

JONG W. DE

OVER DE KRISTALSTRUCTUREN
VAN ARSENOFYRIET BORNIEET
EN TETRAEDRIED

UNAM



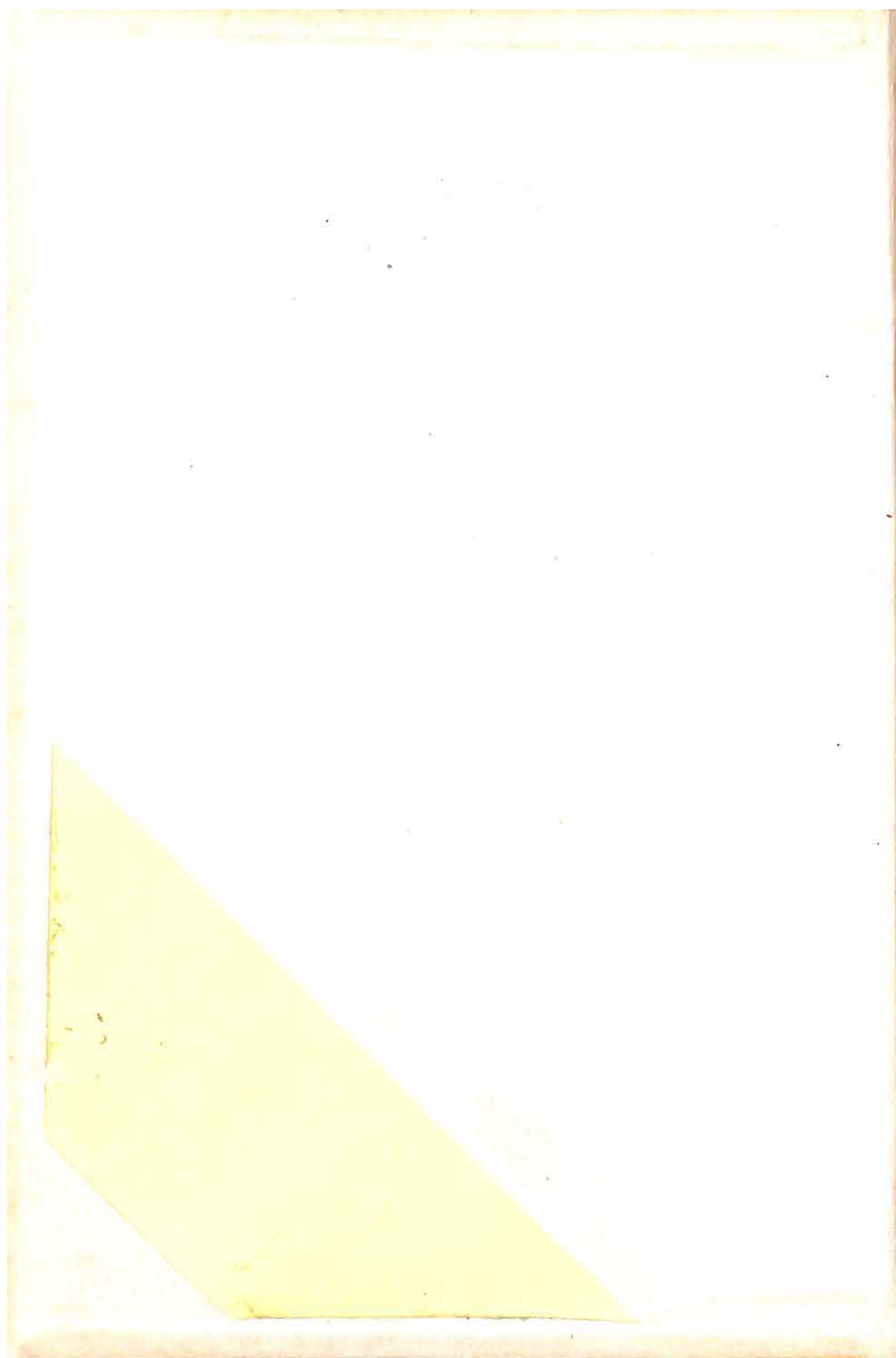
75

TESIS-BCCT

028

110
J060

INST. DE GEOLOGIA

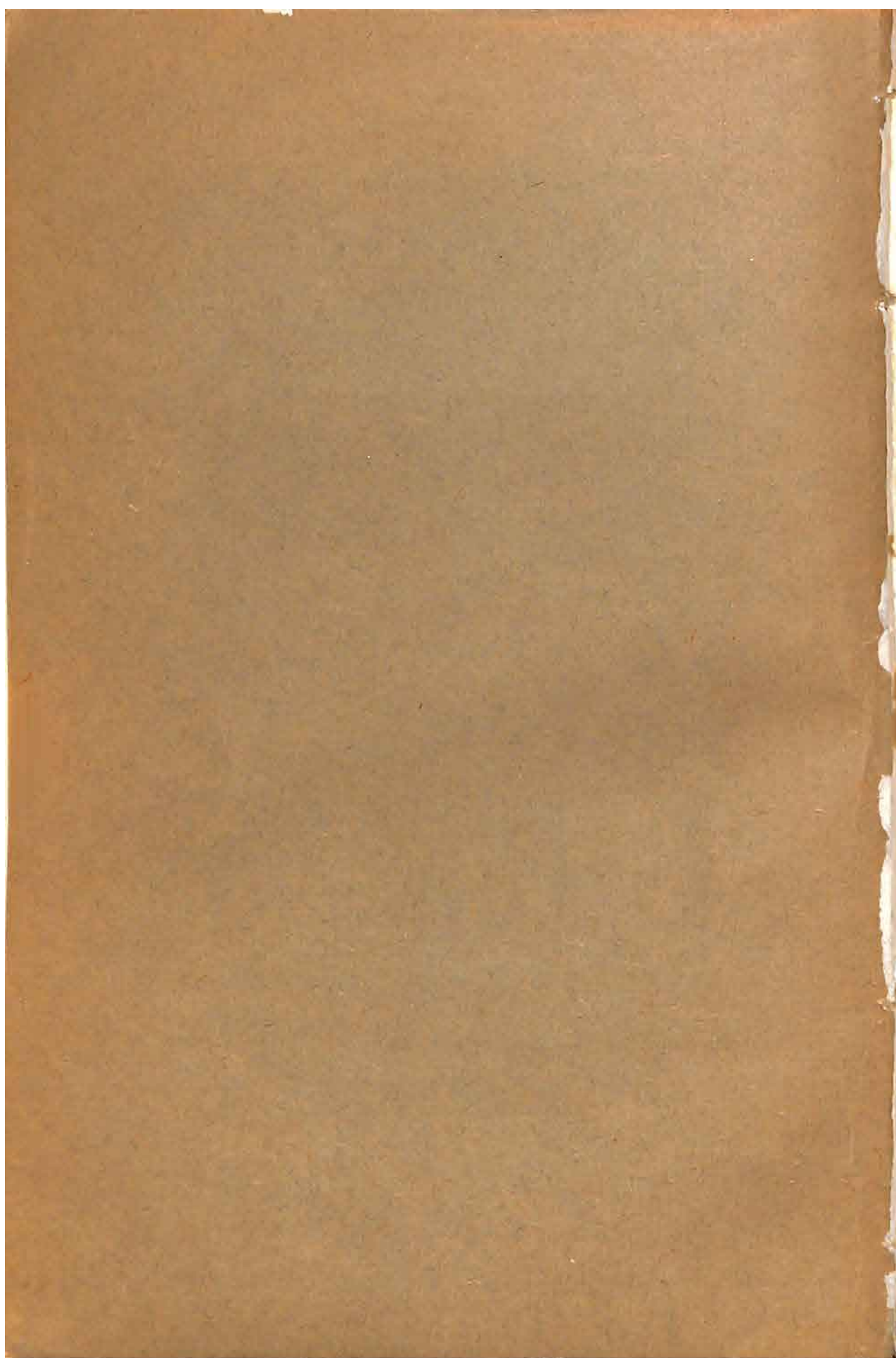




INSTITUTO DE GEOLOGIA
BIBLIOTECA

I 14

(75)



IV-26-3-14.

9072.

OVER DE KRISTALSTRUCTUREN VAN ARSENOFYRIET, BORNIET EN TETRAËDRIET.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR
IN DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN DE TECH-
NISCHE HOOGESCHOOL TE DELFT, OP GEZAG VAN
DEN RECTOR MAGNIFICUS, IR. N. C. KIST, HOOG-
LEERAAR IN DE AFDEELING DER WEG- EN WATER-
BOUWKUNDE, VOOR EENE COMMISSIE UIT DEN
SENAAT TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG 16 MAART
1928, DES NAMIDDAGS TE 3 UUR

DOOR

WIEGER DE JONG,

MIJNINGENIEUR,
GEBOREN TE GORREDIJK.



GEDRUKT BIJ DE TECHNISCHE BOEKHANDEL EN DRUKKERIJ
J. WALTMAN JR. DELFT — 1928.

755

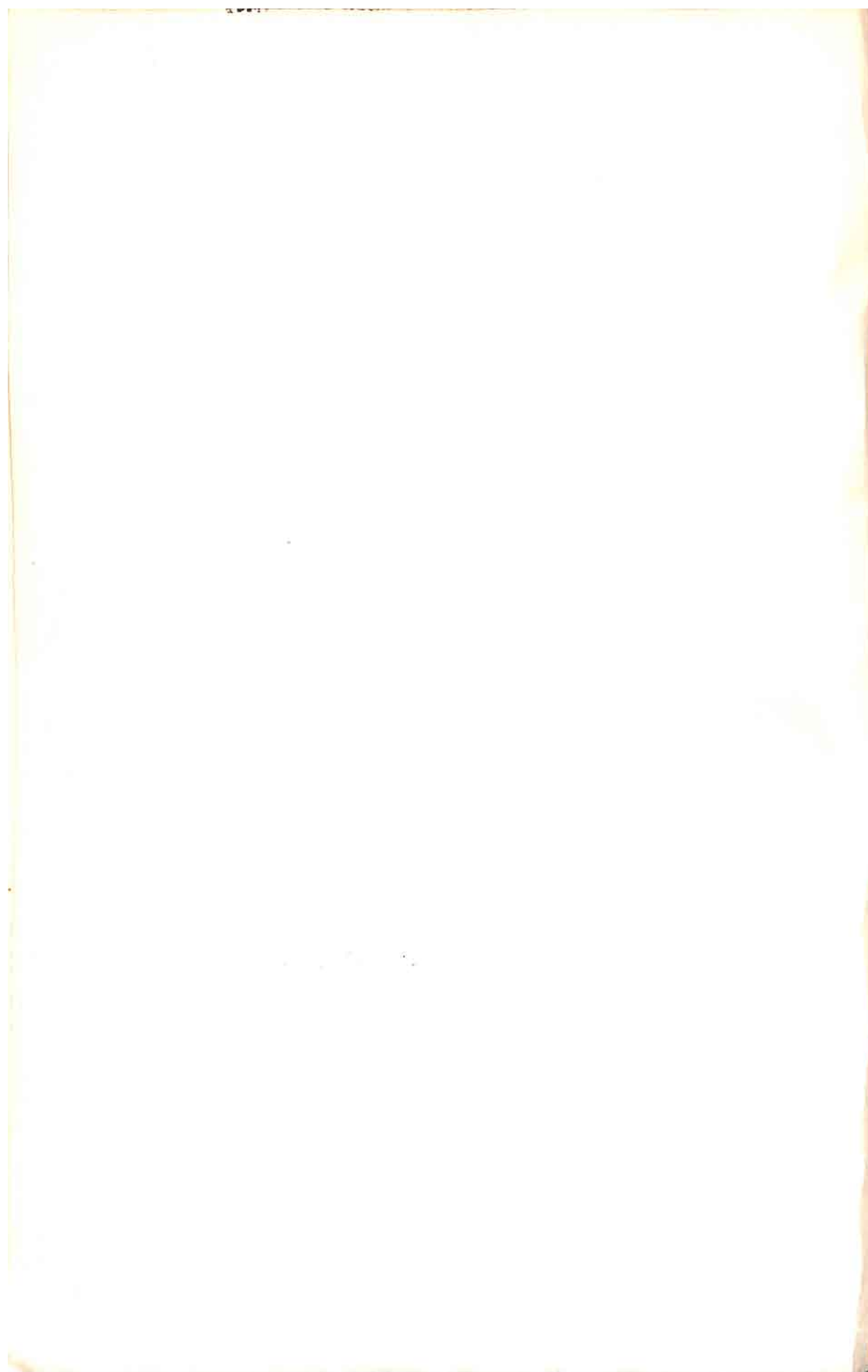
CLASIF. DXW 1928 I.3

ADQUIS. I-14

FECHA 31-11-92. 88

PROCED. 12

AAN MIJNE OUDERS.



De verschijning van dit proefschrift biedt mij de zeer welkome gelegenheid mijn grooten dank jegens allen uit te spreken, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

In de eerste plaats wend ik mij dan tot U, Hooggeleerde GRUTTERINK. In de jaren, dat U mij als Uw assistent meer in het bijzonder met de inrichting en het bedrijf van het röntgenlaboratorium belastte, heb ik in ruime mate Uw inzicht in talloze problemen leeren waardeeren. Aan U is het te danken, dat de Technische Hoogeschool thans een inrichting bezit waar vele vraagstukken aangaande kristallografie en mineralogie, en dus van groot belang voor alle wetenschap en techniek, welke zich met eigenschappen en gedragingen van vaste lichamen bezig houden, naar moderne wijze van onderzoek kunnen worden ter hand genomen. Uwe reeds zoo levensvatbaar gebleken stichting moge in de toekomst verder bewijzen, dat de Nederlandsche wetenschap immer zal trachten haar goeden naam hoog te houden.

Het verheugt mij buitengewoon, dat U op zoo royale wijze mij de gelegenheid hebt gegeven dit proefschrift samen te stellen.

Hooggeleerde MOLENGRAAFF, ook U gevoel ik mij zeer verplicht voor de manier, waarop U bij ons, Uwe leerlingen, de liefde voor eigen onderzoek wist aan te kweken en haar te leiden.

Niet minder aan U, Hooggeleerde BROUWER, ben ik veel dank verschuldigd voor Uwe aanmoediging van en belangstelling in het wetenschappelijke werk van Uwe leerlingen.

Voor de lessen, die ik van U mocht ontvangen, Hooggeleerde KNOL, blijf ik U ook steeds van harte dankbaar.

In de maanden, die ik onder Uwe leiding, Hooggeleerde W. J. DE HAAS, in het Natuurkundige Laboratorium te Delft doorbracht, is de grondslag gelegd, waarop mijn verdere studie voortgebouwd kon worden en waarvan dit proefschrift een resultaat vormt. Het zal U niet bevreemden, dat U ook te dezer plaatse hartelijk dank gezegd wordt.

Helaas is het niet meer mogelijk, dat mijn woorden van erkentelijkheid Professoren DE KONING KNIJFF, VAN DER VEEN en VERMAES bereiken, evenmin als wijlen den Heer WISSELINK, destijds Directeur der hogere burgerschool te Heerenveen, wiens invloed beslissend geweest is voor mijn verdere studierichting.

U allen, en ook de studiegenooten, die mij zoo dikwijls bij het inrichten van het laboratorium behulpzaam zijn geweest, mijn oprechten dank!

INHOUD.

	Blz.
De ruimtgroep van arsenopyriet	1
De structuur van borniet	11
De structuur van tetraëdriet	26

110
Jobo

HOOFDSTUK I.

De ruimtegroep van arsenopyriet.

Eenigen tijd geleden werd de bepaling van de absolute aslengten van enkele leden van de groep van rhombische mineralen, waartoe arsenopyriet, FeAsS behoort, beschreven.¹⁾ Bij verdere bestudeering is gebleken, dat het noodig is deze opgaven in zooverre te corrigeren, dat de lengte van de b-as tweemaal zoo groot is als daar aangegeven werd, zoodat het aantal moleculen per elementair parallelipedum acht bedraagt.

Na deze correctie is $b > a$, zoodat de door de meeste auteurs aangenomen opstelling van het kristal aan den eisch voldoet, die in de kristallografie gebruikelijk is, dat n.l. de langste horizontale as frontaal wordt geplaatst.

Het onderzoek van de aslengten vond plaats met behulp van opnamen met draaiend kristal, gecombineerd met poederopnamen. Het beginsel van deze methode is, althans voor rhombische kristallen, eenvoudig.²⁾ Beschouwen wij in fig. 1 een rhombisch kristal

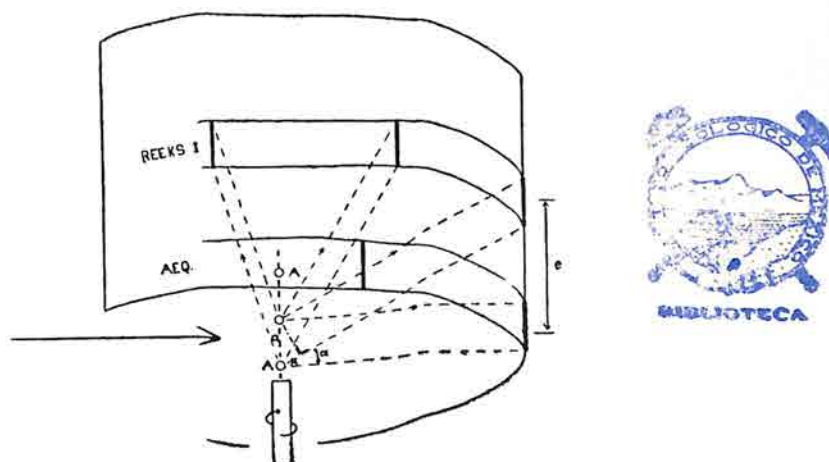


Fig. 1. Schematische voorstelling van het ontstaan van een opname met draaiend kristal.

¹⁾ Physica VI, 325, 1926. Hier worden ook de beschouwingen van Huggins (Phys. Rev. 19, 369, 1922) besproken.

²⁾ Schiebold. Zt. f. Phys., 23, 337, 1924.
Schiebold. Die Drehkristallmethode. Fortschritte d. Mineralogie, u.s.w., 11, 113, 1927.

met de atomen A, dat zoodanig in een doosvormige camera opgesteld is, dat een kristallografische as met de as van den cylindervormigen wand samenvalt. Bedraagt de identiteitsperiode, dit is i.c. de absolute aslengte, in die richting a, dan blijkt uit de figuur, dat één atomenrij, blootgesteld aan bestraling met een parallelen bundel monochromatisch röntgenlicht van golflengte λ , invallend loodrecht op de atomenrij, aanleiding zal geven tot interferentiebanden („reekslijnen”), in de eerste plaats volgens het horizontale vlak, den aequator, en verder in opvolgende orden volgens reekslijnen I, enz.

De hoogten van de reekslijnen boven en onder den aequator, worden gegeven door de betrekkingen:

$$x = n \lambda$$

[waarin n het orde-getal, het volgnummer vanaf den aequator, is; in onze figuur is $n = 1$ en dus $x = \lambda$]

en verder:

$$\sin \alpha = \frac{x}{a}; \quad \text{tg } \alpha = \frac{e_n}{R} \quad (R \text{ is de straal van de camera}).$$

Nu bestaat in werkelijkheid het kristal niet uit één rij atomen, maar uit een aantal evenwijdig geplaatste rijen. Deze toevoeging van regelmatige atomenrijen is oorzaak, dat aan de betrekkingen voor versterking door interferentie, nieuwe betrekkingen — beperkingen — worden toegevoegd, maar het karakter van de formules verandert daardoor niet en er ontstaan geen nieuwe richtingen van versterking. Integendeel, tal van richtingen worden volgens de beperkingen uitgesloten en het gevolg is, dat een reekslijn niet meer ononderbroken zal verschijnen, maar als samengetrokken tot een aantal punten.

Voor het onderzoek met draaiend kristal werden danaïet-kristallen van Sulitjelma gebezigd. De samenstelling is:

Fe 33,93 %, Co 6,81 %, As 38,40 %, S 20,75 %, 1)

waaruit de formule afgeleid wordt:



Deze variëteit van arsenopyriet werd gekozen, omdat de kristalindividuen vaak beter ontwikkeld zijn dan van arsenopyriet zelf

1) A. W. Stelzer. Die Sulitjelma-Gruben, 1891.

en de substitutie van een aantal ijzer- door kobaltatomen op het röntgenonderzoek toch geen invloed uitoefent wegens de groote overeenkomst der atomen.

In fig. 2 zijn drie diagrammen, volgens de drie kristallografische assen opgenomen, eenigszins schematisch weergegeven. Men herkent duidelijk de opvolgende reekslijnen; bij het tweede diagram

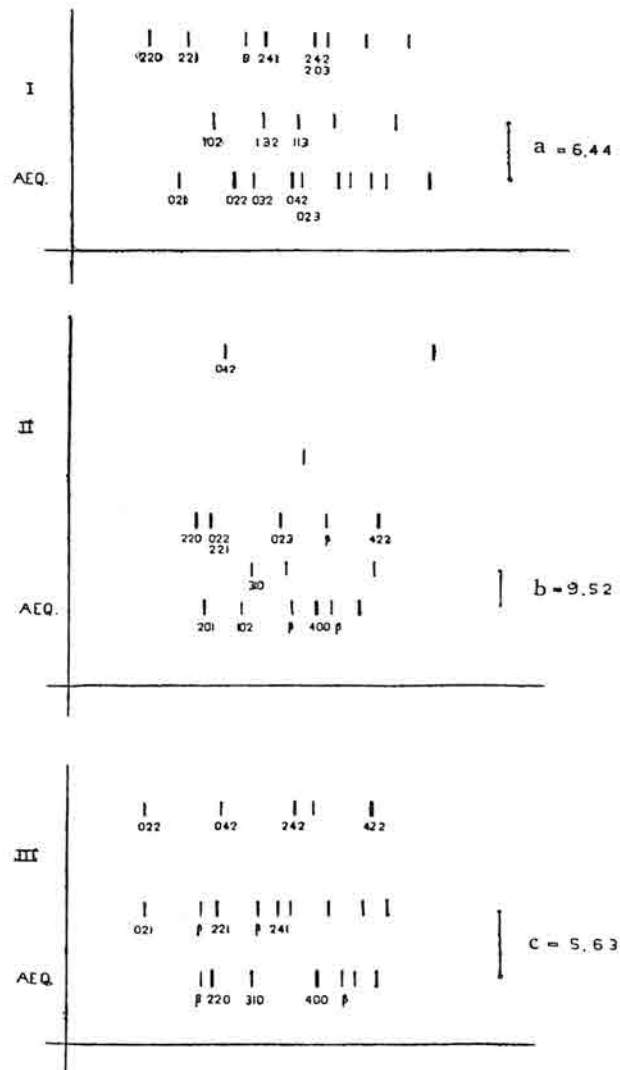


Fig. 2. Opnamen met draaiend kristal, waarbij de draaiingsas met één der kristallografische assen samenvalt.

is het echter opvallend, dat de reeksen van oneven orde slechts enkele zwakke interferentiepunten vertoonen en eigenlijk maar één middelmatig sterk, zoodat de cel (elementair parallelipedum) in de richting van de b-as uit twee nagenoeg congruente gedeelten moet bestaan.

Uit de diagrammen volgen de aslengten:

$$\begin{aligned} a &= 6,44 \text{ \AA} \\ b &= 9,52 \text{ ,,} \\ c &= 5,63 \text{ ,,} \end{aligned}$$

De verhouding is dus 0,676 : 1 : 0,591, terwijl macroscopisch gemeten werd: 0,67726 : 1 : (2 ×) 0,59408 (Arzruni).

Aan de hand van deze gegevens luidt de interpretatie van een poederopname volgens de methode van Debije en Scherrer¹⁾ zooals in tabel I op blz. 5 is aangegeven. (ϑ is de hoek tusschen invallenden en afgebogen straal).

Voor de bepaling van de ruimtgroep kan men opmerken, dat arsenopyriet waarschijnlijk rhombisch holoëdrisch kristalliseert; er zijn geen waarnemingen bekend, die een lagere symmetrie doen vermoeden.²⁾ Indien het inderdaad tot de rhombisch bipyramidale klasse behoort, bezitten elk van de acht atomen van de elementen Fe, As en S, de gelijke atomen kristallografisch onderling gelijkwaardig ondersteld, algemeene ligging: x, y, z ³⁾ [de cel bevat acht moleculen Fe As S, verg. blz. 1]. De Schoenflies-groep kan dan niet anders afgeleid worden dan door na te gaan, welke vlakken, waarvan één der indices gelijk nul is, een reflex vertoonen; elk van de groepen, behalve V_h^1 , is nl. gekenmerkt door het feit, dat, welke ook de waarden van x, y en z zijn, zekere vlakken geen reflex in eerste orde veroorzaken.⁴⁾

Om de kenmerken, die voor de verschillende ruimtgroepen afgeleid zijn, toe te passen, dient men te bedenken, dat het assenstelsel, waarop de coördinaten in dit analytische deel van de kristallografie betrekking hebben, een linksch assenstelsel is, terwijl de kristallografische assen, waarop de vlakkenindicering

¹⁾ Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 16, 1916.

²⁾ Hintze, Handb. d. Min. I, 1, 833, 1904.
Goldschmidt. Atlas der Kristallformen, I, 108, 1913.

³⁾ Wyckoff. The analytical expression of the results of the theory of space-groups, 1922.

⁴⁾ Wyckoff. Zeitschr. f. Krist., 61, 429, 1925.

Tabel I.

vlak	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$		inten- siteit geschat	vlak	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$		inten- siteit geschat
	ber.	waarg.			ber.	waarg.	
021	0,071	0,068	1	240	254		
200	90			050	258		
121	93			003	265		
030	93			321	273		
210	100			013	275		
220 β	107	107	1	150	280		
130	115			042	283	286	9
002	118			241	285		
201	120	115	1	103	287		
031	123			051	288		
012	128			330	295		
211	130			113	297		
220	131	130	7	232	301		
022 β ; 221 β	131						
102	140	144	1	023	306	307	4
131	145			151	310		
112	150			302	320		
022	159	160	10	331	325	330	1
221	161						
040	164			123	328		
122	181	179?	1	312	330		
230	183			250	348		
120	186			203	355	350	4
041	194	194?	1	033	358		
300	202			400	359	365	3
202	208			322	361		
032	211	212	2	340	367		
310	212						
231	213			410	369		
141	216			060	371	373	7
212	218			242	373		
301	232			052	376		
132	233	235	1	401	388		
042 β ; 241 β	234						
311	242			160	393		
320	243						
222	249	253	2				
023 β	251						

Fe_K α en β -stralen; de sterkste lijn is 10 geschat.

betrokken wordt, een rechtsch stelsel is. Voor toepassing van de groepencriteria moeten dus b.v. de eerste twee indices verwisseld worden. Bovendien houden deze criteria geen verband met de relatieve lengten der kristallografische assen, in het rhombische stelsel zijn dus de drie assen in zooverre gelijkwaardig en dient men er rekening mede te houden, dat elk van deze assen langs elk van de assen van het analytisch stelsel kan vallen; het toepassen van de criteria moet derhalve voor drie standen van het elementair parallelipedum geschieden en wel: I. b valt langs de analytische X -as, II. $a = X$ en III. $c = X$.

De vlakken (102), (310), (023) en (203) krijgen in de drie gevallen de volgende indices:

Tabel II.

$b = X$	$a = X$	$c = X$
(012)	(120)	(201)
(103)	(301)	(013)
(203)	(032)	(320)
(023)	(230)	(302)

Uit het voorkomen van reflexen van deze vier vlakken op verschillende der diagrammen blijkt, dat het rooster niet opgebouwd kan zijn uit tralies Γ_v' of Γ_v'' , omdat in alle gevallen reflexen voorkomen, waarvan $(h + k)$ oneven is. ¹⁾ Het tralie ²⁾ is derhalve Γ_v , het enkelvoudige rhombische Bravais-tralie.

Tabel III (blz. 7) geeft aan, welke van de ruimtegroepen, waaraan dit tralie ten grondslag ligt, door het voorkomen van een reflex van de vier genoemde vlakken uitgesloten zijn.

V_h^1 is niet uitgesloten, maar bezat het rooster de symmetrie van deze groep, dan zouden van alle vlakken reflexen op de opnamen moeten voorkomen. Nemen wij aan, dat het ontbreken van een groot aantal dier reflexen niet uitsluitend het gevolg is van onvoldoende belichting, dan moet dus op dien grond de groep V_h^1 uitgesloten worden geacht.

¹⁾ Wyckoff. Zt. f. Krist., 61, 429, 1925.

²⁾ De benaming tralie wordt voortaan gebruikt voor de puntenordeningen, door Bravais afgeleid; de ordeningen volgens Schoenflies worden puntenstelsels genoemd, terwijl rooster een verzamelnaam is voor elke heterogene of homogene regelmatige rangschikking.

Het blijkt derhalve, dat alleen V_h^{18} voor $b = X$ niet uitgesloten is.

De coördinaten van de atomen zijn dan: ¹⁾

$$\begin{array}{l} x, y, z; \quad x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \quad \frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, \bar{z}; \quad \bar{x}, \bar{y}, z; \\ \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \quad \bar{x}, \bar{y}, z; \quad x, \bar{y}, z; \quad x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}; \end{array}$$

zoowel voor de Fe- als As- en S-atomen. En op kristallografische assen:

$$\begin{array}{l} x, y, z; \quad \frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, \bar{z}; \quad x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \quad \bar{x}, \bar{y}, z; \\ \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \quad x, \bar{y}, z; \quad \bar{x}, \bar{y}, z; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}. \end{array}$$

Tabel III.

b = X		a = X		c = X	
vlak	uitgesloten groepen V_h^n	vlak	uitgesloten V_h^n	vlak	uitgesloten V_h^n
	n =		n =		n =
(012)	2, 4, 8, 9, 14, 15	(120)	7, 13	(201)	2, 3, 5, 6, 7, 10, 12, 14, 15, 16
(130)	11	(301)	3, 5, 10, 11	(013)	4, 8, 9
(203)	3, 5, 6, 7, 10, 12, 16	(032)	2, 4, 6, 8, 9, 12, 14, 15	(320)	13
(023)	—	(230)	16	(302)	11

De vlakken, waarvan geen reflexen op de diagrammen opgenomen zijn, kunnen alle verklaard worden door een structuur met symmetrie van V_h^{18} ($b = X$), zoodat ons alleen nog rest de zekerheid te bespreken, waarmede aangenomen wordt dat de vier in de tabel II genoemde vlakken een reflex vertoonen.

Er zijn namelijk eenige redenen, waarom deze zekerheid nauwkeurig besproken moet worden.

1^e. Bij een rhombisch kristal, waarvan de atomen algemeene ligging bezitten en er een betrekkelijk groot aantal moleculen per

¹⁾ Wyckoff. The analytical expression etc., p. 64.

cel aanwezig zijn, is te verwachten, dat zeer veel vlakken een reflex zullen vertoonen; het is dus dikwijls niet gemakkelijk de lijnen der röntgenogrammen te interpreteren; van reflexen, die veroorzaakt worden door vlakken met groote indices, is dit, zoolang de structuur niet bekend is, dikwijls zelfs onmogelijk.

2e. Het toepassen van ruimtgroep-criteria kan in ons geval alleen geschieden aan de hand van reflexen van vlakken met één index nul en minstens één index oneven, zooals door Wyckoff afgeleid werd (verg. blz. 4). Het zal dus geen verwondering wekken, dat er onder alle reflexen slechts weinige voorkomen, die voor de bepaling van de ruimtgroep van belang zijn.

3e. De samenstelling van arsenopyriet (danaïet) is tamelijk wisselend en zij beantwoordt in den regel niet zeer nauwkeurig aan de formule Fe As S .¹⁾ Vermoedelijk zijn een aantal atomen vervangen door „vreemde”, waarbij de symmetrie behouden blijft, maar de roosterdimensies eenigszins gewijzigd worden. Dit verschijnsel treedt bij vele kristallen op, o.a. zeer sterk bij de nog te bespreken tetraëdriet (blz. 32).

Is de vervanging belangrijk en wijken de vreemde atomen in verstrooiingsvermogen van röntgenlicht belangrijk van de „oorspronkelijke” af, dan is het gevolg, dat in de röntgenogrammen lijnen optreden, die door het oorspronkelijke kristal niet opgewekt zouden worden.

Volkomen zekerheid, dat een waargenomen reflex van een kristal, dat niet meer geheel uit de onvervangen atomen samengesteld is, ook door het oorspronkelijke kristal opgewekt wordt, is dus moeilijk te verkrijgen. Groote waarschijnlijkheid erlangt men, door vele kristallen te bestudeeren, waarbij de vervanging zoo weinig mogelijk in dezelfde richting plaats heeft, en door slechts sterke reflexen te beschouwen.

De reflexen in de vlakken (023), (310) en (203) zijn voldoende sterk en komen bij alle onderzochte kristallen voor. Die van (102) is zwak, maar treedt toch voldoende duidelijk bij de onderzochte arsenopyrietten op, om het waarschijnlijk te maken, dat zij ook door het zuivere Fe As S -rooster wordt opgewekt. Een reflex van een ander vlak (h o l), waarbij h oneven en l even is, kan niet met voldoende zekerheid geconstateerd worden, zoodat

¹⁾ Doelter, Handbuch der Mineralchemie, IV, 1, 610, 1926.



BRITISH MUSEUM

(203)

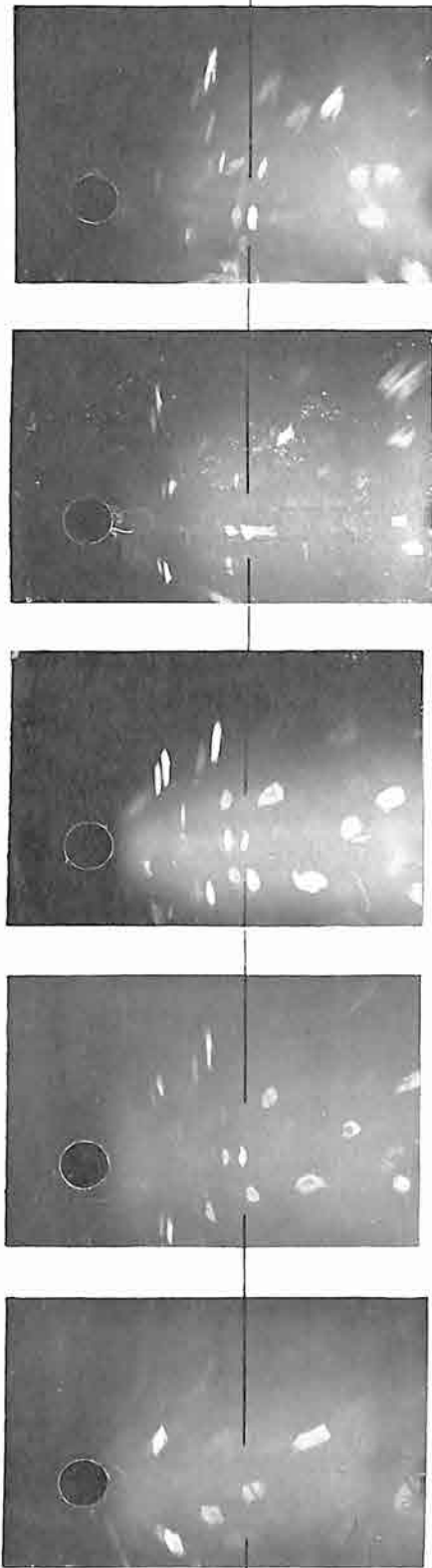


Fig. 3. Opnamen met draaiend kristal, waarbij de draaiingsas telkens in vlak (203) lag.

ten slotte de reflex van (102) het eenige criterium vormt voor de ruimtgroepbepaling.

Het vlak (203) vertoont een duidelijken reflex, hoewel deze door de ligging zeer nabij die van de sterk reflecteerende vlakken (400) en (242) lastig opgemerkt wordt. De $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ van de reflexhoeken zijn n.l. als volgt:

Tabel IV.

	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$
(203)	0,355
(400)	359
(242)	373

Op opname I (fig. 2) valt de reflex ongeveer samen met dien van (242), op II met dien van (400), terwijl ze op III buiten het film valt.

Om den reflex met zekerheid aan te toonen, is aan een goed ontwikkeld kristal met voldoende nauwkeurigheid het vlak (203) aangeslepen en met behulp hiervan zijn een aantal opnamen vervaardigd zoodanig, dat de as van draaiing telkenmale in het aangeslepen vlak valt, maar steeds in andere richting. Reflecteert het vlak (203) nu inderdaad, dan zal, hoe ook de as van draaiing gelegen is, de reflex steeds in den aequator vallen, terwijl de reflexen van de overige vlakken op de onderscheidene opnamen steeds op verschillende plaatsen gelegen zullen zijn.

In fig. 3 zijn eenige van deze opnamen afgedrukt. De juiste ligging van de draaiingsas is niet opgenomen, maar is ook van geen belang. Er blijkt uit de afbeeldingen, dat een reflex

$$\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0,355$$

vrijwel onveranderlijk op zijn plaats blijft; vlak (203) vertoont dus inderdaad een reflex.

Samenvatting.

Arsenopyriet, FeAsS , bezit zeer waarschijnlijk de symmetrie van V_h^{13} . De cel bevat acht moleculen, de atomen bezitten alle algemeene ligging. De coördinaten van elke atoomsoort zijn:

$$\begin{array}{l} x, y, z; \quad \frac{1}{2} - x, y + \frac{1}{2}, \bar{z}; \quad x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \quad \bar{x}, \bar{y}, z; \\ \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}; \quad x, \bar{y}, z; \quad \bar{x}, y, z; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}. \end{array}$$

waarin x betrekking heeft op de kristallografische a -as, y op de b -as en z op de c -as.

De afmetingen van de cel zijn:

$$\begin{array}{l} a = 6,44 \text{ \AA} \\ b = 9,52 \text{ ,,} \\ c = 5,63 \text{ ,,} . \end{array}$$

Het berekende S.G. is 6,28, terwijl experimenteel gevonden werd 5,9—6,2 en 6,269.

HOOFDSTUK II.

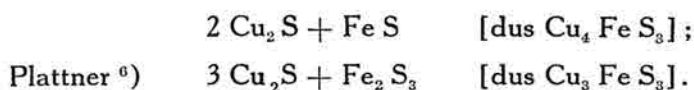
De structuur van borniet.

Borniet kristalliseert regulair. De habitus der kristallen is gewoonlijk kubisch, soms rhombendodekaëdrisch of ikositetraëdrisch. De weinige eenheidsvormen die waargenomen zijn, bezitten alle holoëdrische symmetrie. Daar b.v. ook nimmer een polariteit van de drietallige assen waargenomen is, bestaat er geen reden een geringere symmetrie dan de holoëdrische aan te nemen. ¹⁾

Mineragrafisch is het in gepolariseerd opvallend licht bijna steeds isotroop, er zijn echter ook specimina met zwakke dubbelbreking aangetroffen. ²⁾

Naar de kleur van het polijstvlak laten zich tenminste drie soorten borniet onderscheiden, n.l. een purperkleurige, een bruine en een violette variëteit. ³⁾

De samenstelling wordt tamelijk sterk wisselend gevonden, zoodat een aantal scheikundige formules voorgesteld zijn. Phillips ⁴⁾ en Berzelius ⁵⁾, die als eersten een nauwkeurige analyse maakten, komen tot de formule:



Forbes ⁷⁾ vermoedt, dat het mineraal steeds een mengsel is, in hoofdzaak van Cu S en Cu₂ S, waarin het koper gedeeltelijk door ijzer kan zijn vervangen.

Rammelsberg ⁸⁾ meent de volgende samenstelling te moeten aannemen:



¹⁾ Groth-Mieleitner. Mineralogische Tabellen, 22, 1921.
Hintze. Handbuch der Mineralogie I, 1, 903, 1904.

²⁾ Schneiderhöhn. Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung von Erzen u.s.w., 232, 1922.

³⁾ Murdoch. Microscopical determination of the opaque minerals, 62 en 65, 1916.

⁴⁾ Min. 299, 1823.

⁵⁾ Årsber., 140, 1823.

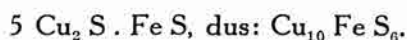
⁶⁾ Pogg. Annalen, 47, 351, 1839.

⁷⁾ Edinb. N. Phil. Journ. 50, 278, 1851.

⁸⁾ Mineralchemie, 74, 1875.

waarin m en n veranderlijk zijn binnen niet nader aangegeven grenzen, dus Cu_3FeS_3 , Cu_4FeS_4 , Cu_5FeS_4 , enz.

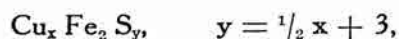
Cleve ¹⁾ geeft aan skandinaafsche bornieten de formule:



Groth ²⁾ leidt de verbinding af van het hypothetische ferri-sulfozuur H_3FeS_3 en schrijft Cu_3FeS_3 , terwijl het hoogere Cu-gehalte van vele bornieten door vaste oplossing van Cu_2S in het sulfozout verklaard wordt.

Harrington ³⁾ analyseert een aantal Amerikaansche soorten en komt tot de samenstelling Cu_5FeS_4 . Door bijmenging van chalcopriet wordt het afwijkende ijzer- of zwavelgehalte verklaard.

Kraus en Goldsberry ⁴⁾ bespreken de bekende analyses en geven ten slotte een uitdrukking voor de samenstelling:



waarin x kan varieeren van 6 tot 76. Borniet zou dus zoowel de samenstelling Cu_3FeS_3 als Cu_5FeS_4 kunnen bezitten.

Rogers ⁵⁾ neemt aan, dat borniet een vaste oplossing van Cu_2S in CuFeS_2 is.

Allen ⁶⁾ concludeert na een uitvoerige kritiek van de door anderen uitgevoerde en naar aanleiding van door hemzelf verrichte analyses van materiaal, dat mineragrafisch nauwkeurig uitgezocht is, dat het zuivere mineraal borniet de samenstelling Cu_5FeS_4 bezit.

Wij zien dus, dat de aangenomen formules veelal tusschen Cu_3FeS_3 en Cu_5FeS_4 schommelen. Eigenlijk mag alleen het resultaat van Allen betrouwbaar genoemd worden, omdat hij, in tegenstellingen met de andere onderzoekers, in staat was de homogeniteit van het analysenmateriaal mikroskopisch vast te stellen. Het is derhalve zeer waarschijnlijk, dat we Cu_5FeS_4 als de juiste formule moeten aanzien.

Voor het röntgenografisch onderzoek is van een kristalfragment [Cornwall] met een kubusribbe van ongeveer 2 mm. lengte, een

1) Geol. För. Förh., 2, 526, 1875.

2) Tabell. Übers. d. Min., 22, 1882.

3) Am. Journ., 16, 151, 1903.

4) Neues Jahrb. d. Min., II, 133, 1914.

5) Science, 42, 386, 1915.

6) Am. Journ., 41, 410, 1916.

opname volgens de methode van Schiebold gemaakt; de draaiingsas viel samen met de kubusribbe ($\text{Fe } K_{\alpha}$ en β -stralen). In fig. 4 is de opname geteekend.

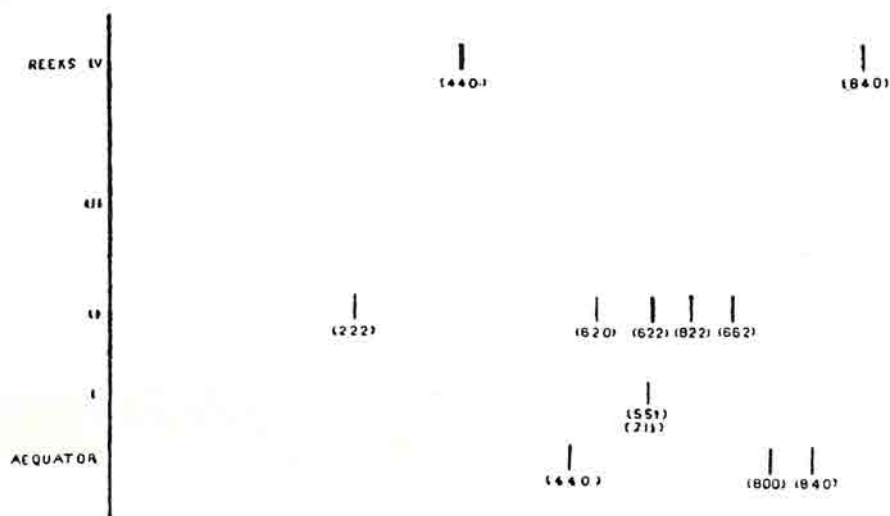


Fig. 4. Opname met draaiend kristal. De draaiingsas is // a.

De afstanden van den aequator tot de verschillende reekslijnen zijn als volgt:

aeq: — I reeks	~ 5 mm.	$a = 11,70 \text{ \AA}$
„ — II „	11,3 „	$a = 10,96 \text{ „}$
„ — III „	30 „	$a = 10,92 \text{ „}$

De derde reeks is niet met zekerheid aanwezig, de eerste is door eenige zwakke lijnen vertegenwoordigd. Uit de opname blijkt dus $a \sim 11 \text{ \AA}$ of misschien een veelvoud van deze waarde.

Een poederopname geeft waarden van $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$, waarin ϑ de hoek is tusschen den invallenden en den afgebogen straal, zooals in Tabel V op blz. 14 is aangegeven. De voor deze opname gebruikte borniet is afkomstig van Kiruna. Mineragrafisch onderzocht ver-

Tabel V.

vlak	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$		intensiteit			
	ber.	waarg.	ber. voor u =		gem.	waarg.
			0,35	0,375		
111	0,024		15,4	0,1	8	
200	32		0	0	0	
220	63		100	32,6	66	
311	87	0,087	3,1	0,0	2	2
222	95	95	6	12,7	9	3
400	127	127	28	20	24	4
331	150	151	9,6	0,0	5	3
420	158		0	0	0	
422	190		13	18,6	16	
440 β	208	216	21	0,0	14	4
333 511	214				10	
440	253	254	76	123	100	10
531	277		3,8	0,0	2	
442 600	285		5,5	0	3	
620	317		2,3	9,8	6	
533	341		0,1	0,0	0	
622	348	348	0,0	8,3	4	3
444	380	379	4,4	13,6	9	2
551 711	403	404	16	0,0	8	
640	411		0	0	0	
642	443		25	14	19	1
731 553	467	470	11,5	0,0	6	
800	507	507	12	29,7	21	4
733	530		10	0,0	5	
820 644	538		1,1	0,0	1	
822 660	570		26	9,5	18	1
751 555	593		6,1	0,0	3	
662	601	597	1,3	5,8	4	1
840	632	630	9	33,6	21	2
911 753	657		8	0,0	4	
842	665		16	0,0	8	
664	697		0,1	7	4	
931	720		2,5	0,0	1	
844	760	760	55	142	99	9
933 771	783		12	0,0	6	

De sterkste lijn is met een intensiteit = 10 geschat. De niet op de tabel voorkomende vlakken reflecteeren niet.

toont dit erts slechts weinig onbetekenend kleine insluitsels van vreemd mineraal; uit de analyse volgt met groote benadering de samenstelling $\text{Cu}_5 \text{Fe S}_4$.¹⁾

Uit de opname blijkt, dat nagenoeg alle waarden geheele veelvouden zijn van 0,0317, een enkele echter van een viermaal zoo kleinen deeler, n.l. 0,0079. Uit de laatste waarde volgt voor de lengte van de ribbe van den elementairen kubus $a = 10,88 \text{ \AA}$, een waarde die goed overeenkomt met die, welke wij uit de opname met daaiend kristal afleidden.

Wordt voor het S.G. 5,1 aangenomen,²⁾ dan is het gewicht van den elementairen kubus $10,88^3 \cdot 5,1 = 6530 \cdot 10^{-24} \text{ gr}$.

Het gemiddelde van vijf analyses van Zweedsche borniet is:

Cu.....	62,6%
Fe.....	11,5%
S	25,9%

Wanneer wij geen gebruik maken van eenige formule-interpretatie en direct met behulp van bovenstaande gehaltecijfers de aantallen atomen in den elementairen kubus berekenen, dan wordt gevonden:

Cu.....	38,7	atomen
Fe.....	8,09	„
S	31,75	„

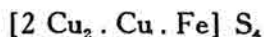
In een regulieren elementairen kubus kunnen de onderling gelijkwaardige plaatsen voorkomen in de navolgende aantallen:³⁾

1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 16, 24, 32, 48, 64, 96, 192.

Het lijkt dus aannemelijk, de aantallen atomen aldus te stellen:

Cu.....	40
Fe.....	8
S	32

Van deze kunnen de Cu-atomen niet alle aequivalent zijn. Wordt de formule geschreven:



¹⁾ Doelter. Handb. d. Mineralchemie, IV, 1, 152, 1926.

²⁾ Allen, l.c.

³⁾ Wyckoff. The analytical expression etc., 176 en 177, 1924.

(d.i. $2 \text{ Cu}_2 \text{ S} \cdot \text{Cu S} \cdot \text{Fe S}$, maar alle S gelijkwaardig), dan ligt dus de veronderstelling voor de hand, dat de koperatomen als Cu^{I} en Cu^{II} voorkomen, ¹⁾ resp. in aantallen van 32 en 8.

De combinatie:	Cu^{II}	8
	Fe	8
	Cu^{I}	32
	S	32

kan in de volgende ruimtegroepen voorkomen: ²⁾

T_h^4 :	8f	8g	32b
T_d^5 :	8i	8e	32c
O^4 :	8f	8g	32b
O_h^7 :	8f	8g	32b

De rangschikking 8i, 8e, 32c is geheel gelijk aan 1a, 1b, 4a, die o.a. in T_d^1 mogelijk is.

De kubus met atomen op de plaatsen 8i, 8e, 32c is dus nimmer een elementaire kubus, daar hij opgebouwd gedacht kan worden uit acht identieke kleinere. Nu is een elementaire kubus met een ribbe gelijk aan de helft van $10,88 \text{ \AA}$ voor borniet niet aannemelijk, o.m. zijn de lijnen, waarvoor $\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0,087$ en $0,151$ op de poederopname, dan onverklaarbaar. Men kan ze bezwaarlijk toeschrijven aan onregelmatigheden in het bornietrooster, tengevolge van aanmerkelijke substitutie van „oorspronkelijke” atomen door vreemde; verg. hiervoor blz. 21.

T_d^5 is derhalve uitgesloten.

Bij de tweede rangschikking, welke mogelijk is bij de ruimtegroepen T_h^4 , O^4 en O_h^7 en de symmetrie van de laatste groep bezit, zou de verdeling van de atomen op een lichaamsdiagonaal van den kubus als volgt zijn (fig. 5):

¹⁾ Gewoonlijk wordt aangenomen, dat in verbindingen als borniet geen ionen doch atomen voorkomen, maar de hypothese is tamelijk willekeurig. Verg. bv. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, VII en VIII, 1926 en 1927. De indiceering Cu^{I} en Cu^{II} is dus meer structuurtheoretisch dan chemisch bedoeld.

²⁾ Wyckoff, l.c.

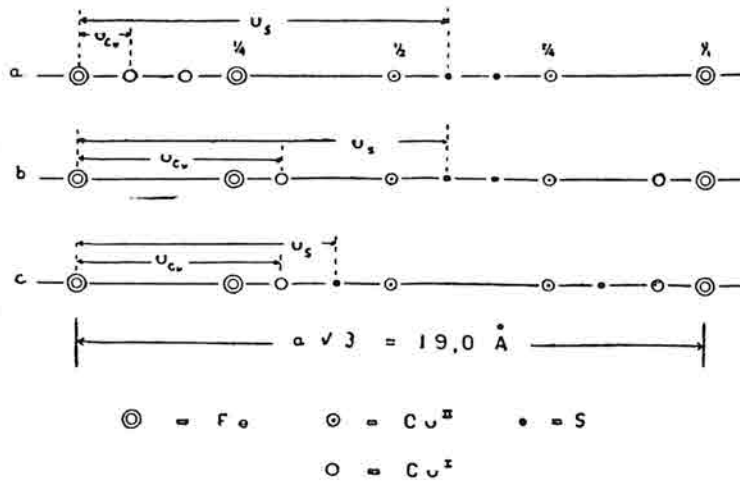


Fig. 5. Atomenverdelingen langs een kubusdiagonaal in de ruimtegroepen Th^4 , O^4 en Oh^7 bij de verschillende mogelijke waarden van u_{Cu} en u_{S} .

Geen van deze ordeningen is aannemelijk. Ook al onderstelt men, dat de werkingssferen der atomen zelfs niet in eerste benadering constant zijn, dan nog levert de ervaring, verkregen bij de bestudeering van andere structuren, voldoende grond om de rangschikkingen a, b en c onaannemelijk te achten. Volgens Goldschmidt¹⁾ wordt de rekening (tabel VI):

Tabel VI.

	atomen op $\frac{1}{4}$ kubusdiagonaal	werkingsfeer in Å
a	$\text{Fe} + 2 \text{Cu}^{\text{I}}$	$2,52 + 2 \cdot 2,54 = 7,60$
b	$\text{Cu}^{\text{II}} + 2 \text{S}$	$2,54 + 2 \cdot 2,08 = 6,70$
c	$\frac{1}{2} \text{Fe} + \frac{1}{2} \text{Cu}^{\text{II}} + \text{Cu}^{\text{I}} + \text{S}$	$1,26 + 1,27 + 2,54 + 2,08 = 7,15$

De lengte van $\frac{1}{4}$ kubusdiagonaal bedraagt:

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = 4,73 \text{ Å.}$$

¹⁾ Goldschmidt. Geoch. Verteilungsgesetze, VII, 1926.

Het blijkt derhalve, dat een structuur met de onderling gelijkwaardige atomen 8 Fe, 8 Cu^{II}, 32 Cu^I en 32 S niet aannemelijk is. Het is nu de vraag of er meer combinaties plausibel zijn, zoodat wij niet tot de onuitvoerbare opgave geleid worden alle mogelijke ordeningen na te gaan, zonder dat over de gelijkwaardigheid van chemisch gelijke atomen à priori iets verondersteld wordt. ¹⁾

De formule $\text{Cu}_5 \text{Fe S}_4$ worde dan als volgt gesplitst:

- a. $\text{Fe Cu}^{\text{II}} \text{Cu}_4^{\text{I}} \text{S}_4$;
- b. $\text{Fe S} \cdot \text{Cu}^{\text{II}} \text{S} \cdot 2 \text{Cu}_2^{\text{I}} \text{S}$;
- c. $\text{Fe Cu}_4^{\text{I}} \text{S}_3 \cdot \text{Cu}^{\text{II}} \text{S}$;
- d. $\text{Fe Cu}^{\text{II}} \text{S}_2 \cdot 2 \text{Cu}_2^{\text{I}} \text{S}$.

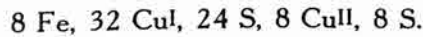
a. werd boven besproken.

In b. zijn drie ongelijkwaardige soorten zwavel-atomen aanwezig; de verdeling is in de cel:



Deze is in geen der ruimtgroepen mogelijk.

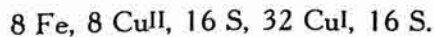
Bij c. is de verdeling:



Ook deze komt in geen der ruimtgroepen voor.

De eenige plausible mogelijkheid is dus nog d, waarin een „molecuulverbinding” van 1 chalcopryiet — 2 chalcosien gezien kan worden.

De verdeling is dan:



Deze combinatie kan in de ruimtgroepen T_h^4 , O^4 en O_h^7 voorkomen. De rangschikkingen zijn in de drie groepen dezelfde, n.l. 8 f, 8 g, 16 b, 16 c, 32 b, waarbij alle atomen, behalve die welke volgens 32 b zijn geplaatst, liggingen zonder vrijheidsgraad bezitten, terwijl de plaatsen, die volgens 32 b zijn geordend, één vrijheidsgraad hebben. De structuur, met de parameterwaarde $u = 0,375$ is in fig. 6 geteekend.

¹⁾ Verg. Physica, 5, 292, 1925.

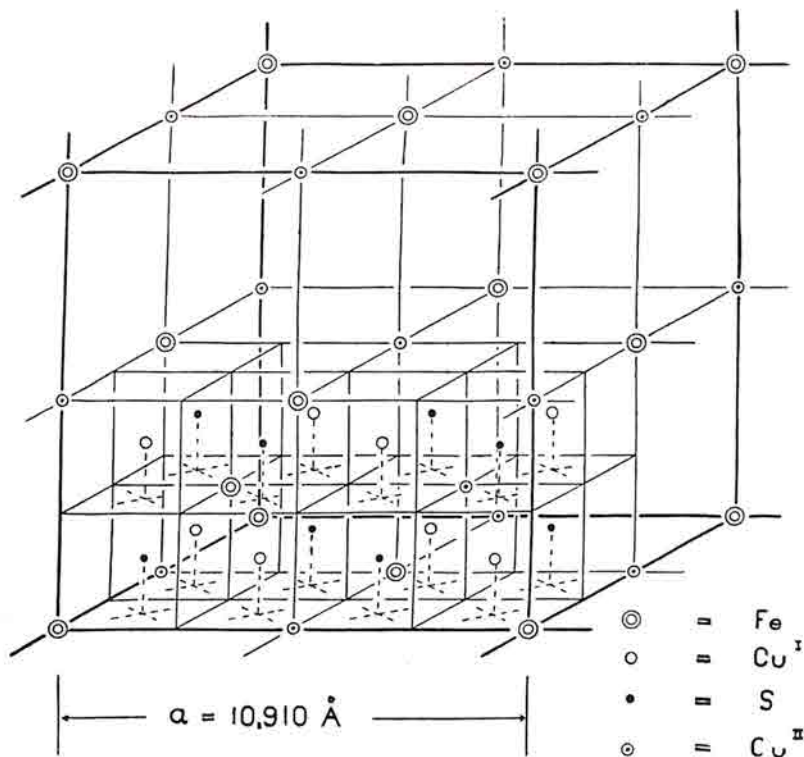


Fig. 6. De structuur van borniet.

Voor deze ordening is een intensiteitsberekening van de lijnen der poederopname gemaakt volgens de formule:

$$I = \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \cdot \frac{1}{\cos \frac{\vartheta}{2} \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \cdot |S|^2 \cdot n^1)$$

1) ϑ is de hoek tusschen invallenden en afgebogen straal, n het aantal vlakken van den eenheidsvorm.

$\frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}$ = polarisatiefactor.

$\frac{1}{\cos \frac{\vartheta}{2} \cdot \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}$ = Lorentzfactor voor poederopnamen.

$|S|^2$ = structuurfactor, die van den vorm is:

$$|S|^2 = [A_1 \{ \cos 2 \pi (p_1 h + q_1 k + r_1 l) + \cos 2 \pi (p_1' h + q_1' k + r_1' l) + \dots \} + A_2 \{ \cos 2 \pi (p_2 h + q_2 k + r_2 l) + \dots \}]^2 + [A_1 \{ \sin 2 \pi (\text{enz., als boven}) \}]^2 +$$

waarin:

A_1, A_2, \dots de atoomnummers,
 p, q, r de coördinaten der atomen,
 h, k, l de indices der eenheidsvormen.



Over het geheel genomen voldoen de berekende waarden tamelijk goed aan de waarneming (5de en 7de kolom van tabel V), maar de onderlinge sterkteverhouding van b.v. $\{311\}$ en $\{222\}$ is niet bevredigend. Verandering van de parameterwaarde geeft een verloop van berekende intensiteiten zzoals in fig. 7 aangegeven.

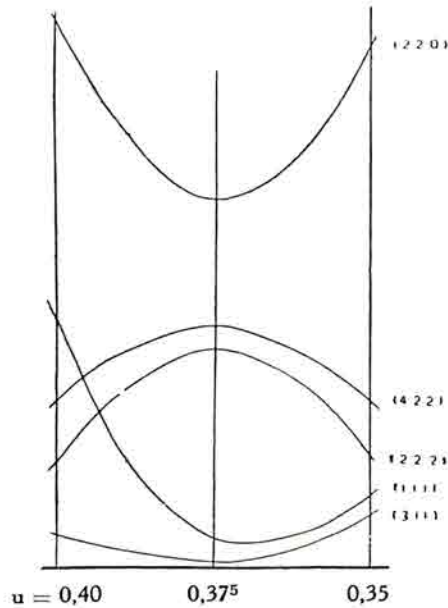


Fig. 7. Berekende intensiteitsverhouding van enkele eenheidsvormen bij verschillende u .

Bij $u = 0,35$ en $u = 0,40$ is de verhouding van de genoemde lijnen meer bevredigend, terwijl ook de overige lijnen beter met de waarneming overeenkomen (vierde kolom van tabel V, blz. 14).

Een tusschengelegen waarde $u = 0,36^5$ of $= 0,38^5$ voldoet het best (zesde kolom). De keus tusschen deze twee waarden is niet gemakkelijk, omdat alle berekende intensiteiten voor de twee waarden nagenoeg gelijk zijn (fig. 7). Eén lijn vormt eenigszins een uitzondering, n.l. die welke afkomstig is van $\{111\}$. Deze is voor $u = 0,36^5$ minder sterk dan voor $u = 0,38^5$, zoodat de eerste waarde waarschijnlijker is, want een reflex van $\{111\}$ kan niet worden waargenomen. Een tweede reden, om $0,36^5$ te verkiezen kan gevonden worden in de opmerking, dat somtijds de werkingsstraal van het

Fe-atoom die van Cu vrij belangrijk overtreft,¹⁾ hoewel beide stralen in den regel als nagenoeg gelijk worden opgegeven, resp. als 1,26 en 1,27 Å. ²⁾ Is die van Fe in het bornietrooster inderdaad grooter, dan zal het Cu^I-atoom op de plaats $u \sim 0,37^5$ op de kubusdiagonaal zich dicht bij het Cu^{II}-atoom dan bij het Fe-atoom bevinden.

De bornietsoorten van verschillende vindplaatsen, waarvan de analyses nogal sterk schommelen, vertoonen opnamen, welke onderling niet merkbaar verschillen, ook de zwarteheidsverhoudingen van de lijnen zijn zeer constant.

Onderzocht werden de soorten afkomstig van:

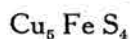
Kiruna, Burra Burra, Cornwall (2 ×) en Tasmanië.

Alle door Murdoch genoemde variëteiten stonden helaas niet ter beschikking. Slechts één afwijkend getinte kon bestudeerd worden, n.l. een in het polijstvlak bruingekleurde soort, afkomstig van Burra Burra bij Adelaide. Het röntgenogram ervan is volkomen gelijk aan dat van de normale violette bornietsoorten.

Precisie-opnamen ³⁾ van de onderzochte soorten toonen aan, dat alle een gelijke kubusribbe bezitten, n.l.:

$$a = 10,910 \pm 0,005 \text{ \AA.}$$

De afwijkingen in de samenstelling van de ideaal-formule



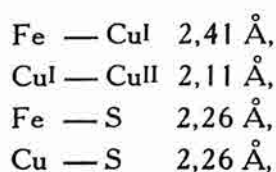
moeten, zeker voor zoover het de oudere analyses betreft, dus wel voor een groot deel verklaard worden door bijmenging van andere mineralen. Dat ook substitutie van de „oorspronkelijke” atomen door vreemde in eenigszins belangrijke mate kan plaats hebben, is na het chemische onderzoek van Allen en de röntgenografische bestudeering, niet waarschijnlijk.

De boven afgeleide structuur, die in enkele opzichten aan die van de spinellen herinnert, lijkt ook ten opzichte van de atoomwerkingsstralen, aannemelijk. Wij vinden, bij $u = 0,36^5$, voor de atoom-afstanden:

¹⁾ Zt. f. anorg. Ch., 160, 185, 1927.

²⁾ Goldschmidt, l.c., VII.

³⁾ Physica, 7, 23, 1927.



waarden, die in tamelijk goede overeenstemming zijn met die welke volgens Goldschmidt verwacht mogen worden:

$$\begin{aligned} \text{Fe} - \text{Cu} &= 1,26 + 1,27 = 2,53 \text{ \AA} \quad ^1) \\ \text{Cu} - \text{Cu} &= 1,27 + 1,27 = 2,54 \text{ \AA} \\ \text{Fe} - \text{S} &= 1,26 + 1,04 = 2,30 \text{ \AA} \\ \text{Cu} - \text{S} &= 1,27 + 1,04 = 2,31 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Voor het S.G. wordt berekend:

$$\text{Vol. van den kubus is } 10,910^3 = 1290 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

Het gewicht van 8 moleculen Cu_5FeS_4 bedraagt:

$$8 [501,97 \cdot 1,662 \cdot 10^{-24}] = 6670 \cdot 10^{-24} \text{ gr.};$$

$$\text{zoodat het S.G. is: } = \frac{6670}{1290} = 5,17.$$

Opgegeven wordt 4,9 — 5,2.

Splijting bezit het kristal zeer weinig; deze eigenschap hangt waarschijnlijk samen met de plaatsing van de Cu-atomen, (verg. blz. 42).

Het verdient ten slotte nog vermelding, dat de door vele auteurs aangenomen samenstelling Cu_3FeS_3 zeer waarschijnlijk verworpen moet worden; de mogelijkheid bestaat echter, dat de door Murdoch onderscheiden variëteiten, welke niet door ons onderzocht werden, geheel van borniet te onderscheiden mineralen zouden blijken te zijn met andere samenstelling, S.G., kleur, enz. en misschien de samenstelling Cu_3FeS_3 bezitten.

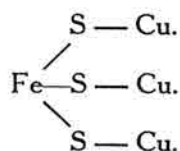
Niet alleen pleiten de zorgvuldige chemische analyses van Allen, aan de hand van mineragrafisch onderzoek, voor onze aanname, maar ook de röntgenografische bestudeering. Immers, in de veronderstelling, dat de samenstelling Cu_3FeS_3 zou zijn, vinden wij,

¹⁾ Goldschmidt, l.c., VII. In borniet onderstellen wij hier atomen aanwezig.

bij een S.G. van 5,1, ¹⁾ de volgende aantallen atomen per elementairen kubus met ribbelengte $a = 10,9 \text{ \AA}$:

Cu.....	34,7.
Fe.....	11,6.
S	34,7.

In verband met de mogelijke gelijkwaardige plaatsen lijken de meest waarschijnlijke aantallen dus resp. 36, 12 en 36. Deze combinatie kan niet voorkomen; het is dus noodig aan te nemen, dat gelijke atomen ongelijkwaardig zijn, hetgeen niet in overeenstemming zou zijn met de onderstelde chemische constitutie:



Een splitsing van elk der groepen is weinig plausibel; schrijft men $\text{Fe}_2 \text{S}_2 \cdot 3 \text{Cu}_2 \text{S}$, dan wordt een verdeling verkregen:

$$\text{Fe } 12, \text{Cu } 36 \text{ en S } 18 + 18,$$

een combinatie, die evenmin kan optreden.

Het is bijna onmogelijk om te bewijzen, dat er op geen enkele wijze een combinatie van de atomen, overeenkomend met de formule $\text{Cu}_3 \text{FeS}_3$, zou zijn te vormen; wij stuiten dan op dezelfde moeilijkheden, die op blz. 18 werden bedoeld. Maar uit het voorgaande is toch wel duidelijk, dat de samenstelling $\text{Cu}_5 \text{FeS}_4$ ook op grond van structuur-onderzoekingen zeer waarschijnlijk de juiste is.

De rangschikkingen rondom de Fe-atomen is, bij $u = \frac{3}{8}$, als in A fig. 8, blz. 24; in B is de omgeving van een S-atoom aangegeven, in C en D resp. die van Cu_I en Cu_{II} .

¹⁾ Wanneer men aanneemt, dat de meeste bornietsoorten uit $\text{Cu}_3 \text{FeS}_3$ met tamelijk veel vreemde materie in „vaste oplossing” bestaan, dan is het gemiddelde cijfer van het S.G. van borniet niet gelijk aan dat van de zuivere verbinding $\text{Cu}_3 \text{FeS}_3$ en wij zouden hier een eenigszins lagere waarde moeten invullen. Er bestaat echter geen aanwijzing voor een juiste schatting van de waarde.

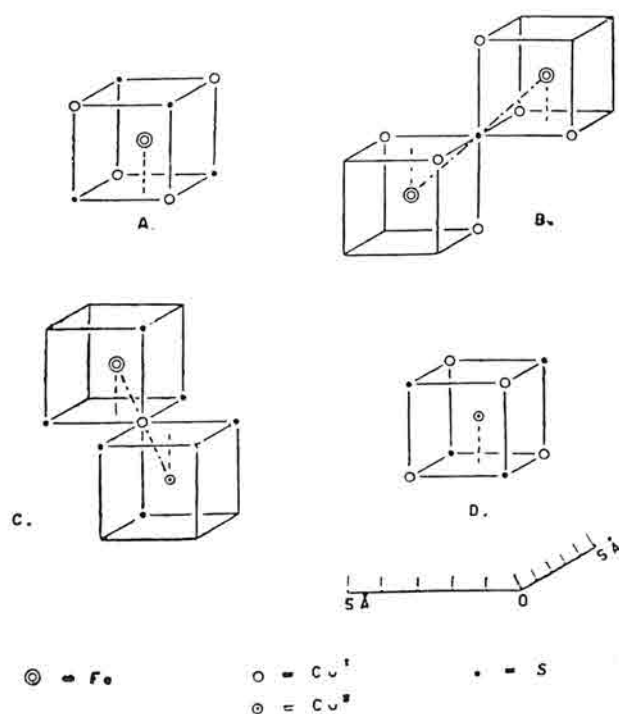


Fig. 8. De omgevingen van elk der atomen in borniet.

Samenvatting.

Borniet kristalliseert regulair holoëdrisch (O_h^7) en heeft waarschijnlijk een nagenoeg constante samenstelling: Cu_5FeS_4 .

De coördinaten van de atomen zijn:

$$\text{Fe (8 f): } 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, 0; \\ \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}.$$

$$\text{Cu (8 g): } \frac{1}{2}, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, 0; 0, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \\ \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}.$$

(32 b):

$$u, u, u; u + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}, u; u + \frac{1}{2}, u, u + \frac{1}{2}; u, u + \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}; \\ u, \bar{u}, \bar{u}; u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{u}; u + \frac{1}{2}, \bar{u}, \frac{1}{2} - u; u, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} - u; \\ \bar{u}, u, \bar{u}; \frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2}, \bar{u}; \frac{1}{2} - u, u, \frac{1}{2} - u; \bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u; \\ \bar{u}, \bar{u}, u; \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} - u, u; \frac{1}{2} - u, \bar{u}, u + \frac{1}{2}; \bar{u}, \frac{1}{2} - u, u + \frac{1}{2};$$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u; \frac{3}{4} - u, \frac{3}{4} - u, \frac{1}{4} - u; \\
& \frac{3}{4} - u, \frac{1}{4} - u, \frac{3}{4} - u; \frac{1}{4} - u, \frac{3}{4} - u, \frac{3}{4} - u; \\
& \frac{1}{4} - u, u + \frac{1}{4}, u + \frac{1}{4}; \frac{3}{4} - u, u + \frac{3}{4}, u + \frac{1}{4}; \\
& \frac{3}{4} - u, u + \frac{1}{4}, u + \frac{3}{4}; \frac{1}{4} - u, u + \frac{3}{4}, u + \frac{3}{4}; \\
& u + \frac{1}{4}, \frac{1}{4} - u, u + \frac{1}{4}; u + \frac{3}{4}, \frac{3}{4} - u, u + \frac{1}{4}; \\
& u + \frac{3}{4}, \frac{1}{4} - u, u + \frac{3}{4}; u + \frac{1}{4}, \frac{3}{4} - u, u + \frac{3}{4}; \\
& u + \frac{1}{4}, u + \frac{1}{4}, \frac{1}{4} - u; u + \frac{3}{4}, u + \frac{3}{4}, \frac{1}{4} - u; \\
& u + \frac{3}{4}, u + \frac{1}{4}, \frac{3}{4} - u; u + \frac{1}{4}, u + \frac{3}{4}, \frac{3}{4} - u.
\end{aligned}$$

$$u \sim 0,36^5.$$

$$\begin{aligned}
S(16b): & \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}; \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{1}{8}; \frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{5}{8}; \frac{1}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}; \\
& \frac{1}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}; \frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{7}{8}; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{3}{8}; \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}; \\
& \frac{7}{8}, \frac{1}{8}, \frac{7}{8}; \frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}; \frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}; \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{3}{8}; \\
& \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{1}{8}; \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}; \frac{3}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}; \frac{7}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(16c): & \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8}; \frac{3}{8}, \frac{7}{8}, \frac{1}{8}; \frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \frac{3}{8}; \\
& \frac{1}{8}, \frac{5}{8}, \frac{1}{8}; \frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{5}{8}; \frac{5}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}; \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}; \\
& \frac{7}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}; \frac{1}{8}, \frac{7}{8}, \frac{3}{8}; \frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{7}{8}; \frac{5}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}; \\
& \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}; \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}.
\end{aligned}$$

De lengte van de ribbe van den elementairen kubus bedraagt:

$$a = 10,910 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

en het berekende S.G. is 5,17.



HOOFDSTUK III.

De structuur van tetraëdriet.

Algemeen.

Het mineraal tetraëdriet wisselt belangrijk in samenstelling. Het bevat een of meer van de metalen Cu, Ag, Zn, Fe, Pb, Hg, voorts een of meer der elementen Sb, As, Bi en ten slotte S.

De juiste formule is niet bekend en wij laten deze voorloopig onbesproken, ze luidt ongeveer $\text{Cu}_3 \text{Sb S}_{3 \text{ à } 4}$, waarin steeds een gedeelte van het Cu vervangen is door een ander metaal en Sb door As of soms ook door Bi.

Het mineraal kristalliseert hexakistetraëdrisch en is in opvallend gepolariseerd licht isotroop.¹⁾ Het gevolg van deze zeer hoge symmetrie is, dat de kristallen, ondanks de zeer verschillende samenstelling, onderling niet te onderscheiden zijn en dat als één mineraal wordt aangemerkt, wat eigenlijk een groep van mineralen vormt, geheel op dezelfde wijze als bij apatiet, toermalijn en andere.

Röntgenografisch onderzoek.

Van een kristal, dat mineragrafisch onderzocht nagenoeg geheel homogeen was, werd van een aangeslepen vlak (110) een opname volgens Schiebold²⁾ gemaakt, zóó, dat de draaiingsas met de kristallografische a-as samenviel. De opname, die in fig. 9 is weergegeven, vertoont de volgende afstanden tusschen reekslijnen:

aequator — I reeks	6 mm.;	$a = 9,8 \text{ \AA}$
„ — II „	12 „ ;	$a = 10,4 \text{ „}$
„ — III „	20,5 „ ;	$a = 10,3 \text{ „}$
„ — IV „	33 „ ;	$a = 10,4 \text{ „}$

(Fe K_{α} en β -stralen; diameter van de camera 60 mm).

a is dus gemiddeld:

$$a \sim 10,3 \text{ \AA}.$$

¹⁾ Schneiderhöhn. Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung von Erzen, 239, 1922.

²⁾ Verg. blz. I.

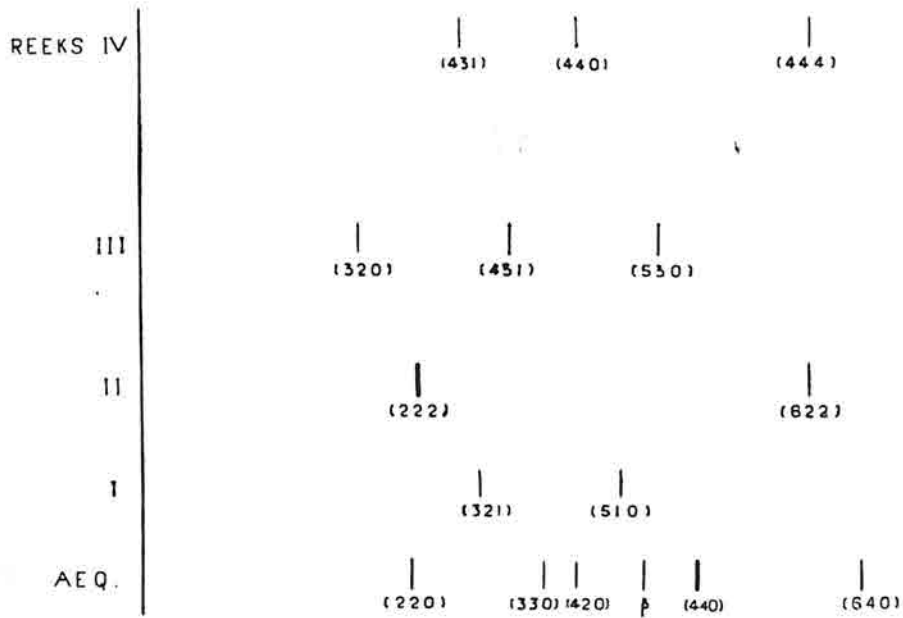


Fig. 9. Opname met draaiend kristal. De draaiingsas is // a.

Het S.G. bedraagt ongeveer 4,90, zoodat de inhoud van een elementairen kubus $10,3^3 \cdot 10^{-24}$ ccm. = $1090 \cdot 10^{-24}$ ccm. en het gewicht $1090 \cdot 4,90 \cdot 10^{-24}$ gr. = $5340 \cdot 10^{-24}$ gr. bedraagt.

De samenstelling van de kristallen van Kapnik, welke voor dit onderzoek werden gebezigd, is ongeveer de volgende: ¹⁾

Tabel VII.

	gew. %	verhouding van de aantallen atomen
Cu	40	100
Zn	7	17
Sb	26	34
S	27	134
	<hr/> 100	<hr/> 285

¹⁾ Hintze. Handbuch der Mineralogie I, 1, 1116, 1904. Gemiddelde van vier analyses.

Het gewicht van deze 285 atomen bedraagt $26440 \cdot 10^{-24}$ gr., zoodat in een elementairen kubus $\frac{5340}{26440} \times$ het aantal atomen in de laatste kolom genoemd, aanwezig is, of uitgerekend: Cu 20,2; Zn 3,4; Sb 6,8 en S 27,0, derhalve ongeveer 8 „moleculen” $\text{Cu}_3 \text{Sb S}_3 \text{ à } 4$ (tabel VIII).

Tabel VIII.

Afgeleid uit de analyses		Aantal atomen per cel berekend voor 8 molekulen:		
		$\text{Cu}_3 \text{Sb S}_3$	$\text{Cu}_3 \text{Sb S}_{3+x}$	$\text{Cu}_3 \text{Sb S}_4$
Cu	20	24	24	24
Zn	3,4			
Sb	6,8	8	8	8
S	27	24	$24 + X$	32

Een poederopname van tetraëdriet van Valeomore volgens de belichtingsmethode van Debije en Scherrer, eveneens met Fe K_{α} en β -stralen, gaf waarden van $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$, waarin ϑ de hoek tusschen invallenden en afgebogen straal is, zooals in tabel IX is opgegeven. De waarden klimmen met een nagenoeg constant verschil van 0,0176 of een veelvoud hiervan, terwijl voor enkele intervallen het verschil de helft bedraagt. De uit het diagram met draaiend kristal opgenomen, afgeleide waarde van $a = 10,3 \text{ \AA}$, komt overeen met een onderling verschil van 0,0090, zoodat de juiste waarde ¹⁾ (voor tetraëdriet van Valeomore) blijkbaar de helft van 0,0176 is of 0,0088. Hieruit volgt voor a de waarde $a = 10,29 \text{ \AA}$.

In de tweede kolom van de tabel zijn de berekende waarden van $\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$ opgenomen en in de eerste de indices van de kristalvlakken, die met deze waarden volgens de betrekking van Bragg correspondeeren.

¹⁾ Verg. ook blz. 37.

Tabel IX.

Vlak	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$		int.		Vlak	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$		int.	
	ber.	waarg.	ber.	w.		ber.	waarg.	ber.	w.
220	0,070	0,073	—	1	721 633 552	475	477	—	1
310 222 β	88	88	1,5	3	642	493	494	—	1
222	106	105	10,4	10	651 732 662 β	546	545	0,8	2
320	114	114	—	1	800	562	563	2,4	3
321	123	124	—	1	811 741 554	580	584	—	1
400	141	140	1,1	2	653	615	614	—	3
330 411	158	158	—	1	831 750 743	651	649	—	2
		196	—	1	662	668	667	5,6	4
422	211	211	—	1	752 844 β	686	684	1,9	1
511 333 } 440 β }	237	230	1,2	4	840	703	703	1,2	1
432 520	254	247	—	1	910 833	721	719	—	1
521	264	264	—	2	842	757	754	—	3
440	281	282	8,6	9	930 851 754	791	789	2,7	4
433 530	299	297	—	1	932 763	827	825	—	2
622 β	318	321	1,0	1	844	844	844	15,0	7
532 611	334	333	—	3	10 11 772	897	895	—	2
620	352	351	—	1	10 20 862	913	910	—	1
622	387	388	6,7	8	854 10 21	923	921	—	1
631	405	407	—	1	10 22 666	949	948	18,7	7
444	423	424	0,4	1	10 31 952 765	967	961	—	7
550 543 } 710 }	439	442	—	1					



Bij het vergelijken van de opnamen van tetraëdriet en sfaleriet, ZnS, valt de groote overeenstemming in het oog. Niet alleen zijn alle sfalerietlijnen ook als sterke tetraëdrietlijnen aanwezig, maar de onderlinge zwarteheidsverhoudingen zijn ook opvallend gelijk. De twee opnamen verschillen alleen daarin, dat bij tetraëdriet een aantal zwakke lijnen optreden, die op de sfaleriet-opname niet aanwezig zijn en dat de lijnen gezamenlijk iets verschoven zijn. In fig. 10 zijn de opnamen onder elkaar afgebeeld.

Bij tetraëdriet zijn de lijnen t.o.v. die van sfaleriet iets verplaatst; neemt men de zwakke lijnen niet in aanmerking, dan zou het tetraëdriet-rooster een eenigszins in elkaar geschoven sfaleriet-rooster genoemd kunnen worden; de lengte van de ribbe van den elementairen kubus zou zijn:

$$a \sim 5,2 \text{ \AA},$$

waartegenover bij sfaleriet:

$$a = 5,40 \text{ \AA}.$$

Deze ribbelengte is de helft van de ware, zoodat de op bovenstaande wijze afgeleide pseudo-elementaire kubus één molecuul tetraëdriet zou bevatten. In den overeenkomstigen sfaleriet-kubus bevinden zich vier moleculen Zn S.

De opvallende gelijkenis van de tetraëdriet- en de sfaleriet-opnamen laten eigenlijk geen andere verklaring toe, dan dat de kristallen der twee mineralen, die beide hexakistetraëdrisch zijn, een nagenoeg gelijken bouw bezitten en dat een koper-antimoon-tetraëdriet de samenstelling $\text{Cu}_3 \text{Sb S}_4$ heeft; de Cu- en Sb-atomen nemen samen de plaatsen in van vier Zn-atomen in het sfaleriet-rooster, terwijl de zwavelatomen in beide kristallen overeenkomstige plaatsen bezetten.

Is de boven aangegeven samenstelling de juiste, dan komen wij ook structuurtheoretisch, zonder vergelijking met het sfaleriet-rooster, tot dezen bouw. Immers acht moleculen $\text{Cu}_3 \text{Sb S}_4$ per elementairen kubus, chemisch gelijkwaardige atomen op kristallografisch gelijkwaardige plaatsen verondersteld, wil zeggen een kubus met symmetrie-eigenschappen van T_d , waarin 8, 24 en 32 aequivalente plaatsen, resp. voor de Sb-, Cu- en S-atomen. Slechts in één ruimtgroep is deze ordening mogelijk, n.l. in T_d^5 . De plaatsen zijn dan: ¹⁾

$$8 \text{ i of } 8 \text{ e; } 24 \text{ c of } 24 \text{ h; } 32 \text{ c.}$$

¹⁾ Wyckoff. The analytical expression of the results of the theory of space-groups, 1922.

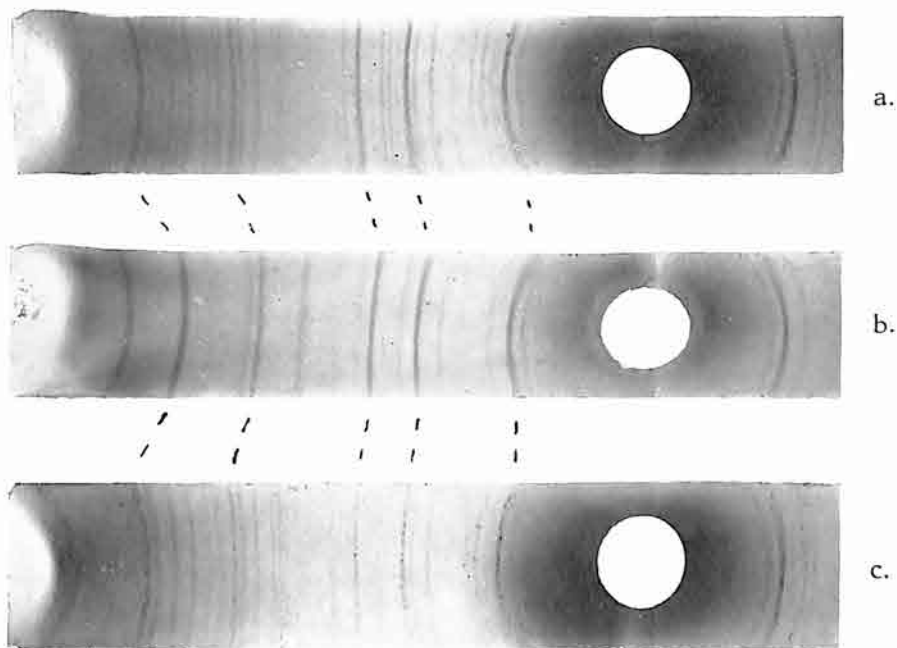


Fig. 10. Poederopnamen van binniet, sfaleriet en tetraëdriet (Fe $K\alpha$ en β -stralen).

a = binniet ($Cu_3 As S_4$) b = sfaleriet ($Zn S$) c = tetraëdriet ($Cu_3 Sb S_4$)

De vier mogelijkheden geven alle eenzelfde rangschikking, alleen de coördinaten-oorsprong ligt telkens op een andere plaats. Wanneer een Sb-atoom in den oorsprong geplaatst wordt, dan geeft 32 c bij een parameterwaarde $u = \frac{1}{8}$ een rangschikking van de zwavelatomen, die overeenkomt met die in een 8-voudigen elementairen kubus van sfaleriet (fig. 11).

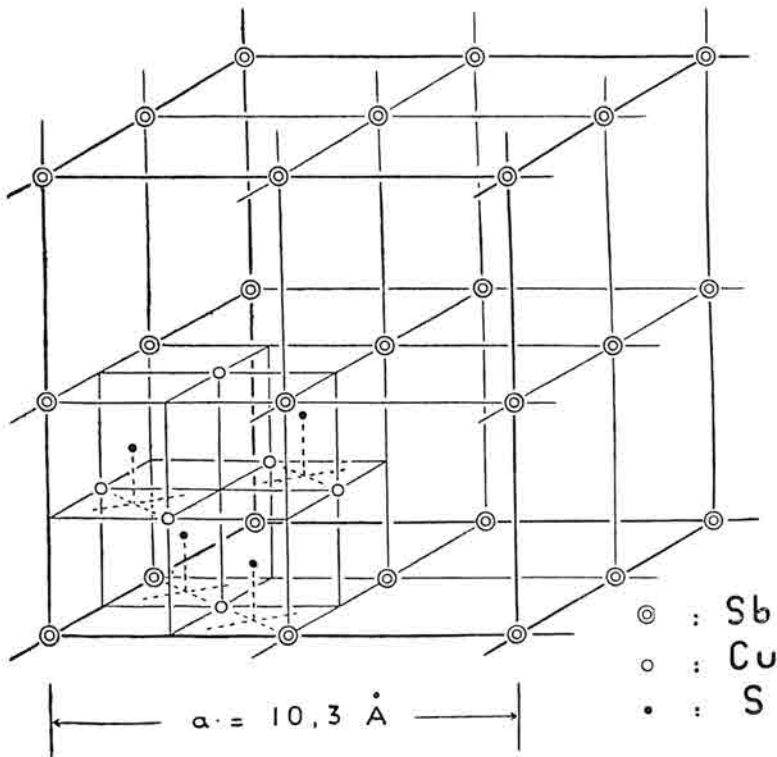


Fig. 11. Het kristalrooster van tetraëdriet; $a = 10,3 \text{ \AA}$.

De waarde van den parameter zal bij de verschillende tetraëdrietsoorten wel eenigszins verschillen. Als ze nauwkeurig gelijk $\frac{1}{8}$ was, zou de ribbe van dezen elementairen kubus niet $10,3 \text{ \AA}$, maar de helft zijn. Uit de aanwezigheid van het groote aantal lijnen op de opnamen, die een waarde van $a < 10,3 \text{ \AA}$ niet aannemelijk maken, moeten wij besluiten, dat u niet juist $\frac{1}{8}$ is. Het is moeilijk om de waarde van u nauwkeurig te bepalen, omdat ook bij $u = \frac{1}{8}$ wegens de belangrijke mate van vervanging van de „oorspronke-

lijke" atomen door andere met afwijkend atoomnummer, een aantal lijnen verwacht mag worden, die bij een opname van een tetraëdriet met slechts één metaal en uitsluitend Sb of As (ideaal-tetraëdriet), niet zou optreden.

De vervanging treedt bij alle vaalertsen op; ook in de binniet, die nog het best de formule Cu_3AsS_4 benadert, zijn nog vele vicariërende atomen aanwezig. De 15 volgende analyses volgens Kretschmer ¹⁾ geven eenigszins een beeld van de wisselende samenstelling van tetraëdriet (tabel X).

Tabel X.
Verhouding van het aantal atomen.

	Cu, Ag	Zn, Fe, Pb	Sb, As	S
I	3	0,6	1,2	3,9
II	3	0,6	1,2	3,9
III	3	0,5	1,2	3,8
IV	3	0,6	1,2	3,9
V	3	0,6	1,2	3,9
VI	3	0,6	1,2	3,9
VII	3	0,7	1,2	4,0
VIII	3	1,0	1,4	4,1
X	3	0,6	1,2	3,8
XI	3	0,5	1,2	3,7
XII	3	0,5	1,2	3,8
XIII	3	0,6	1,2	3,8
XIV	3	0	1,1	3,3
XV	3	0,1	0,9	3,0

Bij alle is, gerekend naar de formule Cu_3SbS_4 , een tekort aan zwavel t.o.v. de andere elementen, terwijl aan de verhouding 3 : 1 voor Cu- en Sb-atomen tamelijk goed is voldaan, wanneer wij één- en tweewaardige samen tegenover driewaardige atomen stellen. Hieruit volgt, dat op vele plaatsen van zwavelatomen één-, twee- of driewaardige atomen aanwezig moeten zijn, terwijl het ook niet uitgesloten is, dat deze elkaar onderling vervangen. Voor het

¹⁾ Zt. f. Krist., 48, 502, 1911.

onderzoek van deze substitutie-mogelijkheden zou een groot aantal tetraëdrietsoorten met geleidelijk veranderende samenstelling kunstmatig bereid en röntgenologisch bestudeerd moeten worden. Zoolang dit onderzoek niet heeft plaats gehad, kan bezwaarlijk een aannemelijke onderstelling omtrent de mogelijkheden van vervanging gemaakt worden en is een schatting van de afwijking van u van de waarde $\frac{1}{8}$ met behulp van de intensiteiten der röntgenlijnen, niet mogelijk.

Toch kan langs een anderen weg misschien nog zulk een schatting gemaakt worden, tenminste wanneer wij ons op het standpunt stellen, dat de werkingsstralen van de atomen eenigszins constante waarden bezitten. Goldschmidt ¹⁾ geeft op:

Cu	Sb	As	S
1,27	1,34	1,16	1,04 Å ²⁾

De afstand Sb — S bij $u = \frac{1}{8}$ is $\frac{1}{8}a\sqrt{3} = 2,30 \text{ Å}$. De som van de atoomstralen bedraagt:

$$\text{Sb} + \text{S} : 2,38 \text{ Å} \quad \text{en} \quad \text{As} + \text{S} : 2,20 \text{ Å}.$$

De afwijking van het S-atoom van de plaats, aangegeven door $u = \frac{1}{8}$, is dus 0,08 of 0,10 Å. Deze waarden komen overeen met een schommeling van u van hoogstens $\pm \frac{0,10\sqrt{3}}{10,3} = \pm 0,006$ (verg. fig. 12, waar de situatie langs een halve kubus-diagonaal is aangegeven).

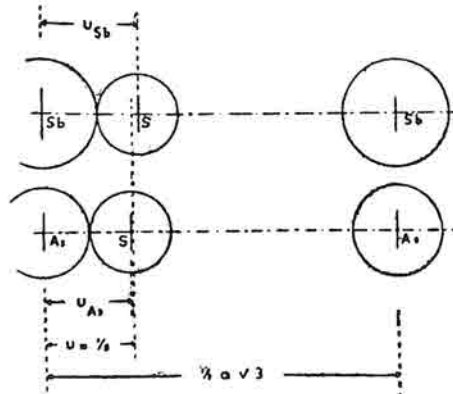


Fig. 12. De liggingen van de atomen langs een halve kubus-diagonaal.

¹⁾ Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII, 1926.

²⁾ Evenals bij sfaleriet veronderstellen wij het tetraëdriet-rooster opgebouwd uit atomen.

In tabel IX zijn de berekende en waargenomen intensiteiten der verschillende lijnen ingevuld, terwijl in fig. 13 het fotometerdiagram met de berekende intensiteiten afgebeeld is. Dit diagram werd opgenomen met een zelfregistreerenden fotometer volgens het principe van Moll.¹⁾

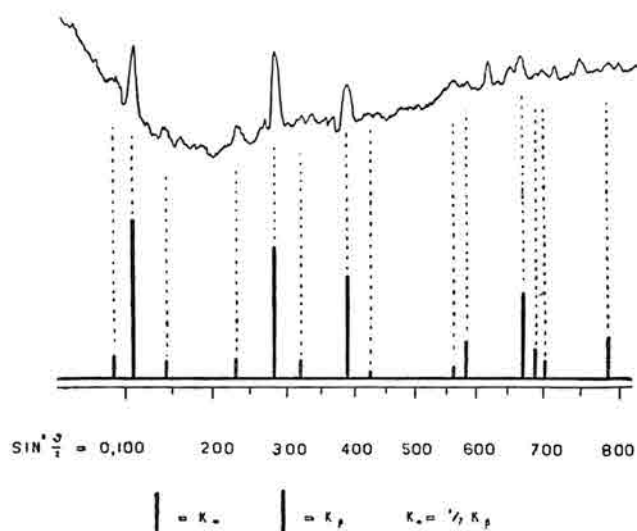


Fig. 13. Fotometerdiagram en berekende intensiteiten van een poederopname.

Bij de berekening, die volgens een analoge formule als op blz. 19 geschiedde, is $u = \frac{1}{8}$ gesteld en als molecuul aangenomen Cu_3AsS_4 . Op te merken valt, dat ook bij $u = \frac{1}{8}$ reflexen van vlakken met gemengd even en oneven indices niet zouden behooren voor te komen, daar de puntenstelsels van alle atoomsoorten van het type Γ_c zijn. De aanwezigheid van vele reflexen van vlakken met gemengde indices wordt veroorzaakt door de in sterke mate optredende vervanging en bevestigt dus röntgenologisch de inhomogeniteit van de atomenpuntenstelsels. Want bedoelde lijnen kunnen moeilijk aan andere oorzaken, b.v. aan bijgemengde mineralen toegeschreven worden, daarvoor passen zij te goed in het schema, komen zij te regelmatig bij alle vaalertssoorten, die onderzocht zijn, voor, en blijken mineragrafisch de ertsen te weinig vreemde mineralen te bevatten. De conclusie is derhalve, dat het tetraëdriet-

¹⁾ Proc. Phys. Soc. London, 33, 207, 1921.

rooster in staat is zich te handhaven zelfs wanneer in zeer belangrijke mate vervanging van de „oorspronkelijke” atomen plaats heeft.

In dit verband herinneren wij nog aan het onderzoek van marmatiet en christophiet. ¹⁾ Deze mineralen, die als ijzerhoudende variëteiten van sfaleriet worden beschouwd, hebben ongeveer de samenstelling resp. van $Zn_3 Fe S_4$ en $Zn_2 Fe S_3$. Röntgenologisch is zeer moeilijk uit te maken, of wij inderdaad met variëteiten van ZnS dan wel met constante verbindingen hebben te maken, maar uit het voorkomen van zoo ijzerrijke specimina met een structuur, welke geheel overeenkomt met die van sfaleriet, blijkt echter eveneens de groote „soepelheid” van dit roostertype.

Van verschillende vaalertssoorten is volgens een precisie-methode ²⁾ de lengte van de ribbe van den elementairen kubus gemeten; zij blijkt te varieren van:

$$a = 10,190 - 10,555 \text{ \AA} \text{ (tabel XI, blz. 36).}$$

Fournetiet wordt soms als een loodhoudende tetraëdriet beschouwd, ³⁾ maar ook als een mengsel van mineralen, bv. van galeniet en tetraëdriet. ⁴⁾

De röntgenopname van het mineraal, dat van de oorspronkelijke vindplaats vanournetiet, les Ardillats, afkomstig is, vertoont alleen tetraëdrietlijnen. Mineragrafisch blijkt het erts een vergroeiing van overmaat tetraëdriet met covellien, chalcosien, galeniet en gangmineralen te zijn.

Ten einde na te gaan, of het geheele loodgehalte van de analyses toegeschreven moet worden aan het bijgemengde PbS (en misschien $PbSO_4$ of $PbCO_3$), of dat ook de tetraëdriet loodhoudend is, werden de van kwarts en calciet bevrijde mineralen eenige malen afwisselend behandeld met salpeterzuur 1:1 en sterk zoutzuur, zoodat PbS tot $PbSO_4$ geoxydeerd werd en als $Pb Cl_2$ in het zoutzuur van ongeveer 80° C. in oplossing ging, terwijl de tetraëdriet onaangetast bleef. Na oplossing en afrooking in drie zuren bleek, dat de oplossing geen lood bevatte: bij verdunning met water bleef zij volkomen helder.

¹⁾ Zt. f. Krist. 66, Heft 3, 1927.

²⁾ Physica, 7, 23, 1927.

³⁾ Ch. Mène. C. R., 51, 463, 1860.

⁴⁾ Fournet. C. R., 54, 1096, 1862.

Tabel XI.

	Verhouding van de aantallen atomen. ¹⁾										a in Å ± 0,005
	Cu	Ag	Hg	Zn	Fe	Pb	Sb	As	Bi	S	
tetraëdriet [Müsen]	3	—	—	0,2	0,6	—	1,2	—	—	4,26	10,370
tennantiet ²⁾ [Cornwall]	3	—	—	—	0,2	—	—	0,97	—	3,2	10,190
binniet ³⁾ [Binnthal]	2,9	0,1	—	—	0,1	—	—	1,1	—	3,80	10,205
aphtoniet ⁴⁾ [Wermland]	2,74	0,26	—	0,3	0,1	—	1,1	—	—	3,7	10,400
sandbergiet [Morococha]	3	—	—	0,5	0,2	—	0,3	0,9	—	3,6	10,305
schwaziet [Schwaz]	3	—	0,4	0,1	0,2	—	0,95	—	—	3,9	10,290
freibergiet [Freiberg]	1,33	1,67	—	0,1	0,6	—	1,2	—	—	3,8	10,385
anniviet [Anniviers]	3	—	—	0,16	0,4	—	0,4	0,8	0,13	4,0	10,555
fournetiet [Les Ardillats]	3	—	—	—	0,3	0,3	1,1	0,7	—	4,3	10,230

¹⁾ Doelter, l.c.²⁾ gemiddelde van 4 analysen. Hintze, l.c. I 1.³⁾ gemiddelde van 5 analysen.⁴⁾ gemiddelde van 5 analysen.

Fournetiet is dus een mengsel van loodvrije tetraëdriet, galeniet, covellien en chalcosien met gangmineralen.

Gaan wij tenslotte nog na, in hoeverre gesproken mag worden van een elementairen kubus en wat als zijn ribbelengte moet worden aangemerkt. Want in een rooster, waarin volgens de gangbare theorie ¹⁾ op onregelmatig verdeelde plaatsen een aantal atomen door vreemde vervangen is, kan eigenlijk in het geheel niet een kleinste gebied van identiteit aanwezig zijn, zij het dan in den vorm van het geheele kristal. Voor een dergelijk geval geldt de theorie, dat chemisch gelijke atomen kristallografisch gelijkwaardige plaatsen innemen, niet meer, en men is gedwongen het begrip „chemisch gelijk” uit te breiden of de geheele theorie te herzien.

Wij zullen nu nagaan of er redenen zijn om voor de lengte van de ribbe van den „elementairen kubus” aan een bepaalde waarde de voorkeur te geven.

Een opname, waarbij het kristal met aangeslepen (110)-vlak om [110] als as draaide, gaf voor identiteitsafstand in die richting $\sim 15 \text{ \AA}$ d.i. overeenkomend met $a\sqrt{2}$, terwijl bij een elementairen kubus met ribbelengte $10,3 \text{ \AA}$, de helft van dien afstand verwacht moet worden (verg. fig. 14). Uit deze opname volgt, dat de lengte van de ribbe $2 \times 10,3 \text{ \AA}$ bedraagt en derhalve de inhoud van den kubus achtmaal zoo groot is als door ons boven werd aangenomen.

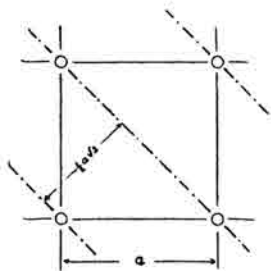


Fig. 14. Identiteitsafstand tusschen de vlakken (110).

Bij deze groote cel is het niet mogelijk dat alle gelijke atomen gelijkwaardige plaatsen innemen.

¹⁾ Vegard en Schjelderup. Phys. Zt., 18, 93, 1917; Barth en Lunde. Zt. f. phys. Chemie, 122, 295, 1926.

Het is onwaarschijnlijk, dat door het aannemen van een cel met ribbelengte $2 \times 10,3 \text{ \AA}$ de waarneming en berekening beter zouden overeenstemmen, wij zullen dus terwille van structuurtheoretische overwegingen aan de cel met ribbelengte $1 \times 10,3 \text{ \AA}$ de voorkeur geven.

In verband met de vraag, of als elementaire kubus een achtmaal zoo kleine kubus gekozen mag worden, merken wij op, dat de ordening 8 i, 24 c, 32 c dezelfde is als 1 a, 3 a, 4 a, alleen met dit verschil, dat de eerste een achtvoudige herhaling van den tweeden is en wel zoodanig, dat de laatste volgens de richtingen van de loodlijnen op octaëdervlakken telkens evenwijdig aan zichzelf geplaatst is. De roosterbouw 8 i, 24 c, 32 c is dus identiek met 1 a, 3 a, 4 a.

Nu komt deze combinatie inderdaad voor in ruimtgroep T_d^1 , zoodat wij kunnen concluderen:

1^o. dat structuurtheoretisch het eenvoudigst een kubus met ribbelengte $\frac{1}{2} \times 10,5 \text{ \AA}$ aangenomen kan worden, en

2^o. dat de overeenstemming tusschen berekening en waarneming niet beïnvloed wordt door in plaats van de op blz. 31 afgeleide cel een achtmaal kleinere aan te nemen.

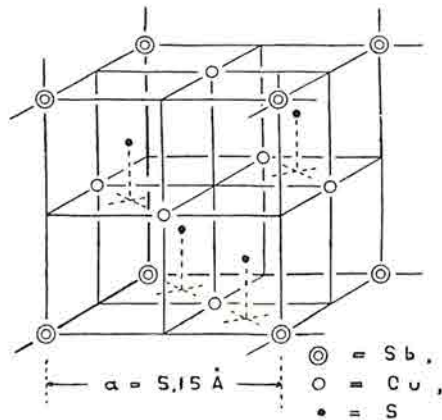


Fig. 15. Het kristalrooster van „ideale” tetraëdriet.

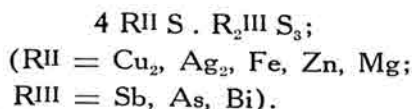
De ware ribbelengte kan dus $a = 5,15 \text{ \AA}$ gesteld worden (fig. 15); de talrijke zwakke lijnen, welke op poederopnamen en ook op draai-opnamen optreden, moeten verklaard worden als veroorzaakt door de onregelmatige vervanging van de oorspronkelijke atomen

door vreemde en waarschijnlijk door het feit, dat de parameter u niet precies $= \frac{1}{8}$ is. Wij mogen verwachten, dat het kunstmatige mineraal, dat aan de ideale samenstelling Cu_3SbS_4 zou beantwoorden, de absolute aslengte $a = 5,15 \text{ \AA}$ zal vertoonen. Dit ideale kunstproduct is echter niet met zekerheid bekend. ¹⁾

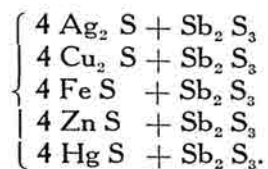
Scheikundige gegevens.

Onze conclusie, dat de formule van tetraëdriet geschreven moet worden: $(\text{Cu, Ag, Zn, Fe, Pb, Hg})_3 (\text{Sb, As, Bi}) (\text{S, Sb, As})_4$ is niet in tegenspraak met de analyses, zooals reeds op blz. 32 werd opgemerkt. Wij laten hieronder een overzicht volgen van de interpretaties van andere onderzoekers.

Rose ²⁾ was wel de eerste, die een formule aangaf:

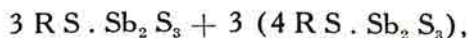


Rammelsberg ³⁾ vat de antimoon-vaalertsen als isomorfe mengsels op van:



Naast de antimoonertsen onderscheidt hij arseen- en antimoon-arseen-vaalertsen (de laatste met of zonder kwikzilveragehalte). De metalen Cu, Ag, Fe, Zn en Hg kunnen in onderling zeer wisselende hoeveelheden voorkomen, maar het Cu overweegt steeds aanmerkelijk.

Peterson ⁴⁾ neemt als formule aan:



waarin R de groepen $\text{Cu}_2 \dots \text{Hg}$ voorstelt en Sb vervangen kan zijn door As.

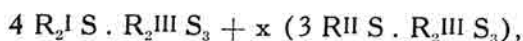
¹⁾ Doelter. Handbuch der Mineralchemie, IV, 1, 197, 1926.

²⁾ Pogg. Ann., 15, 578, 1829.

³⁾ Mineralchemie, 113, 1873.

⁴⁾ Neues Jahrb. f. Min. u.s.w., 484, 1870.

Kenngott ¹⁾ wijkt van bovenstaande opvattingen eenigszins af en meent dat de volgende formule, waarin x een veranderlijk getal is, het best met de analyses overeenkomt:



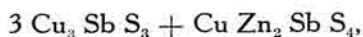
waarin

RI is Ag, Cu;

RII Fe, Zn, Hg;

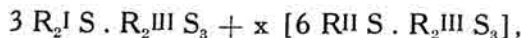
RIII Sb, As, Bi.

Tschermak ²⁾ vat alle vaalertsen op als mengsels van twee resp. als pyrargyriet (proustiet) en stephaniet zelfstandig voorkomende molecuul-soorten, $Cu_3 Sb S_3$ en $Cu Zn_2 Sb S_4$, waarbij de verhouding van het aantal moleculen 3 : 1 zou zijn. Dus tetraëdriet:



tennantiet: $3 Cu_3 As S_3 + Cu Fe_2 As S_4$, enz.

Prior en Spencer ³⁾ meenen, dat $R_2 I S$ isomorf vervangen kan zijn door 2 RII S, zoodat de door hen opgegeven formule wordt:



waarin x gewoonlijk $\frac{1}{10}$ tot $\frac{1}{6}$ is, echter ook tot $\frac{1}{2}$ kan stijgen.

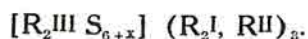
Zij spreken voor het eerst uit, dat de groepen $[Cu_2 S]$ en $[2 Zn S]$ in het kristal elkaar gelijkwaardig zouden kunnen vervangen. Deze meening, die door de latere auteurs, zij het soms eenigszins gecamoufleerd, eveneens aanvaard wordt, lijkt uit structuurtheoretisch oogpunt moeilijk verdedigbaar.

Kretschmer ⁴⁾ komt na een zeer omvangrijk onderzoek tot de volgende formule:



waarin RI . . . RIII de bovengenoemde metalen voorstellen en $x + y = 3$.

Niggli schrijft: ⁵⁾



¹⁾ Neues Jahr. f. Min. u.s.w., II, 228, 1881.

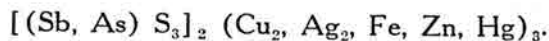
²⁾ Min. Mitt., 22, 400, 1903.

³⁾ Min. Mag., 12, 193, 1899.

⁴⁾ Zt. f. Krist. 48, 484, 1911.

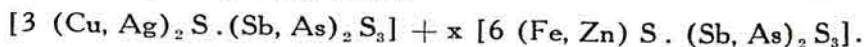
⁵⁾ Lehrb. d. Min., II, 186, 1926.

Groth-Mieleitner ¹⁾ geeft op:



Dana ²⁾ noemt: $4 \text{Cu}_2 \text{S} \cdot (\text{Sb}, \text{As})_2 \text{S}_3$

en Hintze ³⁾: $\text{Cu}_3, \text{Sb S}_3$, resp.:



Uit het bovenstaande blijkt, dat eigenlijk steeds uitgegaan werd van de gedachte, dat het antimoon of de gelijkwaardige elementen de rol van metalen speelden en dat dus de formule opgesteld moest of kon worden als een moleculair mengsel van sulfiden:



Neemt men evenwel aan, dat in de meeste vaalertssoorten een deel van het driewaardige element zwavel substitueert, dan komt men ongedwongen tot onze formule, zooals deze op blz. 39 geschreven werd.

Deze vervanging van S door Sb of As komt in meer verbindingen voor, b.v. in de reeks van de disulfiden: Ni S_2 — Ni Sb S , ⁴⁾ terwijl in de verbindingen van het pyrrhotientype ⁵⁾ eveneens de kristallografische gelijkwaardigheid van S en (Sb, As) duidelijk te voorschijn treedt.

Gevolgtrekkingen.

In het tetraëdriet-rooster is elk Sb-atoom door een in de hoekpunten van een tetraëder geplaatst viertal zwavelatomen omgeven. In de eenige verbinding van antimoon, waarvan de structuur voldoende is bestudeerd, het regulare $\text{Sb}_2 \text{O}_3$, schijnt elk Sb-atoom, zooals verwacht zou worden, door drie zuurstofatomen op kleinsten afstand omgeven te zijn. ⁶⁾

Toch komen meer van dergelijke schijnbare afwijkingen van de chemische waardigheid in kristalroosters voor; in het calciet-rooster

¹⁾ Min. Tabellen, 27, 1921.

²⁾ A System of Mineralogy, 136, 1914.

³⁾ Handb. d. Mineralogie, I, 1, 1082, 1904.

⁴⁾ Zt. f. anorg. Ch., 160, 185, 1927.

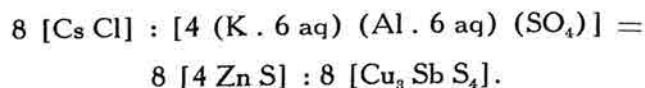
⁵⁾ Physica, 7, 74, 1927.

⁶⁾ Bozorth, Journ. Am. Chem. Soc., 45, 1621, 1923. Verg. ook Wyckoff, The structure of Crystals, 285, 1924.

b.v. is elk C-atom door drie zuurstofatomen op kleinsten afstand omgeven en niet door twee of vier.

Nog een enkel punt naar aanleiding van de bepaling der tetraëdriet-structuur verdient besproken te worden, n.l. de splijtbaarheid van kristallen.

Vergelijkt men het rooster van de aluinen ¹⁾ met dat van CsCl, dan blijkt, dat deze roosters zich m.m. verhouden als die van tetraëdriet tot sfaleriet. De groepen (K. 6 aq) en (Al. 6 aq) treden in den verachtvoudigden elementairen kubus van CsCl in de plaats van Cs en (SO₄) van Cl, echter kan men de laatste groep als geheel één vrijheidsgraad toekennen in de richting [111]. In dit opzicht komt (SO₄) dus geheel overeen met (S) in tetraëdriet en b.v. ook met (O) in magnetiet. Voor de tetraëdriet- en aluinroosters zou men dus kunnen schrijven:



Het is wel merkwaardig dat de eenvoudige structuraanleg van sfaleriet of caesiumchloride bij chemisch zooveel meer gecompliceerde verbindingen wordt aangetroffen. De wetten, die in het algemeen den roosteraanleg beheerschen, schijnen van eenzelfde fundamentaliteit te zijn als de wetten van Dalton voor de scheikunde en de wet van de rationeele indices voor de kristallografie.

Nu kan het volgende over splijtbaarheid worden opgemerkt. Nemen wij waar, dat de eenvoudige structuren: CsCl en ZnS een bijzonder goede splijtbaarheid bezitten — resp. volgens {100} en {110} —, dezelfde aanleg, maar op „vergroote” schaal, mist deze eigenschap geheel. De conclusie dringt zich op, dat de hoogsymmetrisch gelegen S- of Cl-atomen enkele vlakken zeer „glad” maken, terwijl, zoodra deze of soortgelijke atomen (-complexen) minder symmetrische plaatsen innemen (d.i. een veranderlijken parameter bezitten), de vlakken hun gladheid en de kristallen hun neiging voor splijting schijnen te hebben verloren. Steenzout, fluoriet en meer parameterlooze roosters vertoonen zeer goede splijtbaarheid, magnetiet, de spinellen in het algemeen, geen, evenmin als b.v.

¹⁾ Wyckoff. Zt. f. Krist., 57, 595, 1923.

Wyckoff. The structure of crystals, 361, 1924.

pyriet. — Wij zijn hier misschien op den weg naar een verklaring van een kenmerkende kristaleigenschap.

Samenvatting.

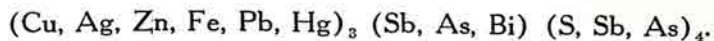
Tetraëdriet kristalliseert hexakistetraëdrisch (T_d^1) en bezit een elementairen kubus met een ribbelengte van $a = 5,15 \text{ \AA}$. Deze kubus bevat 1 ideaal-molecuul Cu_3SbS_4 , de atomen hebben tot coördinaten:

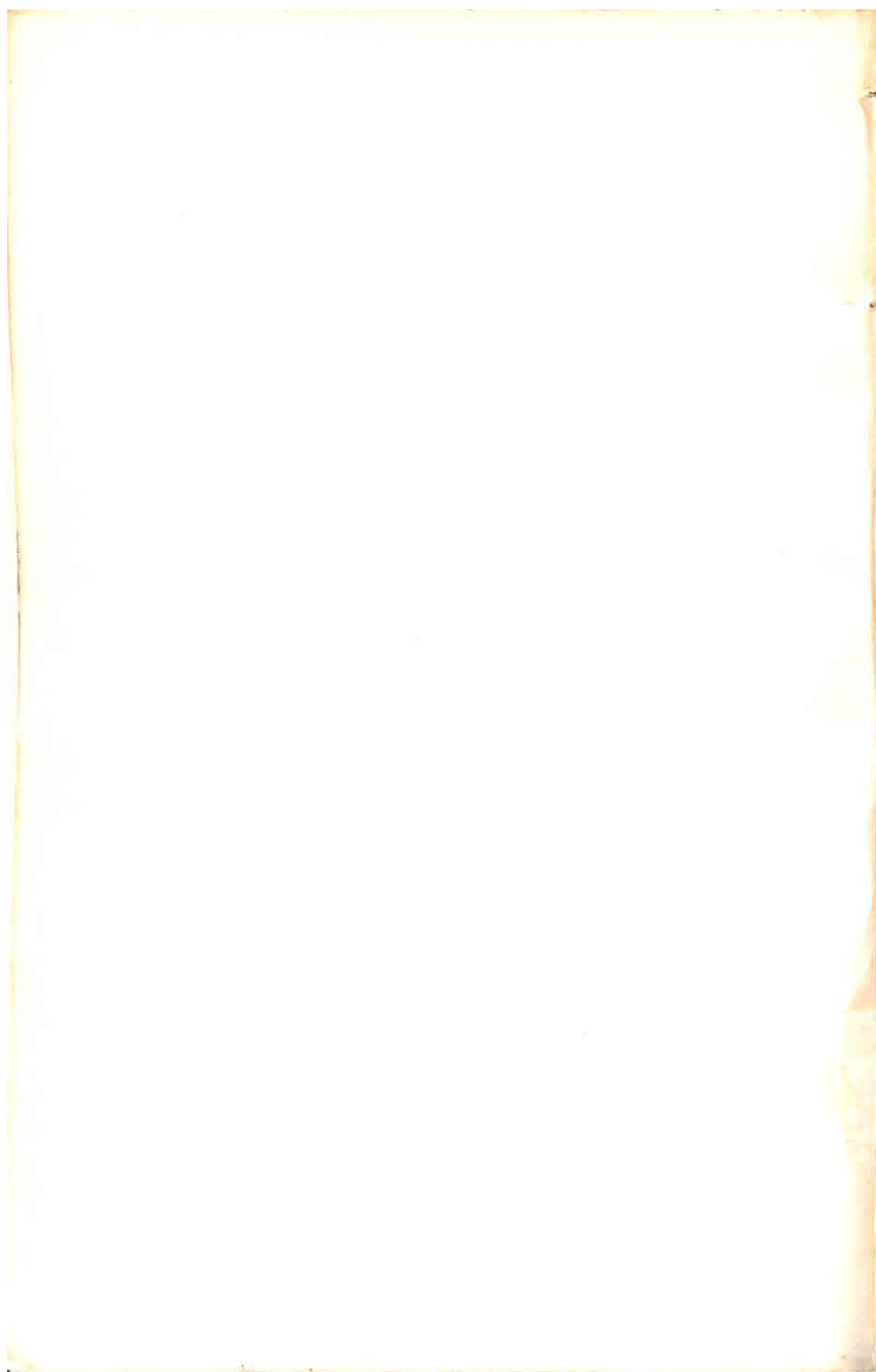
$$\begin{array}{ll} \text{Sb} & (1a): \quad 0 \ 0 \ 0, \\ \text{Cu} & (3a): \quad \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0; \ \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}; \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}, \\ \text{S} & (4a): \quad u \ u \ u; \ u \ \bar{u} \ \bar{u}; \ \bar{u} \ u \ \bar{u}; \ \bar{u} \ \bar{u} \ u, \\ & \quad \quad \quad u \sim \frac{1}{8}. \end{array}$$

(fig. 15, waarin $u = \frac{1}{8}$ genomen is).

De atomen Cu kunnen vervangen zijn door atomen Ag, Zn, Fe, Hg, Pb; Sb door As, Bi; S door Sb, As, terwijl misschien nog meer substituties in geringe mate mogelijk zijn.

De formule luidt dus:





STELLINGEN.



I.

Wanneer het gebruik van poedervormige steenkool meer ingang vindt, behoort onderzocht te worden, of het aanbeveling verdient de kool ter plaatse van de winning te poederen en door een luchtstroom in buizen naar het schachtgebouw te zuigen.

II.

Er zijn aanwijzingen, dat de Krompen, een water bij Gorredijk, een gekanaliseerd deel van de Oude Ee is, welke waarschijnlijk eertijds tusschen de Boorn en de Tjonger nabij de Drentsche grens, ontsprong en een zijstroom van de Boorn vormde.

III.

De omschrijving van een kristalrooster door F. M. Jaeger is niet juist.

[Inleiding tot de studie der Kristalkunde, 1924, blz. 33].

IV.

Het is wenschelijk, dat het Mineralogisch Laboratorium der T.H. uitgebreid wordt met een research-laboratorium voor bestudeering van kristalphysische onderwerpen.

V.

In de smeltdiagrammen van de systemen Fe-Sb en Mn-Sb worden ten onrechte de verbindingen Fe Sb en Mn Sb niet opgenomen.

[Kumakow en Konstantinow. Zt. f. anorg. Ch. 58, 1, 1908].

[R. S. Williams. Zt. f. anorg. Ch. 55, 3, 1907].

VI.

Het voorkomen van een tot abnormaal groote diepte geoxydeerden gang temidden van tot normale diepte geoxydeerde sulfidische ertsgangen, wijst er op, dat de gang tevens verschuivingsvlak is.

[Een voorbeeld vormt de gang Bayona van de mijn La Salvadora in Bolivia].

VII.

De hypothese, dat de werkingsstralen van de opbouwende deeltjes van de kristalroosters nagenoeg constant zijn, kan op het oogenblik niet afgeleid worden uit de bekende kristalstructuren, en van de conclusies, op die hypothese gebaseerd, behoort men zeer voorzichtig gebruik te maken.

[Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, VII en VIII, 1926 en 1927].

VIII.

De formule $(\text{Ni, Fe})\text{S}$ voor pentlandiet is waarschijnlijk niet juist.

IX.

De richting van de wijken, die uitmonden in het NW—ZO loopende deel van de Opsterlandsche Compagnonsvaart in de nabijheid van Gorredijk [waaronder de Lange Wijk, een deel van die vaart] wordt bepaald door de helling van het terrein.

X.

De opmerking, dat het hoogteverschil van de gewichten van een torsiebalans volgens Eötvös, aangebracht wordt terwille van een verhooging van de gevoeligheid van het instrument, is onjuist.

[Krahmann, *Die Anwendbarkeit der geophysikalischen Lagerstättenuntersuchungsverfahren*, u.s.w., blz. 29, 1926].

XI.

Als hulpmiddel bij karteeren komt het maken van fotografische opnamen met een toestel, dat aan een vlieger bevestigd is, in aanmerking.

XII.

Het is gewenscht, dat de structuurtheorie van mengkristallen en vaste oplossingen scherp geformuleerd wordt.

XIII.

Het aardgas, dat uit petroleumboringen gewonnen wordt, kan, na bevrijd te zijn van gasoline, in de toekomst een belangrijke rol als brandstof voor luchtschepen spelen.

XIV.

De wijze van interpreteren van een röntgendiagram, vervaardigd volgens de methode van Debye-Scherrer en Hull, door Rinne, is niet juist.

[Zeitschr. f. Krist. 60, 55, 1924].

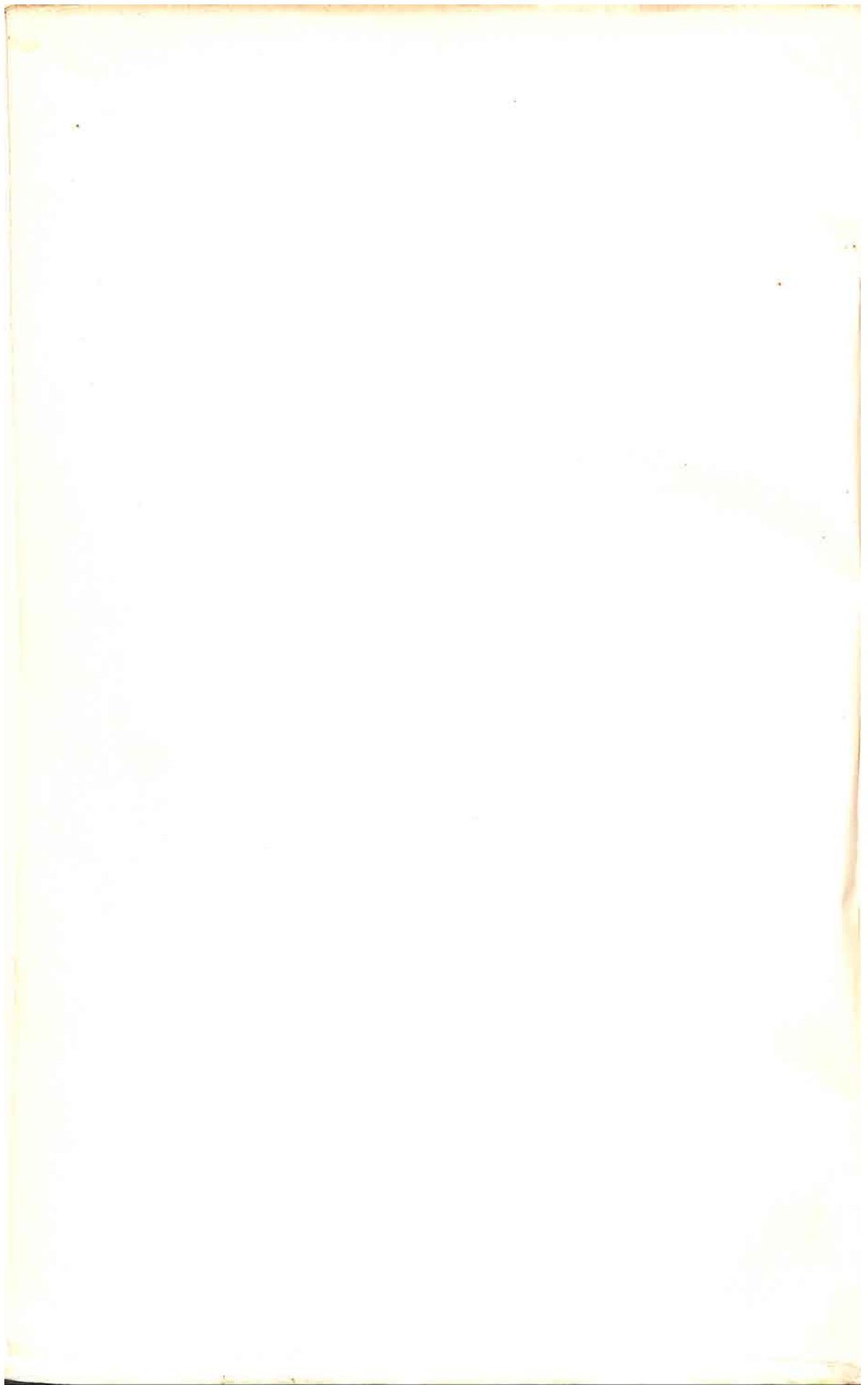
XV.

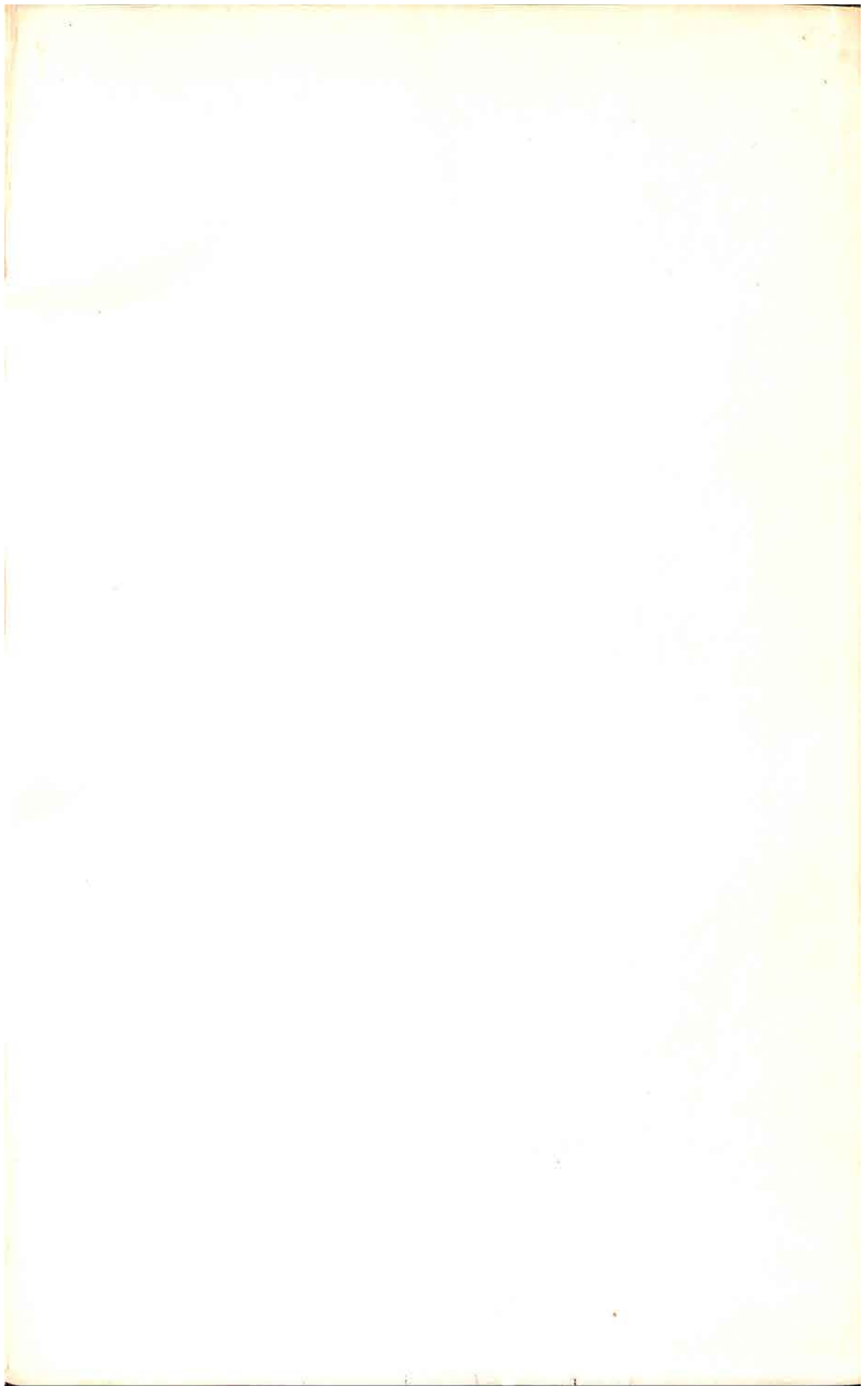
Voor de herkenning van mineralen in een polijstvlak bij opvallend licht, kan waarschijnlijk gebruik gemaakt worden van de eigenschap, dat kristalroosters een richtenden invloed op elkaar kunnen uitoefenen, zoodat bij het indampen van een oplossing op het polijstvlak de oriënteerende werking van het te onderzoeken mineraal een herkenningsmiddel kan zijn.

XVI.

Teekeningen van kristalroosters zijn vaak onduidelijk en worden somtijds oorzaak van foutieve beschouwingen.

[Auerbach, Entwicklungsgeschichte der modernen Physik, p. 23, 1923; Mc Laghlan, Froth flotation explained by X-rays, Mining Journ. Press, 12 Sept. 1925].





FECHA DE DEVOLUCION

El lector se obliga a devolver este libro antes del vencimiento de préstamo señalado por el último sello.

--	--	--	--

