

VLADIMÍR KUPČÍK*

BEITRAG ZU DER IDENTIFIKATION DER BI-SULFOSALZE MIT HILFE VON RÖNTGENDIFFRAKTIONSMETHODEN

(Abb. 1—2 im Texte)

Abstract. Die Arbeit befaßt sich mit der Problematik der Identifikation der Bi-Sulfosalze mit Hilfe der Röntgen-Diffraktionsmethoden. Es werden die spezifischen Faktoren der Anwendung dieser Methoden bei Bi-Sulfosalzen hauptsächlich der enorm hohe Absorptionsfaktor und die große Ähnlichkeit der Pulverdiffraktionsaufnahmen besprochen. Es wird gezeigt, daß in den meisten Fällen eine Pulverdiffraktionsaufnahme mit einer semiquantitativen Spektralanalyse nicht ausreichende Unterlagen zu einer Identifikation liefern. Es wird eine Methode zur Zubereitung von Proben und der Herstellung von Vergleichsaufnahmen entworfen. Die Anwendung der Einkristallmethoden erweist sich mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten bei der Auswahl der Einkristalle, sowie die Dauer der Verfahren auch nicht als gangbarer Weg der Identifikation. Als aussichtsreich wird die Emissionröntgenspektralanalyse angesehen.

Einleitung

Das vielfältige Vorkommen von Bi-Sulfosalzen in der Slowakei erfordert oft ihre Identifikation für mineralogische und geochemische Zwecke. Da es sich um Vorkommen geringer Mineralienmengen handelt, ist es fast ausgeschlossen zu einer quantitativen chemischen Analyse, welche die Bestimmung der Formel ermöglichen würde — notwendige Menge des Minerals zu beschaffen. Da bei den Bi-Sulfosalzen ein Verwachsen mit anderen Mineralen häufig und ihre Separation nur sehr bedingt möglich ist, kann auch die quantitative chemische Analyse in vielen Fällen zu keiner richtigen Identifikation des Minerals führen. Innerhalb der gebräuchlichen Laboratoriums-Möglichkeiten sind die üblichen Identifikationsvorgehen die semiquantitative Spektralanalyse und die Pulverdiffraktionsanalyse, resp. die Röntgenfluoreszenz-Spektralanalyse. Durch diese Verfahren bestimmen wir die Hauptkomponenten des Minerals und sind dann bestrebt, das Mineral mittels eines Debyeagramms in der gegebenen Gruppe ähnlicher chemischer Zusammensetzung zu identifizieren. Die quantitative Spektralanalyse ist bei den Hauptkomponenten des Minerals unzuverlässig, da sie bei Elementengehalten von mehr als 10 % einen hohen absoluten Fehler ergibt. Die Bestimmung im Auflicht, sowie die Ätzung, resp. die chemischen Reaktionen im Anschliff, ergeben eine bedeutend geringere Anzahl von Identifikationsangaben als die obengenannten Methoden. Dadurch reduzieren sich die anwendbaren Methoden eigentlich auf zwei. Es ergibt sich dabei jedoch oft, daß nicht einmal die Kombination dieser beiden Methoden zu der Bestimmung des Minerals führt. Das Ziel dieser Arbeit ist es, die kristallographischen Daten aller bekannter Arten der Bi-Sulfosalze, sowie die Tabellen der d -Werte der Pulver-Diffraktions-Diagramme zusammenzufassen und auf die Möglichkeit — bzw. Unmöglichkeit der Bestimmung der einzelnen Sulfosalze mit Hilfe der Spektral- und Diffraktionsanalyse hinzuweisen.

Kristallographische Angaben der Bi-Sulfide und Sulfosalze

Für die Systematik der Bi-Sulfosalze wurde folgendes System gewählt:

1. Bi-Sulfide resp. Sulfoselenide und Sulfotelluride,

* Ing. V. Kupčík. Lehrstuhl für Mineralogie, Naturwissenschaftliche Fakultät, Komenský Universität, Bratislava, Gottwaldovo nám 2.

2. Ag-Bi Sulfosalze,
3. Cu-Bi Sulfosalze,
4. Pb-Bi Sulfosalze,
5. Cu-Pb-Bi Sulfosalze,
6. Ag-Pb-Bi Sulfosalze.

Diese Teilung wurde aus dem Grunde gewählt, da die Hauptkomponenten durch die Spektralanalyse bestimmt werden können, so daß die weitere Identifikation innerhalb der einzelnen erwähnten Gruppen geschehen kann. Wie aus Tab. 1. ersichtlich ist, wurden die Gitterkonstanten eines Großteils dieser Minerale bestimmt. Bei fünf dieser Minerale wurde die Kristallstruktur bestimmt. Dies befähigt uns im Falle der Möglichkeit der Separation eines Einkristalls, das

Tabelle 1

| Formel | Name | Syngo- nie | Gitterpa rameter | | |
|--|-----------------|---------------|---------------------------|----------------|----------------|
| | | | a ₀ | b ₀ | c ₀ |
| Bi ₂ S ₃ | Bismuthinit | Rhomb. | 11,15 | 11,29 | 3,98 |
| Bi ₂ (Se, S) ₃ | Guanajuatit | Rhomb. | 11,57 | 11,50 | 4,05 |
| Bi ₄ + x Te ₁ — x S | Josëit A | Trig. | 15,48 | | |
| Bi ₄ + x Te ₂ — x S | Josëit B | Trig. | 13,84 | | |
| Bi ₂ Te ₂ S | Tetradymit | Trig. | 10,33 | | |
| Bi ₄ TeS ₃ | Grünlingit | | | | |
| (Bi, Sb) ₂ S ₃ | Horobetsuit | Rhomb. | 11,23 | 11,27 | 3,91 |
| AgBiS ₂ | Matildit ? | | | | |
| AgBiS ₂ | α-Schapbachit | Rhomb. | 3,945 | 4,08 | 5,70 |
| AgBiS ₂ | β-Schapbachit | Kub. | 5,65 | | |
| Ag(Sb, Bi)S ₂ | Aramayoit | Trikl. | 7,78 | 8,81 | 8,36 |
| AgBiS ₃ | Pavonit | Monokl. | 13,35 | 4,03 | 16,34 |
| CuBiS ₂ | Cuprobismutit | Monokl. | 17,65 | 3,93 | 15,24 |
| CuBiS ₂ | Emplektit | Rhomb. | 6,13 | 14,54 | 3,90 |
| Cu ₃ BiS ₃ | Wittichenit | Rhomb. | 7,68 | 10,33 | 6,70 |
| Cu ₆ Bi ₄ S ₉ | Klaprotit ? | | | | |
| Cu ₂ Bi ₄ S ₇ | Dognacskaite ? | | | | |
| PbBi ₄ S ₇ | Bontschevit | Rhomb. | nur a:b:c 0,9004:1:0,3249 | | |
| Pb ₅ Bi ₅ S ₁₁ | Canizzarit | Monokl. | 4,13 | 4,10 | 15,5 |
| Pb ₂ Bi ₂ S ₃ | Cosalit | Rhomb. | 19,09 | 23,86 | 4,06 |
| PbBi ₂ S ₁ | Galenobismuthit | Rhomb. | 11,75 | 14,50 | 4,084 |
| Pb ₃ (Bi, Sb) ₂ S ₆ | Kobelit | Rhomb. | 22,60 | 34,08 | 4,02 |
| Pb ₃ Bi ₂ S ₆ | Lillianit | Rhomb. | 15,84 | 19,02 | 4,10 |
| PbBi ₆ S ₁₀ | Ustarasit | | | | |
| Pb ₄ Bi ₂ S ₇ | Gongarit ? | | | | |
| Pb ₆ Bi ₂ S ₉ | Beegerit | Kub. ? | | | |
| Pb ₅ Bi ₆ S ₁₁ | Bursait | Monokl. | | | |
| PbBi ₂ SSe ₂ | Platynit | Trig. | ? | | |
| PbCuBiS ₃ | Aikinit | Rhomb. | 11,32 | 11,66 | 4,01 |
| CuPbBi ₃ S ₆ | Lindströmit | Rhomb. | nur a:b | 0,9753 : 1 | |
| CuPbBi ₃ S ₉ | Gladit | Rhomb. | nur a:b | 0,9833 : 1 | |
| CuPb ₃ Bi ₁₀ S ₁₉ | Rezbanyit | Rhomb. ? | | | |
| Cu ₂ Pb ₂ Bi ₁ S ₉ | Hammarit | Rhomb. | nur a:b | 0,9719 : 1 | |
| (Cu, Ag)PbBi ₂ S ₄ | Benjaminite | Monokl. | 13,34 | 4,06 | 20,25 |
| (Ag, Cu) ₂ PbBi ₄ S ₈ | Alaskait ? | | | | |
| Ag ₁ PbBi ₄ S ₉ | Schirmerit | Rhomb. | | | |

Mineral durch die Einkristallmethode (Weissenberg- oder Präzessionsmethode) zu identifizieren. In vielen Fällen ist dies möglich, da es sich um nadelförmige resp. filzartige Minerale handelt. In diesen Fällen ist die Auswahl und Orientierung verhältnismäßig leicht. Im Falle schuppiger oder feinkörniger Aggregate ist die Auswahl eines Einkristalls jedoch praktisch unmöglich. Hierzu fügt sich noch der Umstand, daß die Einkristallmethoden wegen des großen Zeitaufwandes in der Mineralogie noch bei weiten nicht gebräuchlich sind. Es muß dabei damit gerechnet werden, daß die Ermittlung der Gitterkonstanten oft zu der Bestimmung eines neuen Minerals führt, da die Kombinationsmöglichkeiten der chemischen Zusammensetzung der Bi-Sulfosalze unabsehbar ist. Eine solche Bestimmung ist jedoch ohne die quantitative chemische Analyse wertlos.

| β | γ | Z | Raumgruppe | Autor | Zitiert nach | Struktur Autor |
|-----------------------------|----------|---|---|--------------------------|--------------|--|
| 90°00' 94°30' 100°30' | 103°54' | 4 | Pbnm | Hoffmann | Str. S. 104 | Veselá (1962) |
| | | 4 | Pbnm | Earley | Str. S. 104 | |
| | | 3 | R3m | Peacock | Min. S. 569 | |
| | | 3 | R3m | Peacock | Min. S. 571 | |
| | | 1 | R3(m) | Harker | Str. S. 90 | |
| | | | | Hayase, Kitano | Min. S. 257 | Kupčik (1964) |
| | | 4 | | Ramdohr | Str. S. 101 | |
| | | 2 | | Ramdohr | Str. S. 101 | |
| | | 6 | 1 | Berman-Wolfe | Str. S. 101 | |
| | | 2 | | Nuffield | Str. S. 105 | |
| | | 6 | C2/m | Nuffield | Str. S. 104 | |
| | | 4 | Pnam | Hoffmann | Str. S. 104 | |
| | | | P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ | Nuffield | Str. S. 104 | |
| | | | | Kostov | Min. S. 447 | |
| | | 8 | P2/m | | Str. S. 111 | |
| | | 4 | Pbnm | Berry | Str. S. 111 | |
| | | 4 | Pnam | Berry | Str. S. 111 | |
| | | | Pnmn | Nuffield | Str. S. 111 | |
| | | 4 | Pbnm ? | Kupčik, Matherny, Varček | (1961) | Weitz, Hellner (1960) Wickmann (1951) |
| 99°00' | | | | Shakarova | Min. S. 263 | |
| | | | | | Min. S. 523 | |
| | | | | | Min. S. 525 | |
| | | | | | Min. S. 558 | |
| | | 4 | Pbnm | Wijkerslooth | Str. S. 106 | Wickmann (1953/54) |
| | | | | Flink | Str. S. 106 | |
| | | | | Wickmann | Str. S. 107 | |
| | | | | Paděra | Str. S. 107 | |
| | | | | | Str. S. 106 | |
| | | | | Nuffield | Str. S. 108 | |
| | | | | | Min. S. 378 | |
| | | | | | Str. S. 108 | |
| 104°00' | | | | | | |

Pulver-Diffraktionsaufnahmen der Bi-Sulfosalze

A. Allgemeine Bemerkungen

Die gebräuchlichste Methode der Identifikation von Bi-Sulfosalzen ist die Debye—Scherer-Methode. Die Anwendung dieser Methode zur Untersuchung der Bi-Sulfosalze geschieht jedoch rein mechanisch, ohne dabei die speziellen, die Bestimmung beeinflussenden Faktoren zu berücksichtigen. Am wichtigsten ist die Tatsache, daß eine theoretische Pulveraufnahme eines beliebigen Sulfosalzes eine beträchtliche Zahl von Interferenzlinien enthält (z. B.: enthält die, mit einer Cu-Strahlung hergestellte Aufnahme von Bi_2S_3 theoretisch über 400 Interferenzlinien). Auf dem Debyeogramm kommen natürlich nicht alle diese Interferenzlinien zum Vorschein. Wie aus Tab. 2. (Abb. 1), in welcher die theoretisch errechneten d -Werte und die ihnen zuständigen, aus der bekannten Struktur — Veselá (1962) — nach der Formel

$$I_{hkl} \sim A \cdot p \cdot Lp \cdot e \exp. - (B \sin^2 \theta \cdot \lambda^{-2}) F^2_{hkl}$$

wo I_{hkl} — Intensität der Reflexion hkl

A — Absorptionsfaktor (im allgemeinen von θ , λ und Probenradius abhängig)

Lp — Lorenz — Polarisationsfaktor (abhängig von θ)

B — Temperaturfaktor

p — Flächenhäufigkeitszahl (bei $h00$, $0k0$, $00l$ = 2, bei $hk0$, $h0l$, $0kl$ = 4, bei hkl = 8)

F — Strukturfaktor

errechneten Intensitäten (der Einfachheit halber nur bis zu einem Wert von $d = 2 \text{ \AA}$) angegeben sind, ersichtlich ist, kommt es zu häufiger Koinzidenz der Interferenzlinien. Aus dem Vergleich mit einer experimentellen Aufnahme ersehen wir, daß nur die intensivsten Interferenzlinien erkennbar sind und über 50 % der Interferenzlinien mit dem Hintergrund verschwimmt. Es kann also gesagt werden, daß der „Habitus“ des Debyeogrammes nicht durch das Gitter (die Ausmaße der Elementarzelle) gegeben ist, sondern vor allem von der Intensität der einzelnen Interferenzen abhängig ist. Das ist natürlich eine Funktion der Verteilung der Atome in der Elementarzelle. Auf dem Debyeogramm erscheinen vor allem jene Interferenzlinien, welche dicht besetzten Gitterebenen entsprechen. Es sind dies vor allem diejenigen, welche einem d -Wert von cca 3,5 Å, 3,1 Å, 2,5 Å, 2,25 Å und 1,95 Å entsprechen. Es ist dabei natürlich nicht entscheidend, um was für hkl es sich handelt. Da die Struktur der Mehrheit der Bi-Sulfosalze von einem gleichen Grundmotiv von unendlichen $(\text{Bi}_2\text{S}_6)_\infty$ -Ketten gebildet wird, sind die erwähnten Gitterebenen in fast allen Bi-Sulfosalzen dicht besetzt und liefern intensive Diffraktionen. Die Tatsache, daß der „Habitus“ des Debyeogramms nicht von den Ausmaßen der Elementarzelle abhängig ist, kann durch den Vergleich von Bismutit und Aikinit gezeigt werden. Die Dimensionen der Elementarzellen sind bei beiden ungefähr gleich, beide sind isostrukturell und sind praktisch nur in der Besetzung der tetraedrischen Raummitten durch das Cu-Ion (mit der Substitution eines Bi-Atoms für Pb) verschieden. Dennoch ist die Verschiedenheit ihrer Debyeogramme markant. (Siehe den Vergleich in Tab. 4 und 8.) Demgegenüber sind die Debyeogramme von Sulfosalzen, deren Gitter grundverschieden sind, einander sehr ähnlich. Es sind z. B.: Bismutit und Usta-

Tabelle 2

| $h\ k\ l$ | $d_{\text{theor.}}$ | $l \cdot 10^{-3}$ | d' | $l' \cdot 10^{-3}$ | I_H | $d_{\text{tab.}}$ | $l_{\text{tab.}}(H)$ |
|-----------|---------------------|-------------------|-------|--------------------|-------|-------------------|----------------------|
| 1 1 0 | 7,915 | 1,86 | 7,915 | 1,86 | 0,03 | | |
| 0 2 0 | 5,639 | 29,31 | | | | | |
| 2 0 0 | 5,558 | 10,55 | 5,618 | 39,86 | 0,68 | 5,55 | 1 |
| 1 2 0 | 5,029 | 38,09 | | | | | |
| 2 1 0 | 4,980 | 10,87 | 5,017 | 48,96 | 0,84 | 4,95 | 1 |
| 2 2 0 | 3,957 | 102,98 | 3,957 | 102,98 | 1,77 | 3,92 | 2 |
| 1 0 1 | 3,739 | 60,07 | 3,739 | 60,07 | 1,03 | | |
| 1 3 0 | 3,561 | 211,82 | | | | | |
| 1 1 1 | 3,549 | 119,52 | 3,543 | 522,94 | 9,00 | 3,50 | 9 |
| 3 1 0 | 3,520 | 191,60 | | | | | |
| 0 2 1 | 3,253 | 58,50 | 3,253 | 58,50 | 1,01 | 3,22 | 1 |
| 1 2 1 | 3,116 | 118,95 | | | | | |
| 2 3 0 | 3,115 | 29,72 | | | | | |
| 2 1 1 | 3,106 | 278,86 | 3,108 | 463,36 | 7,97 | 3,08 | 6 |
| 3 2 0 | 3,096 | 32,28 | | | | | |
| 0 4 0 | 2,821 | 5,23 | 2,821 | 5,23 | 0,09 | | |
| 2 2 1 | 2,791 | 271,10 | 2,789 | 310,70 | 5,35 | 2,79 | 4 |
| 4 0 0 | 2,779 | 39,60 | | | | | |
| 1 4 0 | 2,750 | 0 | | | | | |
| 3 0 1 | 2,717 | 114,40 | 2,717 | 114,40 | 1,97 | 2,69 | 1 |
| 4 1 0 | 2,697 | 21,66 | 2,697 | 21,66 | 0,37 | | |
| 1 3 1 | 2,650 | 3,06 | | | | | |
| 3 3 0 | 2,639 | 3,79 | 2,634 | 101,56 | 1,75 | 2,61 | 1 |
| 3 1 1 | 2,633 | 94,71 | | | | | |
| 2 4 0 | 2,543 | 16,02 | 2,543 | 16,02 | 0,28 | | |
| 4 2 0 | 2,492 | 50,94 | 2,492 | 50,94 | 0,88 | 2,495 | 3 |
| 2 3 1 | 2,450 | 62,76 | | | | | |
| 3 2 1 | 2,441 | 1,44 | 2,450 | 64,20 | 1,10 | 2,425 | 1 |
| 4 3 0 | 2,335 | 14,41 | 2,335 | 14,41 | 0,25 | | |
| 0 4 1 | 2,299 | 119,91 | 2,299 | 119,91 | 1,93 | 2,28 | 1 |
| 1 4 1 | 2,261 | 178,38 | 2,261 | 178,38 | 3,07 | | |
| 3 4 0 | 2,243 | 21,77 | | | | | |
| 4 1 1 | 2,231 | 61,15 | 2,234 | 82,92 | 1,43 | 2,23 | 3 |
| 1 5 0 | 2,210 | 0,34 | 2,210 | 0,34 | 0,01 | | |
| 3 3 1 | 2,198 | 10,52 | 2,198 | 10,52 | 0,18 | | |
| 5 1 0 | 2,181 | 16,46 | 2,181 | 16,46 | 0,28 | | |
| 2 4 1 | 2,141 | 39,83 | 2,141 | 39,83 | 0,69 | | |
| 4 2 1 | 2,110 | 82,71 | 2,110 | 82,71 | 1,42 | 2,11 | 1 |
| 2 5 0 | 2,089 | 50,82 | 2,089 | 50,82 | 0,87 | | |
| 5 2 0 | 2,067 | 49,07 | 2,067 | 49,07 | 0,84 | | |

$B = 1,5$, $\mu R = 15$.

d' , l' — nach Berechnung der Koinzidenz.

I_H — nach Harcourt.

rasit resp. Bontschevit. Dies veranlaßte einige Autoren einige Minerale für unglaublich zu erklären. Berry (1940) z. B. identifizierte das Mineral Lillianit als ein Gemisch von Galenit und Galenobismutit; es zeigte sich jedoch, daß es ein selbständiges Mineral ist (Kupčík, Matherny, Varček 1961). Diese Tatsache können wir am Hand folgender Umstände erklären: in der Struktur der Bi-Sulfosalze (am markantesten ist diese Erscheinung bei Pb-Bi-Sulfosalzen) bleiben „Inselchen“ erhalten, welche den Strukturen der elementaren Sulfide

entsprechen. Diese verursachen in dem Debyeogramm das Erscheinen von — beiden ursprünglichen Strukturen entsprechenden — Interferenzlinien. Der Grund hierfür ist der bereits oben erwähnte Faktor der Möglichkeit einer großen Anzahl von Interferenzlinien, von denen nur die, welche dicht besetzten Gitterebenen entsprechen, d. h. die auch in den ursprünglichen Strukturen dicht besetzt gewesen, intensiv diffraktieren. So äußert sich uns das Debyeogramm als „Gemisch“ der Debyeogramme der ursprünglichen Sulfide, obwohl es sich auch um ein völlig anderes Gitter handelt. So erscheinen z. B. im Galenobismutit alle Galenitlinien genau so, wie die Interferenzlinien des Bismutits.

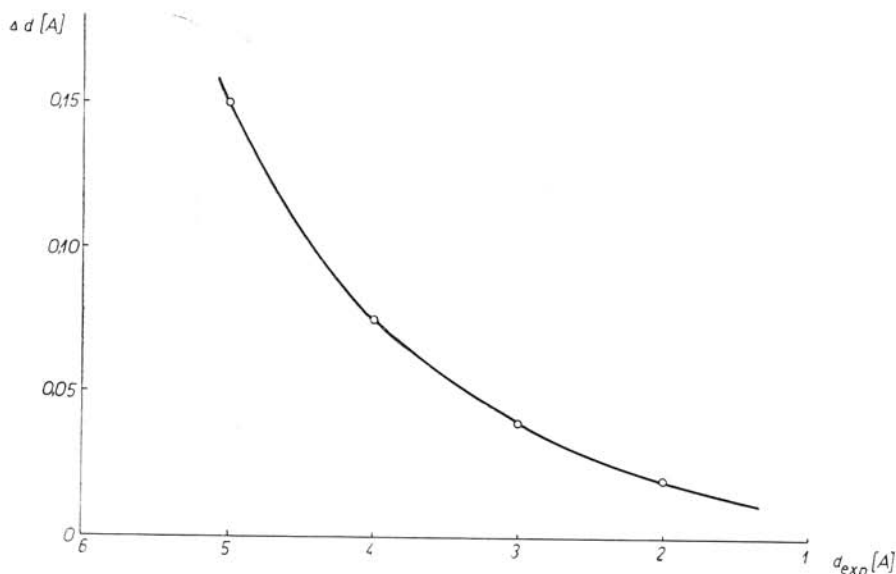


Abb. 1. Abhängigkeit der d -Korrektur von dem experimentellen d -Wert.

Der zweite wichtige Umstand ist der Absorptionsfaktor, welcher bei den Bi-Sulfosalzen bei Verwendung der Cu-, Co- und Fe-Strahlungen enorm hoch ist. Die Mo-Strahlung ist wegen der großen Ausmaße der Elementarzelle unbrauchbar. Der Einfluß des Absorptionsfaktors macht sich auf zweierlei Art bemerkbar:

a) Als Verschiebung der Interferenzlinien zu höheren Diffraktionswinkeln und die dadurch verursachte Verkleinerung der d -Werte (siehe Abb. 2). Diese Verschiebung ist nicht gut definierbar und auch mittels eines Kalibrationsstoffes nicht festzustellen (die verwendeten Kalibrationsstoffe NaCl resp. Al besitzen einen erheblich niedriger Absorptionsfaktor). Die Verschiebung ist dabei nicht einmal bei demselben Mineral konstant, sondern hängt vor allem von der Zubereitung des Präparates ab.

b) Als Beeinflussung der Intensität der Interferenzlinien durch den Absorptionsfaktor, vor allem bei niedrigen Diffraktionswinkeln. In Tab. 3 befindet sich ein Vergleich der, durch den Absorptionsfaktor beeinflussten relativen Abschwächung der Interferenzlinien, bezogen auf $\theta = 25^\circ$ für verschiedene effektive

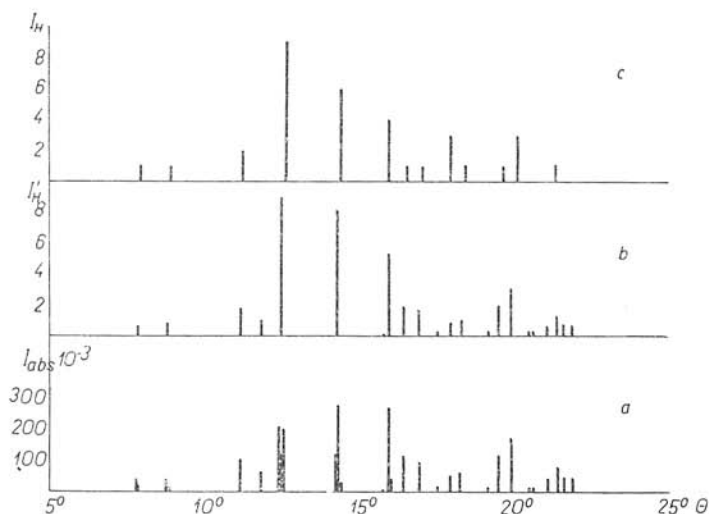


Abb. 2. Schema der theoretischen Pulverdiffraktionsaufnahme im Vergleich zu einer experimentellen Aufnahme: a — Theoretisch; b — Theoretisch nach Berechnung der Koinzidenz; c — Experimentell.

Tabelle 3

| Diffraktionswinkel | | 0° | 5° | 10° | 15° | 20° | 25° |
|-----------------------|--------------|------|------|------|------|------|-----|
| Abschwächung auf % | $R_1 = 0,1$ | 3,0 | 8,7 | 22,2 | 42,8 | 68,5 | 100 |
| | $R_2 = 0,05$ | 10,4 | 15,0 | 29,0 | 48,5 | 72,0 | 100 |

Durchmesser der walzenförmigen Präparate. Der Absorptionsfaktor wurde nach folgender Formel errechnet:

$$A = \mu R,$$

$$\mu = \frac{n}{V} \sum \mu_{\alpha}$$

wo A — Absorptionsfaktor,

μ — linearer Absorptionskoeffizient,

R — Durchmesser der Valzenproben

n — Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle,

V — Elementarzellenvolumen,

μ_{α} — linearer Absorptionskoeffizient für die einzelnen Elemente und bestimmte Strahlung.

In diesem Falle Bi_2S_3 , für $\text{Cu } K\alpha$ — Strahlung,

$$\sum \mu_{\alpha} = 86680 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^{-1},$$

$$V = 498 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3, n = 4,$$

$$\mu_{\text{S}} = 482 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^{-1},$$

$$\mu_{\text{Bi}} = 1510 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^{-1},$$

$$\begin{aligned} R_1 &= 0,05 \text{ mm,} \\ A_1 &= 7,5, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R_2 &= 0,1 \text{ mm,} \\ A_2 &= 15. \end{aligned}$$

Es ist eine beträchtliche Abschwächung der Interferenzlinien bei kleinen Winkeln ersichtlich, wodurch ein Vergleich der Linienintensitäten mit dem entsprechenden tabellarisierten Debyeogramm unmöglich wird.

Außerdem zeigt es sich, daß die Bewertung der Intensitäten in einer 10-stufigen Tabelle die logarithmische Abhängigkeit der Schwärzung von der Intensität nicht berücksichtigt. Dem Stand der Tatsachen kommt die Bewertung nach Harcourt (1924) am nächsten. Bei der Zählrohrgoniometertechnik liegen diese Beziehungen zwar anders, daher muß auf diesen Umstand, dabei den veränderten Winkelfaktor nicht berücksichtigend, hingewiesen werden.

Die Situation ist in Wirklichkeit jedoch viel komplizierter, da die Präparate meistens durch Ankleben an ein Glasstäbchen zubereitet werden. In diesem Fall ist es theoretisch unmöglich den Absorptionsfaktor zu berechnen.

Die tabellarisierten d -Werte wurden an Hand von Aufnahmen verschiedener Aufnahmetechnik, hauptsächlich die Zubereitung des Präparates und die Exposition betreffend, zusammengestellt. Diese Tatsache führt dazu, daß z. B. das tabellarisierte Debyeogramm des Cosalits sehr wenig Linien enthält (dies hängt anscheinend mit der Exposition zusammen), und daß die Debyeogramme desselben Sulfosalzes bei verschiedenen Autoren ungleich sind. Es wäre deshalb notwendig eine Reihe von Vergleichsdebyeogrammen der bekannten Sulfosalze mit einer einheitlichen Methode auf verschiedene Weise anzufertigen, wie dies von der ASTM empfohlen wurde:

- a) ein Präparat von definierter Gestalt und Größe, am besten kugelförmig,
- b) auf photographischem Wege zwei Aufnahmen anfertigen, die eine normal, die andere wenn möglich überexponiert, um die schwachen Linien hervorzuheben,
- c) unbedingte Anwendung der Zählrohrgoniometer-Messtechnik.

Eine solche Vereinheitlichung der experimentellen Bedingungen würde dann größere Möglichkeiten bei der Identifikation durch die Debye-Scherer-Methode bieten. Ihre Verwirklichung stößt jedoch auf Schwierigkeiten, hauptsächlich in Bezug auf den Mangel an chemisch gut definierten Proben, sowie auf die langwierige Bearbeitung. Trotzdem muß der Karpato-Balkanischen Assoziation vorgeschlagen werden, bei der Verfertigung des Katalogs von Debyeogrammen der Minerale, nach obengenannter Methode vorzugehen, da ansonsten ein erheblicher Arbeitsaufwand zunichte wird.

Bei der Zubereitung der Probe muß noch auf weitere Effekte hingewiesen werden, welche die Diffraktionsaufnahme beeinflussen können. Es ist dies einerseits die übermäßige Pulverisierung, welche zu einer Umkristallisation der energetisch ziemlich instabilen Sulfosalze in andere führen kann. Demgegenüber kann es jedoch bei ungenügend pulverisierten Proben zu einem Auftreten des Textureffektes kommen, der sich in einer ungünstigen Orientiertheit der Kristalle bei dem Aufkleben äußert. Dieser Effekt kann hauptsächlich bei schuppigen Präparaten auftreten. Er äußert sich dann in der Unterdrückung einiger Linien, deren entsprechende Gitterebenen überhaupt nicht in die Diffraktionslage gekommen sind. Auf diesen Effekt muß hauptsächlich in Hinsicht auf die Zubereitung von flachen Präparaten für die Zählrohrgoniometer-Messtechnik hingewiesen werden.

Hinzu kommt noch der Umstand, daß der Unterschied zwischen \bar{A} und kX in den meisten Fällen nicht berücksichtigt wird. Einige Tabellen der d -Werte, hauptsächlich sowjetischer Autoren, sowie Umrechnungstabellen (Tolkatschbev 1955) sind in kX angegeben. Es muß in Betracht gezogen werden, daß der Umrechnungsfaktor $kX (K\alpha_1) - \bar{A} (K\alpha)$ 1,002 87 ist und dies zu einer Verschiebung der d -Werte um cca 0,3 % führt.

B. Übersicht der Pulveraufnahmen der Bi-Sulfosalze

Die angeführte Übersicht und der Vergleich der Pulverdiffraktionsaufnahmen wurde unter folgenden Voraussetzungen zusammengestellt:

Die Anzahl der Interferenzlinien unter dem Wert $d = 2 \text{ \AA}$ ist erheblich hoch, wobei die Interferenzlinien mit zunehmenden Winkeln θ durch den Einfluß des Temperaturfaktors abgeschwächt sind. Daher können wir als charakteristisch vor allem Linien mit höheren d -Werten als 2 \AA verwenden. Deshalb enthalten die angeführten Tabellen der Einfachheit halber nur solche d -Werte.

Wenn wir behaupten die Debyeogramme seien identisch, verstehen wir darunter, daß ihre d -Werte sich nicht um mehr als $0,1 \text{ \AA}$ resp. $0,15 \text{ \AA}$ bei hohen d -Werten unterscheiden. Wenn einige schwächere Interferenzlinien in einem oder dem anderen verglichenen Debyeogramm fehlen, so liegt die Ursache dafür höchstwahrscheinlich in der verschiedenen Aufnahmetechnik und Exposition.

Wenn wir behaupten, daß sich die Debyeogramme ähnlich sind, müssen sie in den intensivsten Interferenzlinien nach den obengenannten Kriterien identisch sein, in einigen Interferenzlinien können sie dabei jedoch Unterschiede aufweisen.

Bei der Bestimmung dieser Kriterien gehen wir von folgenden Tatsachen aus:

Wenn wir bei einer im allgemeinen benützten Kammer mit einem Durchmesser von 64 oder 57 mm einen Bestimmungsfehler von 0,2 mm und einen diesem entsprechenden Winkelbestimmungsfehler von $0,1^\circ$ voraussetzen, erhalten wir einen Fehler für die Bestimmung von d bei

| | |
|----------------------|--------------------------|
| $d = 5 \text{ \AA},$ | $d = 0,06 \text{ \AA},$ |
| $d = 4 \text{ \AA},$ | $d = 0,02 \text{ \AA},$ |
| $d = 3 \text{ \AA},$ | $d = 0,005 \text{ \AA},$ |
| $d = 2 \text{ \AA},$ | $d = 0,001 \text{ \AA}.$ |

Die, durch den Einfluß der Absorption verursachte Verschiebung der Interferenzlinien kann Werte annehmen bis zu

| | |
|----------------------|---------------------|
| bei $5 \text{ \AA},$ | $0,15 \text{ \AA},$ |
| $4 \text{ \AA},$ | $0,07 \text{ \AA},$ |
| $3 \text{ \AA},$ | $0,04 \text{ \AA},$ |
| $2 \text{ \AA},$ | $0,02 \text{ \AA}.$ |

a) Bi-Sulfide, Sulfo-Selenide und Sulfo-Telluride.

In Tab. 4 sind die d -Werte von Bismutit, Guanajuatit, Tetradymit und Josëit A und B angeführt. Diese Minerale sind auf Grund chemischer Analysen, resp. Se- und Te-Reaktionen zu unterscheiden. Die Pulveraufnahmen von Bismutit und Guanajuatit sind identisch, die Debyeogramme von Josëit und Tetradymit sind sehr ähnlich. Von einem der wenigen Fälle einer isomorphen Vertretung von Bi und

Sb — Horobetsuit — ist leider keine Diffraktionsaufnahme bekannt, es kann jedoch auf Grund der Ausmaße der Elementarzelle angenommen werden, daß sie der Pulveraufnahme von Bismutit ähnlich sein wird.

b) In Tab. 5 sind die d -Werte von Matildit (Schapbachit), Pavonit und Aramayoit angeführt. Die Debyeogramme sind sich sehr ähnlich und ein Vergleich wird dadurch erschwert, daß sie anscheinend unter verschiedenen Bedingungen angefertigt wurden, so daß das Debyeogramm des Matildit nur sehr wenige Interferenzlinien enthält und Interferenzlinien mit einem $d < 3,4 \text{ \AA}$ fehlen. Die Situation ist bei Aramayoit ähnlich. Am glaubwürdigsten erscheint das Debyeogramm des Pavonits. Ein allen gemeinsames Zeichen ist die, einem $d \approx 2,8 \text{ \AA}$ entsprechende Interferenzlinie, sowie eine weitere intensive Interferenzlinie von $d \approx 3,3 \text{ \AA}$. Auf Grund dessen kann gesagt werden, daß die nähere röntgenographische Bestimmung der Ag-Bi-Sulfosalze mit Hilfe der Pulverdiffraktionsmethode nicht sehr hoffnungsvoll ist, obwohl es sich um Stoffe handelt, deren Elementarzellen-Ausmaße gut bekannt sind.

Tabelle 4. Bi-Sulfide, Sulfoselenide und Sulfotelluride

| Bismuthi- nit; GAH 75 M. Nr. 120 | | Guanajati Gah 85 M. Nr. 121 | | Josëit A M. Nr. 44 | | Josëit B M. Nr. 44a | | Tetradymit M. Nr. 42 | | Tetradymit M. Nr. 42a | |
|--|-----|-----------------------------------|-----|-----------------------|-----|------------------------|-----|-------------------------|-----|--------------------------|-----|
| d | I | d | I | d | I | d | I | d | I | d | I |
| 5,55 | 5 | 5,85 | 3 | | 6 | | | | | | |
| 4,95 | 5 | 5,13 | 5 | | | | | 5,06 | 6 | 4,94 | 2 |
| | | | | 4,38 | 6 | | | | | | |
| 3,92 | 6 | 4,05 | 5 | | | | | | | | |
| | | | | | | 3,70 | 2 | 3,74 | 5 | | |
| 3,50 | 10 | 3,61 | 10 | 3,61 | 6 | 3,50 | 2 | 3,57 | 3 | 3,64 | 1 |
| | | | | 3,30 | 4 | | | 3,36 | 2 | | |
| 3,22 | 5 | 3,16 | 10 | | | 3,15 | 10 | 3,20 | 10 | 3,24 | 1 |
| 3,08 | 9 | 3,01 | 2 | 3,07 | 10 | | | | | 3,10 | 10 |
| | | 2,86 | 8 | | | 2,80 | 2 | 2,84 | 3 | | |
| 2,79 | 8 | 2,76 | 5 | | | | | | | 2,76 | 2 |
| 2,69 | 5 | 2,67 | 5 | | | | | | | | |
| 2,61 | 5 | 2,57 | 7 | 2,57 | 6 | 2,63 | 1 | 2,65 | 4 | 2,59 | 3 |
| 2,495 | 7 | 2,50 | 3 | | | | | 2,52 | 2 | 2,45 | 3 |
| 2,425 | 5 | | | | | | | | | | |
| 2,28 | 5 | 2,29 | 7 | | | 2,33 | 4 | 2,35 | 6 | 2,28 | 5 |
| 2,23 | 7 | | | 2,24 | 8 | | | 2,21 | 2 | 2,16 | 3 |
| 2,11 | 5 | 2,15 | 5 | 2,11 | 8 | 2,15 | 6 | 2,16 | 8 | 2,11 | 4 |
| 2,06 | 5 | | | 2,05 | 4 | 2,058 | 1 | | | | |
| 1,98 | 5 | 1,98 | 8 | 1,967 | 4 | 1,957 | 3 | 1,99 | 5 | 1,965 | 4 |

Erläuterungen zu den Tabellen

GAH — Harcourt G. A. (1942).

Min. S. — Bondstedt-Kupletskaja, Tschuchrov (1960).

M. Nr. — Micheev V. I. (1957).

Die Intensitäten sind in einer zehnstufigen Skala angegeben, falls sie in den zitierten ursprünglichen Arbeiten in einer anderen Skala angegeben waren, wurden sie nach der Micheevschen Umrechnung (1957) benützt.

Tabelle 5. Ag—Bi Sulfosalze

| Aramayoït GAH 71 M. Nr. 198 | | Matildit Min. S. 381 | | Pavonit Min. S. 330 | | Schapbachit GAH 97 M. Nr. 199 | |
|-----------------------------------|----------|-------------------------|----------|------------------------|----------|-------------------------------------|----------|
| <i>d</i> | <i>l</i> | <i>d</i> | <i>l</i> | <i>d</i> | <i>l</i> | <i>d</i> | <i>l</i> |
| | | | | 5,36 | 2 | | |
| | | | | 4,07 | 1 | | |
| | | | | 3,85 | 1 | | |
| | | | | 3,58 | 6 | | |
| 3,43 | 2 | | | 3,44 | 6 | 3,42 | 10 |
| | | 3,32 | 6 | 3,33 | 6 | 3,28 | 10 |
| 3,21 | 4 | 3,18 | 2 | | | | |
| 3,15 | 1 | | | | | | |
| | | | | 2,96 | 3 | 2,95 | 10 |
| 2,806 | 10 | 2,85 | 10 | 2,84 | 10 | 2,82 | 10 |
| | | | | 2,58 | 1 | | |
| | | | | 2,25 | 3 | | |
| | | | | 2,19 | 2 | | |
| 2,048 | 2 | 2,03 | 3 | 2,10 | 3 | 2,08 | 9 |
| 2,015 | 1 | | | 2,01 | 7 | 2,00 | 9 |
| 1,967 | 1 | 1,963 | 5 | 1,963 | 1 | | |

c) In Tab. 6 sind die *d*-Werte der Cu-Bi-Sulfosalze Emplektit, Cuprobismutit, Wittichenit und Klaprothit und zum Vergleich die Debyeogramme von Bismutit und Chalkosin angeführt. Auf Grund der angegebenen Daten sollten diese Minerale,¹ an Hand der Diffraktionsaufnahmen eindeutig zu unterscheiden sein. Trotzdem kann angenommen werden, daß man in Hinsicht auf die verhältnismäßig geringe Zahl von Mineralen dieser Gruppe mit der Entdeckung neuer Minerale rechnen kann. Zur Frage von Klaprothit und Dognackskait, welche als diskreditierte Minerale deklariert wurden (ersteres soll ein Gemisch von Wittichenit und Emplektit, das zweite von Bismutit und Chalkosin sein) kann, wie schon erwähnt gesagt werden, daß eine solche Entscheidung auf Grund von Pulver-Diffraktionsaufnahmen nicht getroffen werden kann. Es müßten die Ausmaße der Elementarzelle ermittelt werden, um endgültig über die Stellung dieser Minerale entscheiden zu können.

d) Am kompliziertesten erscheint die Situation in der Gruppe der Pb-Bi-Sulfosalze. In Tab. 7 sind die *d*-Werte von Bontschevit, Cosalit, Galenobismutit, Canizzarit, Kobelit, Lillianit und Ustarasit zusammen mit den Debyeogrammen von Bismutit und Galenit angeführt. Die Pulverdiffraktions-Daten der Minerale Beegerit, Goongarit, Bursait und Platynit sind nicht bekannt. In dieser Gruppe ist eine Identifikation der Minerale mit Hilfe der Debye-Scherer-Methode praktisch ausgeschlossen. Alle Debyeogramme sind sich ähnlich, wobei die Debyeogramme von Bontschevit und Ustarasit praktisch mit dem Debyeogramm von Bismutit identisch sind, die Debyeogramme von Kobelit und Lillianit unterscheiden sich lediglich durch ihre Intensitäten, welcher Umstand die verschiedene Dicke der Präparate zur Ursache haben kann. Das Debyeogramm von Cosalit enthält sehr wenige Interferenzlinien, was durch die Unterexposition der Aufnahme verursacht sein mag.

¹ Außer Wittichenit und Klaprothit.

Tabelle 6. Cu—Bi Sulfosalze

| Cuprobis- mutit Min. S. 422 | | Emplektit GAH 81 M. Nr. 201 | | Klaprotit GAH 88 M. Nr. 194 | | Wittichenit Min. S. 477 | | Chalkosin M. Nr. 60 | | Chalkosin M. Nr. 60a | | Bismuthi- nit GAH 73 M. Nr. 121 | |
|-----------------------------------|----|-----------------------------------|----|-----------------------------------|----|----------------------------|----|------------------------|----|-------------------------|---|--|----|
| d | l | d | l | d | l | d | l | d | l | d | l | d | l |
| 6,15 | 2 | | | 5,7 | 4 | 5,66 | 1 | | | | | 5,55 | 5 |
| | | | | 5,1 | 4 | 5,20 | 1 | | | | | 4,95 | 5 |
| 4,32 | 2 | 4,70 | 5 | 4,57 | 10 | 4,54 | 4 | | | | | | |
| | | | | 4,10 | 3 | | | | | | | 3,92 | 6 |
| 3,64 | 3 | | | 3,81 | 8 | 3,82 | 3 | 3,74 | 2 | | | | |
| 3,46 | 1 | | | 3,60 | 5 | 3,61 | 1 | 3,58 | 2 | | | 3,50 | 10 |
| 3,25 | 4 | | | 3,35 | 5 | 3,33 | 1 | | | | | | |
| 3,07 | 10 | 3,20 | 10 | 3,18 | 7 | 3,18 | 3 | 3,29 | 4 | | | 3,22 | 5 |
| 2,95 | 1 | 3,10 | 8 | 3,07 | 9 | 3,07 | 8 | 3,17 | 4 | 3,14 | 8 | 3,08 | 9 |
| 2,86 | 1 | 3,02 | 10 | 2,95 | 7 | 2,95 | 1 | 3,07 | 4 | | | | |
| 2,73 | 6 | 2,81 | 2 | 2,85 | 10 | 2,84 | 10 | 2,95 | 4 | | | 2,79 | 8 |
| | | 2,72 | 1 | | | | | 2,84 | 4 | | | 2,69 | 5 |
| 2,59 | 1 | | | 2,65 | 8 | 2,65 | 4 | 2,73 | 5 | 2,73 | 4 | 2,61 | 5 |
| 2,49 | 1 | | | 2,57 | 6 | 2,57 | 2 | 2,64 | 2 | | | | |
| | | | | | | 2,49 | 1 | 2,55 | 4 | | | | |
| 2,30 | 1 | | | 2,39 | 6 | 2,39 | 3 | 2,48 | 4 | 2,51 | 6 | 2,495 | 7 |
| | | 2,34 | 9 | 2,31 | 3 | 2,34 | 1 | 2,40 | 5 | 2,53 | 8 | 2,425 | 5 |
| | | | | | | 2,28 | 1 | 2,31 | 3 | | | | |
| 2,17 | 2 | 2,24 | 4 | | | | | | | | | 2,28 | 5 |
| 2,09 | 2 | 2,16 | 9 | | | 2,16 | 2 | 2,23 | 7 | | | 2,23 | 7 |
| | | | | 2,10 | 3 | 2,10 | 1 | | | | | 2,11 | 5 |
| 2,00 | 1 | | | 2,04 | 4 | 2,05 | 2 | 2,11 | 2 | | | 2,06 | 5 |
| 1,957 | 3 | 1,96 | 5 | 1,99 | 9 | 1,984 | 2 | 1,99 | 10 | 1,963 | 9 | 1,98 | 5 |
| | | | | | | 1,905 | 1 | 1,89 | 10 | 1,895 | 7 | 1,935 | 8 |

e) In der Gruppe der Cu-Pb-Bi-Sulfosalze (resp. Cu, Ag) sind die Debye-gramme von Aikinit und Rezbanyit, resp. Benjaminit bekannt. Das Aikinit ist von den beiden übrigen, von denen das Benjaminit ein sehr „armes“ Debyeogramm aufweist (wahrscheinlich Unterexposition), dessen Interferenzlinien mit denen des Aikinit identisch sind, gut zu unterscheiden. Die übrigen Minerale dieser Gruppe sind ungenügend untersucht. (Meistens nur goniometrische Daten aus der prismatischen Zone nadelförmiger Kristalle.) Siehe Tab. 8.

f) Debyeogramme der Ag-Pb-Bi-Sulfosalze, bzw. (Ag, Cu)-Pb-Bi-Sulfosalze sind nicht bekannt.

Schlußfolgerungen

Auf Grund eines Vergleiches der erreichbaren Angaben von Pulver-Diffraktions-aufnahmen der Bi-Sulfosalze sowie des Vergleiches in den einzelnen Gruppen gleicher chemischer Zusammensetzung kann festgestellt werden, daß die Identifikation mit Hilfe der Debye-Scherer-Methode in den meisten Fällen hoffnungs-

Tabelle 8. Cu—Pb—Bi Sulfosalze

| Aikinit M. Nr. 190 | | Benjaminit GAH 72 M. Nr. 205 | | Rezbanyit GAH 96 M. Nr. 214 | |
|-----------------------|----------|------------------------------------|----------|-----------------------------------|----------|
| <i>d</i> | <i>l</i> | <i>d</i> | <i>l</i> | <i>d</i> | <i>l</i> |
| 4,07 | 4 | | | 3,92 | 2 |
| 3,77 | 1 | | | 3,75 | 1 |
| 3,67 | 10 | | | 3,56 | 9 |
| 3,58 | 7 | | | | |
| | | 3,47 | 7 | 3,29 | 2 |
| 3,18 | 9 | 3,18 | 1 | 3,12 | 8 |
| 2,88 | 8 | 2,95 | 1 | 2,98 | 3 |
| | | 2,82 | 10 | 2,82 | 10 |
| 2,74 | 2 | | | 2,71 | 1 |
| 2,68 | 3 | | | 2,65 | 2 |
| 2,58 | 6 | | | 2,56 | 2 |
| 2,51 | 1 | | | 2,50 | 2 |
| 2,36 | 1 | | | 2,34 | 1 |
| 2,27 | 3 | | | 2,25 | 5 |
| 2,17 | 2 | 2,18 | 1 | | |
| 2,15 | 3 | 2,07 | 1 | 2,11 | 4 |
| 2,02 | 3 | 2,00 | 5 | 2,00 | 5 |
| 1,984 | 5 | | | | |
| 1,947 | 4 | 1,943 | | 1,95 | 4 |

los ist. Die verglichenen Angaben wurden unter verschiedenen experimentellen Bedingungen, von denen vor allem die verschiedene Zubereitung der Probe den Absorptionsfaktor und damit auch die Lage und Intensität der Interferenzlinien grundlegend beeinflußt, gewonnen. Interferenzlinien mit *d*-Werten von 3–5 Å können bis um 0,15 Å zu niedrigeren Werten verschoben werden, wobei ihre Intensitäten in noch beträchtlicherem Maße beeinflußt sein können. Eine wichtige Rolle spielt auch noch die Exposition der Aufnahme, da die ungenügende Interferenzlinien-Anzahl einiger Aufnahmen den Voraussetzungen nicht entspricht. Dies ist durch eine unzureichende Exposition, oder durch eine zu starke Hintergrundschwärzung verursacht. Um diese Situation zu beseitigen, wäre es nützlich eine Reihe von Etalons der erreichbaren und chemisch gut bestimmten Sulfosalze unter genau definierten Bedingungen (kugelförmige Probe mit bestimmtem Durchmesser, eine normal exponierte und eine überexponierte Aufnahme zu der Feststellung von schwachen Interferenzlinien; Kombination mit der Zählrohrgoniometer-Messtechnik) anzufertigen. Auch in diesem Falle wird die Identifikation der Bi-Sulfosalze durch die Pulverdiffraktionsmethode keine eindeutigen Ergebnisse liefern. Die Anwendung von Einkristall-Diffraktionsmethoden ist auf jene Fälle beschränkt, wenn wenigstens ein mikroskopischer Einkristall zur Verfügung steht. Bei Bismut ist dieser Fall (im Unterschied zu den Sb-Sulfosalzen) sehr selten. Die meisten nadelförmigen, äußerlich gut ausgebildeten Kristalle sind für eine Einkristall-Aufnahme unbrauchbare polysynthetische Verwachsungen. Endlich führt die große Variationsmöglichkeit der chemischen Zusammensetzung dazu, daß die festgestellten Gitterkonstanten keinem bekannten Sulfosalz entsprechen, jedoch ohne eine chemische Analyse wertlos sind. (Zu der

Beschreibung eines neuen Minerals ist die chemische Analyse unbedingt notwendig.) Zu der Mineralbestimmung mit Hilfe einer semiquantitativen Spektralanalyse und einer Pulveraufnahme muß demnach ein höchst skeptischer Standpunkt eingenommen werden. Dasselbe gilt von dem Urteil einiger Autoren die einige Minerale auf Grund der Debye-Scherer-Methode als diskreditiert erklärten und sie als Gemische anderer Sulfide und Sulfosalze ansehen. Es kann bewiesen werden, daß ein Debyeogramm eines jeden noch so gut definierten Sulfosalzes die intensivsten Interferenzlinien der ursprünglichen Sulfide aufweist. Das Debyeogramm wird vor allem nicht durch das Gitter, sondern durch die Struktur bestimmt. Wenn die Struktur von „Inselchen“ der Strukturen zweier einfacher Sulfide gebildet wird, macht sich dies auch auf dem Debyeogramm geltend.

Einen hoffnungsvollen Weg bietet die Röntgenemissions-Spektralanalyse in der Weise, daß von der Probe die Antikathode der Röntgenröhre gebildet wird. Eine solche Anordnung (z. B. das CAMECA-System) ermöglicht die qualitative, sowie quantitative Bestimmung der Zusammensetzung von Mineralen geringster Ausmaße, wobei die umhüllenden Minerale keine Rolle spielen. Es ist nämlich möglich das Elektronenbündel sehr genau zu fokussieren. Ein solches Instrument befindet sich leider in der ČSSR als Unikat und seine Anwendung in der Mineralogie wurde bisher nicht erprobt.

Übersetzt von L. Osvald.

SCHRIFTTUM

Berry L. G., 1940: Studies of mineral sulpho-salts. 4. Galenobismutite and „Lillianite“. Am. Mineral. 25. — Bondstedt-Kupletskaja E. M., Tschuchrov F. V., 1960: Mineraly 1. Moskva. — Harcourt G. A., 1942: Tables for the identification of ore minerals by X-ray patterns. Am. Mineral. 27. — Kupčík V., 1964: Kryštalová štruktúra emplektitu — trojrozmerné upresnenie (unpubliziert). — Kupčík V., Matherny M., Varček C., 1961: Príspevok k problému štruktúry minerálu „lillianit“. Geol. sbor. Slov. akad. vied 12. 1, Bratislava. — Micheev V. I., 1957: Rentgenometritscheskij opredelitel mineralov. Moskau. — Weitz G., Hellner E., 1960: Zur Kristallstruktur des Cosalits $Pb_2Bi_2S_5$. Zs. Krist. 114. — Wickman E., 1953—1954: The crystal structure of aikinite. Arkiv för Mineralogi och Geologi 1. — Wickman E., 1950: The crystal structure of galenobismutite. Arkiv för Mineralogi och Geologi 1. — Strunz H., 1957: Mineralogische Tabellen, 3. Auflage, Leipzig. — Veselá L., 1962: Kryštalová štruktúra bizmutínu — revízia (Diplomarbeit — unpubliziert).

Zur Veröffentlichung empfohlen von B. Cambel.