 13.078 und die Achse c annähernd gleich 0.68 sein.

B. Arsen.

Vom Arsen werden gewöhnlich zwei krystallisirte, metallisch aussehende Modificationen aufgeführt, deren Eigenschaften aus nachstehender Zusammenstellung ¹⁾ ersichtlich sind. Ferner ist noch eine dritte, gelbe Modification verschiedentlich genannt und bestritten worden.

	Krystallsystem	D	$\frac{M}{D}$	Transformat. Temperaturen	Flüchtig bei	Oxydir a. d. L.	Durchsichtigkeit
I. Arsen- spiegel	Regulär?	4.71	15.901	358 — 360° in II	280 — 310°	sehr schwer	braunroth durch- scheinend, me- tallisch glänzend
II. Rhomb. Arsen	Rhomboëdr. a : c = 0.7130 : 1	5.727	13.078	445 — 450° in I (?)	449 — 450°	leicht	undurchsichtig metallisch glänz.

¹⁾ Vergl. auch Dammer, Anorgan. Chem. 2, 1. Arsen.

$\frac{Q}{KV \cdot D}$ M	Schmelzpunkt	Verdampf- Temp.	Oxydirbark. a. d. Luft	Durchsichtigkeit
0.030886	unschmelzbar	324°—358°	schwer	gelb-roth durchs.
0.038874	bei Normaldruck unschmelzbar	449°—450°	leicht	undurchsicht. metallisch
0.032024	440°	1500°—1700°	schwer	undurchsicht. metallisch
0.027666	268.3°	1700°	schwer	undurchsicht. metallisch

Ueber die Modification des Arsenspiegels finden sich die ersten Angaben bei Bettendorff¹⁾ im Jahre 1867. Nach ihm ist diese Modification an feuchter Luft beständiger und wird von verdünnter Salpetersäure schwieriger angegriffen, als das gewöhnliche, rhomboëdrische, weisse Arsen und sein spec. Gewicht ist 4.71 bei 14°.

Nach Retgers²⁾, bei welchem man übrigens einen guten historischen Ueberblick über die das Arsen betreffenden Forschungen findet, ist das schwarze, früher für amorph gehaltene Arsen des Arsenspiegels krystallinisch und, wie er aus beobachteten Dreiecksflächen schliesst, wahrscheinlich regulär, isomorph (eutropisch) mit dem regulären Phosphor.

Für das auf wässrigem Wege dargestellte Arsen findet Engel³⁾ das spec. Gewicht zu 4.6 und schliesst daraus, dass es identisch mit dem schwarzen, amorphen Arsen (dem Arsenspiegel) sei.

Bettendorff l. c. hatte ausserdem noch auf eine gelbe, bei der Sublimation des Arsens entstehende, sehr unbeständige Arsenmodification aufmerksam gemacht. Diese Angabe wurde von Geuther⁴⁾ ohne weiteren Zusatz übernommen, von Retgers aber abgeleugnet. Retgers hielt das aus dem Arsendampf sich bildende gelbe Pulver für eine Verbindung des Arsens mit Sauerstoff oder Wasserstoff. Er kannte offenbar die, auch mir erst nachträglich zu Gesicht gekommene Arbeit von Schuller⁵⁾ nicht, in welcher dieser Forscher die Existenz der gelben, schwefelblumenähnlichen Arsenmodification Bettendorff's bestätigt und sie als sehr leicht flüchtig bezeichnet.

Zu erwähnen ist noch, dass Geuther l. c. noch eine weitere Modification des Arsens von brauner Farbe und mit dem spec. Gewicht 3.71 bei 15° erwähnt, deren Existenz aber von Engel l. c., welcher seinerseits nur zwei Modificationen mit den spec. Gewichten 4.7 und 5.7 anerkennt, bestritten wird.

Engel l. c. stellt auch fest, dass die specifisch schwerere Modification nicht unter 360°, die specifisch leichtere dagegen schon bei ca. 280° flüchtig ist.

¹⁾ Bettendorff, Ann. d. Chem. 14, 110 ff.

²⁾ J. W. Retgers, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 26, IV., 403 ff.

³⁾ R. Engel, Compt. rend. 96, 497 und 1314 und Bull. d. l. soc. chim. 50, 194 ff. ⁴⁾ A. Geuther, Ann. d. Chem. 240, 203 ff.

⁵⁾ A. Schuller, math. und naturw. Berichte aus Ungarn 6, 94 ff.

Die Fragen, welche sich an das Arsen knüpfen, sind folgende:

1. Ist die zweite Modification (der Arsenspiegel) wirklich regulär und eutropisch mit dem regulären Phosphor?

2. Ist sie, im Falle der Verneinung der ersten Frage, hexagonal-rhomboëdrisch und eutropisch mit dem rothen Phosphor, und wie gross ist dann die Achse c oder a ?

3. Existirt noch eine dritte, reguläre Modification des Arsens, welche mit dem regulären Phosphor eutropisch ist?

Diese Fragen sind in nachstehender Weise zu beantworten:

1. Wäre das Arsen des Arsenspiegels regulär und mit dem regulären Phosphor eutropisch, dann müssten die beiden Körper in ihren Eigenschaften ähnlich sein; d. h. Arsen wäre in Schwefelkohlenstoff, Benzol etc. leichter oder schwerer löslich als Phosphor, aber immerhin löslich, ferner leicht oxydabel, leicht schmelzbar, mit heller Farbe durchsichtig, während es doch in allen Lösungsmitteln unlöslich, schwer oxydabel, undurchsichtig und nicht schmelzbar ist. Bei gelindem Erwärmen unter dem Einflusse violetter und ultravioletter Lichtstrahlen wandelt sich der weisse Phosphor in rothen um, der sich seinerseits bei stärkerem Erhitzen wieder in den gelben Phosphor umwandelt. Der gelbe Phosphor ist also bei gewöhnlicher Temperatur im Lichte nicht beständig, während der Arsenspiegel recht beständig ist. Daraus folgt nach den Gesetzen der Eutropie, dass das reguläre Antimon noch viel beständiger sein müsste als Arsen, was der Beobachtung widerspricht, weil man eine andere, als die hexagonal-rhomboëdrische, weisse, metallische Modification von Antimon nicht kennt. Das Atomvolumen müsste, wie die Erfahrung (S. 883) gelehrt hat, für Arsen grösser sein als für Phosphor, während es für Phosphor doch grösser, nämlich gleich 16.924 und für $As = 15.902$ ist.

Somit schliesse ich, dass der Arsenspiegel nicht regulär und nicht mit dem regulären Phosphor eutropisch ist. Weiter unten mitzutheilende Thatsachen werden dies bestätigen.

2. Rother Phosphor und Arsenspiegel stimmen in ihren Eigenschaften sehr überein und entsprechen den Gesetzen der Eutropie. Phosphor ist dunkel roth gefärbt und in kleinen Krystallen roth durchsichtig, der Arsenspiegel ist schwarz gefärbt, aber, wie ich beobachtet habe, in dünnen Platten auch rothbraun durchsichtig; beide sind an feuchter Luft schwer oxydabel, beide geruch- und geschmacklos, beide unlöslich in allen Lösungsmitteln, beide flüchtig, ohne zu schmelzen.

Die Eutropie des rothen Phosphors und des Arsenspiegels ist danach höchst wahrscheinlich. Auch dieses werden andere, später zu besprechende Thatsachen bestätigen.

3. Ist somit das Arsen des Arsenspiegels hexagonal-rhomboëdrisch, so lässt sich sein Achsenverhältniss berechnen.

Wir haben oben (S. 887—888) gesehen, dass $KV.D$ für den rothen Phosphor 1.83 ist, für die mit dem rhomboëdrischen, weissen Arsen eutropische Modification des Phosphors aber 1.375 sein müsste, dass also sich verhält:

$$KV_{P_{II}} \cdot D_{P_{II}} : KV_{P_{III}} \cdot D_{P_{III}} = 4:3.$$

Nach den Gesetzen der Entropie muss sich deshalb $KV.D$ des Arsenspiegels As_{II} zum $KV.D$ des rhomboëdrischen, weissen Arsens As_{III} ebenfalls verhalten wie 4:3. Daraus ergibt sich folgende Gleichung:

$$KV_{As_{II}} \cdot D_{As_{II}} : KV_{As_{III}} \cdot D_{As_{III}} = 4:3.$$

$KV_{As_{III}} \cdot D_{As_{III}}$ wurde in der Tabelle auf S. 888—889 zu 2.9116 gefunden und $D_{As_{II}}$ ist gleich 4.71; somit ist

$$KV_{As_{II}} = \frac{4 \cdot 2.9116}{3 \cdot 4.71} = 0.82425 = a^2,$$

und daraus $a = 0.9079$.

Dieser Werth für a ist nach den Gesetzen der Entropie wohl möglich, denn er ist, wie verlangt, grösser als der für a des rothen Phosphors mit 0.88423 (S. 887).

Die Eigenschaften der beiden hexagonal-rhomboëdrischen und eutropischen Modificationen P_{II} (rother Phosphor) und As_{II} (Arsenspiegel) sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

(Siehe S. 892 u. 893)

P wird beim Verdampfen in die reguläre Modification transformirt, As bei 358—360° in die III gewöhnliche As-Modification umgewandelt. P ist also mit steigender Temperatur länger bestandfähig als As und daraus folgt, dass Sb_{II} in der gleichen Modification schon bei noch niedrigerer Temperatur in Sb_{III} umgelagert werden muss, was damit übereinstimmt, dass Sb_{II} nicht bekannt ist.

3. Nachdem wir nun gesehen haben, dass zum weissen, rhomboëdrischen Arsen (As_{III}) eine eutropische Modification des Phosphors nicht bekannt und der Arsenspiegel (As_{II}) eutropisch mit dem rothen Phosphor (P_{II}) ist, bedenken wir, dass bei dem Phosphor auch eine reguläre, farblos durchsichtige, stark riechende, leicht oxydirbare, in verschiedenen Lösungsmitteln lösliche Modification (P_I) vorhanden ist, welche sich unter dem Einflusse violetter und ultravioletter Lichtstrahlen und der Wärme in die zweite, rhomboëdrische, weniger durchsichtige, roth gefärbte, geruchlose, schwer flüchtige, nicht leicht oxydirbare Modification P_{II} umlagert, die ihrerseits wieder bei erhöhter Temperatur in P_I transformirt wird. Bedenken wir ferner, dass die mit dem rothen P_{II} eutropische Modification As_{II} rothbraun durchscheinend und metallisch glänzend, nicht löslich und schwer oxydir-

Hexagonal

	a : c	KV = a ³	D	KV . D	M	$\frac{M}{D}$	$Q = \frac{VDK}{M}$
P	0.88423 : 1	0.78204	2.34	1.83	30.97	13.235	0.05909
As	0.9079 : 1	0.82425	4.71	3.8821	74.9	15.902	0.05181
						$\frac{1}{8} Q_P =$	0.007366,

bar ist und sich bei stärkerem Erwärmen in die gewöhnliche rhomboëdrische Modification As_{III} umlagert, welche ihrerseits beim Verdampfen, ohne zu schmelzen, wie Einige behaupten, in die Modification des As_{II} , wie Andere wahrscheinlich gemacht haben, in ein gelbes Pulver übergeht, so müsste, wenn das letztere zutrifft, dieses gelbe Pulver die reguläre mit P_I eutropische Modification As_I des Arsens sein. Es würden aber sodann die Gesetze der Eutropie verlangen, dass As_I mit dem regulären Phosphor P_I grosse Aehnlichkeit besässe, d. h. es müsste leicht in regulären Krystallen krystallisiren, leicht gefärbt und durchsichtig, in Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich, nicht geruchlos, leicht flüchtig, leicht oxydirbar, leicht in As_{II} umwandelbar sein, und zwar müsste sich, da As_{II} leichter in As_{III} umgewandelt wird als P_{II} in P_{III} , auch As_I leichter in As_{II} umwandeln als P_I in P_{II} , d. h. also schon bei ganz niedriger Temperatur unter dem Einflusse violetter und ultravioletter Lichtstrahlen.

Diese reguläre Modification des Arsens As_I mit den vorhin vorausgesagten Eigenschaften wurde, wie nachstehend mitgetheilt wird, gefunden und die oben mitgetheilten Gesetze erfahren somit hierdurch eine Bestätigung.

Darstellung und Eigenschaften des regulären Arsens.

Zur Darstellung des regulären Arsens wird am besten eine Röhre von schwer schmelzbarem Glas mit etwa 1 cm lichter Weite und ca. 50 cm Länge verwendet, welche am einen Ende zu einer dünnen Röhre ausgezogen und an der Stelle des Uebergangs vom weiten zum engen Theil etwas aufgeblasen wird, um hier dünnere Glaswandungen zu schaffen. Die Röhre wird derart durch einen Blechkasten, in welchem sich eine Kältemischung oder Wasser mit Eis befindet, geschoben, dass nur die aufgeblasene Stelle mit dem engen Ende und das entgegengesetzte weitere Ende hervorragen. In die aufgeblasene Erweiterung der Röhre legt man einige Stückchen metallisches Arsen und leitet nun bis zur Luftverdrängung einen trocknen Kohlensäurestrom durch die Röhre. Um die Diffusion der Luft in die Röhre zu vermeiden, verschliesst man ihr weites Ende mit einem Kork, in welchem ein Glasröhrchen mit engem Lumen steckt.

Nun verlangsamt man die Zuströmung von CO_2 und erhitzt, nachdem man den Blechkasten zum Schutze gegen das Licht zugedeckt hat, das Arsen rasch.

-rhomboëdrisch.

Schmelzbarkeit	Verdampf.-T.	Oxydirbarkeit an feuchter Luft	Durchsichtigkeit
unschmelzbar	324—358	sehr gering	roth
„	280—310	„	rothbraun durchsch.

$$\frac{1}{7} Q_{As} = 0.007401.$$

Nach wenigen Minuten schon sieht man den farblosen Dampf, zu einem gelben Pulver condensirt, sich an der Rohrwandung absetzen, das aber in der Nähe des erhitzten Theiles des Rohres sehr schnell in den Arsenspiegel und bei längerem Erhitzen in das metallische Arsen übergeht. In dem gekühlten Theile des Rohres dagegen wird das gelbe Arsen, welches einem Anflug von Schwefelblumen gleicht, länger erhalten, und wenn man nach etwa 5—10 Minuten die Operation unterbricht, so hat man im Rohre noch ein gelbes Pulver, welches aber schon theilweise in As_{11} übergegangen ist.

Beim Stehen am Licht nimmt das gelbe Arsen ein röthliches bis violettes Aussehen an, wird immer dunkler und geht schliesslich nach wenigen Minuten schon in As_{11} , den Arsenspiegel, über. Deshalb hält man die Röhre vor dem Lichte — Tageslicht ist schädlicher als Auerlicht — geschützt, kühlt die erhitzte Stelle des Rohres zuerst mit einem kalten Luftstrom, nachher mit kaltem Wasser schnell ab, verschliesst die Röhre auf beiden Seiten, nimmt sie aus dem Blechkasten und giesst, nachdem man sie abgetrocknet hat, schnell das Lösungsmittel auf das Arsen. Die Lösung wird dann filtrirt und in dunkel gefärbtem Glase aufbewahrt.

As_1 ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Benzol, in Glycerin und fetten Oelen.

Lässt man die Lösung in Schwefelkohlenstoff auf dem Objectträger verdunsten, so scheidet sich ein lichtschwefelgelbes Pulver ab, das man unter dem Mikroskop als schön ausgebildete Krystalle und Krystallskelette erkennt.

Die Krystalle riechen stark nach Knoblauch und sind prächtig ausgebildete Rhombendodekaëder, welche in den Skeletten mit der trigonalen Achse aneinander gereiht sind. Ihre Oberflächenfarbe ist schwefelgelb und mit lichtgelber Farbe sind sie durchsichtig. Das Lichtbrechungsvermögen ist gross und im polarisirten Lichte zwischen gekreuzten Nicols sind sie völlig dunkel, also sind die Krystalle isotrop und regulär.

Sobald der Schwefelkohlenstoff verdunstet ist, beginnt die Umwandlung der Krystalle in As_{11} (Arsenspiegel) und zwar vom seitlichen Rande der Krystalle aus, weil sich dort in Folge der Refractionsverhältnisse das durchgehende Licht concentrirt. Die Krystalle färben sich hierbei vom Rande aus rothbraun und werden allmählich schwarz, metallisch glänzend und undurchsichtig. Die Dauer der Umwandlung beträgt unter dem Mikroskop im gewöhnlichen Tageslichte etwa 3 Minuten, im polarisirten Lichte etwa 1.5 Minuten.

Beobachtet man ein Präparat u. d. M. im Spectrum, so zeigt sich, dass die Umwandlung der Krystalle sich im violetten und ultravioletten Theile des Spectrums am schnellsten, im gelben am langsamsten vollzieht. In der Wärme geht die Umwandlung schneller vor sich, als in der Kälte.

Bewahrt man die Lösung in Schwefelkohlenstoff in einem braunen Glase auf, dann bildet sich am Rande der Flüssigkeit offenbar durch Verdunsten und Umwandlung ein schöner Arsenspiegel, den man auch auf jedem Objectträger in der gleichen Weise erhalten kann.

Am Tageslicht scheidet sich aus der Schwefelkohlenstoff-Lösung binnen etwa 24 Stunden ein rothbrauner, flockiger Niederschlag ab, welcher As_{II} sein dürfte, denn auch der Arsenspiegel ist an dünnen Stellen rothbraun durchsichtig.

Die Lösung von As_I in Schwefelkohlenstoff lässt sich ohne Veränderung zum Kochen erhitzen und durch Abdampfen concentriren.

Jod scheidet aus der Schwefelkohlenstoff-Lösung sofort ein rothbraunes, flockiges Pulver ab. Ebenso verhält sich Brom.

Mischt man die Schwefelkohlenstoff-Lösung mit fetten Oelen und verdunstet den Schwefelkohlenstoff, so bleibt ein Theil des Arsens in dem Oel gelöst und verleiht ihm den charakteristischen Knoblauchgeruch, der aber nach kurzer Zeit unter Abscheidung eines braunen Pulvers von As_{II} verschwindet.

In Benzol ist das Arsen nur in geringer Menge löslich, auch scheidet es sich beim Gefrieren des Benzols wieder fast völlig aus. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bilden sich ebenfalls Rhombendodekaëder, wenn auch kleiner als aus Schwefelkohlenstoff.

Da die Molekulargewichtsbestimmung mittels der Gefrierpunktserniedrigung des Benzols nicht gelingen konnte, soll sie demnächst mit Hülfe der Siedepunkterhöhung der Schwefelkohlenstoff-Lösung vorgenommen werden.

Der Dampf des Arsens ist farblos, die sogenannten gelben Dämpfe¹⁾ sind fein vertheiltes reguläres Arsen: der Knoblauchgeruch gehört dem regulären Arsen an.

Das specifische Gewicht des regulären Arsens As_I lässt sich wegen der geringen Beständigkeit nicht direct bestimmen. Es lässt sich aber nach den oben angeführten Gesetzen berechnen, denn es muss sich das Gewicht des kleinsten Krystalles As_I zu dem von As_{III} verhalten, wie das von P_I zu P_{III} . KV. D von P_I verhält sich aber nach der Tabelle und dem Text auf S. 887—889 zu KV. D von P_{III} wie 3 : 4. Es gilt somit folgende Gleichung:

$$KV_I \cdot D_I : KV_{III} \cdot D_{III} = 4 : 3$$

und da KV_I , wie bei allen regulären Krystallen, gleich 1 und $KV_{III} \cdot D_{III} = 2.9116$, so ist

$$D_I = \frac{4 \cdot 2.9116}{3} = 3.882.$$

Das specifische Gewicht des regulären Arsens ist sonach 3.882.

Die wichtigsten Eigenschaften von P_I und As_I , welche eutropisch sind, habe ich in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

¹⁾ Wie der »grüne Dampf« des Antimons wahrscheinlich nichts weiter als die reguläre Modification in feiner Vertheilung ist.

Regulär.

	D	KV.D	M	$\frac{M}{D}$	$Q = \frac{KV.D}{M}$	Farbe	Geruch
P _I	1.83	1.83	30.97	16.924	0.059089	farblos	knoblauchartig
As _I	8.882	3.882	74.9	19.294	0.05183	licht schwefelgelb	ebenso

In Schwefelkohlenstoff und Benzol ist Arsen etwas weniger löslich als Phosphor.

Aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff scheiden sich beide am Lichte als braune bzw. rothe Pulver ab. Beim Verdunsten bilden sich durchsichtige Rhombendodekaëder. Beide wandeln sich unter dem Einflusse violetter und ultravioletter Lichtstrahlen in P_{II} bzw. As_{II} um und zwar Arsen viel schneller als Phosphor.

Durch die Wärme wird bei beiden die Umwandlung begünstigt.

Wir kennen somit von dem Arsen jetzt drei¹⁾ Modificationen, nämlich:

- I. eine reguläre, licht gefärbte, durchsichtige,
 - II. eine hexagonal-rhomboëdrische, durchscheinende,
 - III. eine hexagonal-rhomboëdrische, metallische, undurchsichtige,
- von denen I durch Erwärmen in II und dieses in III übergeht.

In der eutropischen Reihe P, As, Sb, Bi ist sonach:

P als P_I und P_{II},
 As als As_I, As_{II}, As_{III},
 Sb als Sb_{III}
 Bi als Bi_{III}

und
 bekannt.

Das specifische Gewicht ist für I am kleinsten, für III am höchsten, und ähnlich verhält es sich wahrscheinlich mit dem Molekulargewicht.

VI. Troilit, Magnetkies und künstliches Einfachschwefeleisen.

Die meisten Mineralogen neigen heute der Ansicht zu, dass Troilit, Magnetkies und künstliches Einfachschwefeleisen stöchiometrisch-gleiche chemische Zusammensetzung besitzen. Magnetkies und das künstliche Eisensulfür sind hexagonal, Troilit wird neuerdings vielfach als regulär angesprochen. Es würde sich demnach um Dimorphismus handeln und die Daten sind daraufhin zu prüfen.

¹⁾ Von einer Discussion des Arsenolamprits, der übrigens grosse Aehnlichkeit mit dem von Hittorf beschriebenen rhomboëdrischen Phosphor hat, muss ich zunächst absehen, weil sein Krystallsystem nicht bekannt, er auch nicht reines Arsen ist.

Die genaueste Bestimmung des specifischen Gewichtes des Troilit findet sich bei Cohen¹⁾ mit $D = 4.7379$. Dieser Troilit enthält aber 4.30 pCt. Ni und 1.50 Co, durch welche das specifische Gewicht des Troilit zweifellos erhöht wird. Aus derselben Arbeit geht aber auch klar hervor, dass es charakteristische Unterschiede im physikalischen Verhalten von Troilit und Magnetkies nicht giebt.

Für den Magnetkies aus dem Meteorstein von Juvinas bestimmte G. Rose²⁾ hexagonales Krystallsystem und Haidinger giebt für den aus Parnallee das spec. Gew. 4.52 an. Für das specifische Gewicht des terrestrischen Magnetkies³⁾ kann man den von Gutknecht³⁾ herrührenden Werth 4.62, welcher für das 36.35 pCt. S und 63.51 pCt. Fe enthaltende Vorkommen aus dem Tavetschthale bestimmt worden ist, oder aber ebensowohl den Werth 4.66 verwenden, der an einem von J. F. Mackenzie⁴⁾ untersuchten Vorkommnisse von Brewster N. Y., welches 37.89 pCt. S und 61.84 pCt. Fe neben 0.25 pCt. Ni enthält, gefunden wurde.

Für das künstliche Einfachschwefeleisen sind die Angaben schwankend. Ich entnehme den Werth 4.7 dem Lehrbuch der Chemie von Roscoe und Schorlemmer (1879).

Was die Krystallform dieser Substanzen betrifft, so ist der Magnetkies in seinen irdischen und meteorischen Vorkommnissen als zweifellos hexagonal erkannt und auch das künstliche Eisensulfür wurde von Groth⁵⁾ und Weinschenk⁶⁾ als hexagonal (= hemimorph) bestimmt.

Für die Krystallform des Troilit haben wir nur die Messungen von Brezina⁷⁾ an einem schlechten Krystall aus dem Meteoreisen von Bolson de Mapimi, und danach zeigt der Krystall bei Absonderung nach der Basis die Combination von Pyramide und Basis, und die Winkel sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit denen des Magnetkieses. Meine eigenen, bei Cohen⁸⁾ wiedergegebenen Angaben, welche auch in die »tabellarische Uebersicht der Mineralien« von Groth (1898) übergegangen sind, dass nämlich die Messung der Winkel zwischen Absonderungsflächen des Troilit für reguläre Krystallform sprächen, wurden von mir seiner Zeit in einem Briefe an meinen verehrten Lehrer Cohen in Anbetracht der überaus schlechten Beschaffenheit jener Absonderungsflächen mit aller Reserve gegeben und als wenig Vertrauen erweckend bezeichnet. Die Annahme des regulären Krystallsystems für den Troilit ist somit lediglich Hypothese.

Einer nicht ganz richtigen Deutung des Begriffes »isomorph« entspringt es, wenn Zirkel⁹⁾ Magnetkies und Troilit für isomorph erklärt, denn ent-

¹⁾ E. Cohen, Ber. der Berl. Ak. 1897, 1044.

²⁾ G. Rose, Haidinger siehe Cohen, Meteoritenkunde 1894, S. 200 u. 204.

³⁾ Gutknecht siehe Dana, System of miner., VI. Aufl., 1893, S. 73.

⁴⁾ Mackenzie siehe Dana, l. c.

⁵⁾ Groth siehe Lorenz, diese Berichte 24, 1501.

⁶⁾ Weinschenk, Ztschr. f. Kryst. 17, 1890, 499.

⁷⁾ Brezina siehe Cohen, Meteoritenkunde 1894, 190.

⁸⁾ Cohen, ebenda.

⁹⁾ Zirkel-Naumann, Elemente der Mineralogie, XIII. Aufl., 1898, 424.

weder haben beide Mineralien gleiche stöchiometrische chemische Zusammensetzung und sind krystallographisch verschieden, dann sind sie dimorph, oder sie sind chemisch und krystallographisch gleich, dann sind sie überhaupt identisch, oder endlich gleiche Bestandtheile sind nach anderen Proportionen mit einander verbunden, dann sind sie weder isomorph noch polymorph.

Wären Magnetkies und Troilit verschiedene Modificationen derselben Substanz, so müssten, nach den oben dargelegten Gesetzen, die Gewichte der Krystallmoleküle entweder gleich sein oder in einfachem rationalem Verhältniss zu einander stehen, also

$$\text{KV} \cdot D = n \cdot \text{KV} \cdot D$$

(Magn.) (Troilit).

Es ist für den hexagonalen Magnetkies $D = 4.66^1)$ und $a:c = 1:0.9528^2)$, für den regulären (?) Troilit $D = 4.7379^3)$ und demnach für Magnetkies⁴⁾ $\text{KV} \cdot D = 0.9528 \cdot 4.66 = 4.440$, für Troilit $\text{KV} \cdot D = 4.7379$, da $\text{KV} = 1$.

Es müsste also, wenn die beiden Mineralien dimorphe Modificationen desselben Stoffes wären, wie oben bemerkt

$$\text{KV} \cdot D_M = n \text{KV} \cdot D_T \text{ und somit } 4.440 = n \cdot 4.7379$$

sein. Nun wäre aber n keine einfache rationale Zahl und somit sind Troilit und Magnetkies nicht heteromorphe Modificationen desselben Stoffes.

Sind also Magnetkies und Troilit beide FeS , so liegt kein Grund und keine Möglichkeit vor, den ersteren als hexagonal, den letzteren als regulär anzusprechen. Vielmehr muss man annehmen, dass beide Mineralien mit dem künstlichen Einfach-Schwefel-eisen krystallographisch identisch sind, zumal es auch nach den Aussagen kompetenter Forscher weder chemische noch physikalische Eigenschaften giebt, die das Eine vom Anderen zu unterscheiden gestatteten. Der Unterschied in der chemischen Zusammensetzung erklärt sich ungezwungen dadurch, dass der Troilit sich bei Ueberschuss von Eisen, der Magnetkies aber bei Ueberschuss von Schwefel gebildet hat. Der Troilit kann somit leicht etwas Eisen, der Magnetkies etwas Schwefel oder Doppelsulfide gelöst enthalten, ganz abgesehen von etwaigen mechanischen Verunreinigungen. Aus demselben Umstand erklärt sich auch schon theilweise die Differenz im specifischen Gewichte, auf welches allerdings der Gehalt an $\text{Ni} + \text{Co}$ im Troilit von noch grösserem Einfluss sein dürfte.

¹⁾ Mackenzie, l. c.

²⁾ Groth, Tab. Uebers. d. Min., IV. Aufl., 1898, 19.

³⁾ Cohen, l. c.

⁴⁾ $\text{KV} = c \cdot a = 1$ weil D für die reguläre Modification grösser ist, als für die hexagonale.