Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einiger Sulfosalze aus dem Lengenbach (Binnatal, Kt. Wallis) mit Hilfe der elektronischen Mikrosonde

Autor(en): **Nowacki, W. / Bahezre, C.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **43 (1963)**

Heft 1: **Festschrift Robert L. Parker : zu seinem 70. Geburtstag : 1. Mai 1963**

PDF erstellt am: **01.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-33461

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einiger Sulfosalze aus dem Lengenbach (Binnatal, Kt. Wallis) mit Hilfe der elektronischen Mikrosonde[1])

Von *W. Nowacki* (Bern) und *C. Bahezre* (Paris)

Da die chemische Zusammensetzung mehrerer Sulfosalze (diese Bezeichnung wird der Kürze halber beibehalten, trotzdem ihre kristallchemische Unzulänglichkeit evident ist) ungenau oder gar nicht bekannt ist und von einigen nur äusserst kleine Kristalle vorliegen, schien es uns naheliegend, an ihnen einmal die Methode der elektronischen Mikrosonde (EMS) (Electron Microprobe X-Ray Analyzer) von CASTAING auszuprobieren. Das Prinzip dieser Methode ist bekannt: Herstellung eines Anschliffes, Überziehung desselben mit einer dünnen (100—500 Å) leitenden Schicht (Ni), Bombardierung des Präparates durch einen feinen Elektronenstrahl (von $< 1\,\mu$ Durchmesser), Emission von Röntgenstrahlen mit Wellenlängen, charakteristisch für jede angeregte Atomart, Analysierung derselben mittels zweier (oder dreier) Spektrographen, quantitative Ermittlung der Zusammensetzung durch Vergleichsaufnahmen an Standardsubstanzen (R. CASTAING, 1960). Das angeregte Volumen braucht bestenfalls nicht grösser als $5\,\mu^3$ (entsprechend ca. 10^{-11} g), die angestrahlte Fläche nicht grösser als $2 \times 2\,\mu^2$ zu sein.

Es ist dies unseres Wissens das erste Mal, dass von schweizerischer Seite die elektronische Mikrosonde für mineralogische Zwecke eingesetzt wurde. Der verwendete Apparat stammt von der Firma CAMECA und besitzt zwei Spektrometer (mit einem Quarz- bzw. Glimmer-Analysenkristall).

Das Resultat unserer bisherigen Untersuchungen lässt sich wie folgt zusammenfassen.

---

[1]) Mitteilung Nr. 139, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Mineralogisches Institut, Universität Bern. — Teil 6 der Untersuchungen an Sulfosalzen.

1. Baumhauerit (B 291)

Pb = 48,0 ± 1, As = 26,6 ± 0,5, S = 27,0 ± (1—2), $\sum$ = 101,6%. Dieser Baumhauerit ist zentrosymmetrisch (vgl. W. NOWACKI et al., 1961b), im Gegensatz zu demjenigen von LEBIHAN (1962), dem die Formel $Pb_5As_9S_{18}$ zugeschrieben wird, was Pb = 45,3, As = 29,5 und S = 25,2% ergäbe.

2. Dufrenoysit (B 348)

Dieses Sulfosalz, das in der Fribourger Sammlung als Marrit bezeichnet worden war, erwies sich röntgenographisch als Dufrenoysit. Die EMS-Untersuchung ergab die Zusammensetzung Pb = 54,8 ± 1, As = 20,6 ± 0,5, S = 26,7 ± (1—2), $\sum$ = 102,1%, während die chemische Analyse (Laboratorium Fresenius, Wiesbaden) in guter Übereinstimmung die Werte 55,72, 19,94 und 23,72 ($\sum$ = 99,38%) lieferte.

3. Jordanit (Nr. 236)

EMS: Pb = 67,5 ± 1, As = 11,8 ± 0,5, S = 21,7 ± (1—2), $\sum$ = 101,0%; chemische Analyse (Fresenius) Pb = 65,45, As = 12,28, Sb = 1,22, S = 18,64, H_2O (105° C) 0,83, $\sum$ = 98,42%.

4. Rathit I (Nr. 94101, U. S. Natl. Museum, Washington)

Herr Dr. L. G. BERRY (Ontario) war so liebenswürdig, uns einen kleinen Kristall von Rathit I zuzusenden. Diese Form des Rathites ist mit der Form Rathit I von LEBIHAN (1962) nicht identisch. Da BERRY (1953) die Bezeichnung für Rathit I beziehungsweise II zuerst gewählt hat, bezeichnen wir den Rathit I von LEBIHAN zukünftig als Rathit Ia. Die Unterschiede sind die folgenden:

	a	b	c	β	Raumgruppe
Rathit I*	25,16	7,94	8,47	100° 30′	C_{2h}^5—$P2_1/a$
Rathit Ia	8,43	25,80	7,91	90°	C_2^2—$P2_1$

Die EMS-Untersuchung ergab

Pb = 41,2 ± 1, As = 27,0 ± 0,5, S = 28 ± (1—2), Tl = 3,6 ± 1, $\sum$ = 99,7%

[* nach Messungen von F. MARUMO; der in dieser Zeitschr. **41** (1961), S. 113, publizierte Wert von β = 98° 20′ ± 12′ hat sich als irrtümlich erwiesen; für die Aufstellung $P2_1/n$ ergibt sich für jene Werte:

$$a_0 = 24{,}98 \pm 0{,}09,\ b_0 = 7{,}93 \pm 0{,}02_5,\ c_0 = 8{,}42 \pm 0{,}02_4\ \text{Å},\ \beta_0 = 98°\,52'$$

und $a_0 : b_0 : c_0 = 3{,}150 : 1 : 1{,}062$ in völliger Übereinstimmung mit den morphologischen Daten $a : b : c = 3{,}154_4 : 1 : 1{,}069_8$, $\beta = 98° 43\frac{1}{2}'$. — Rathit I hat die Formel $(Pb, Tl)_9As_{15}S_{30}$ (gleich wie Rathit III), Rathit II ist $Pb_9As_{13}S_{28}$ (LEBIHAN); Rathit Ia hingegen $= Pb_7As_9S_{20}$ (LEBIHAN). Vermutlich ist Rathit Ia mit Dufrenoysit weitgehend identisch (F. MARUMO, 1963)].

5. *Skleroklas* (L 213)

Die Pseudostruktur von Skleroklas wurde von uns vollständig bestimmt (NOWACKI et al., 1961b, und ITAKA u. NOWACKI, 1961). Die zu Grunde gelegte Formel war $PbAs_2S_4$ (Pb = 42,70, As = 30,87, S = 26,43%). Die EMS ergab Pb = 42 ± 1, As = 28,6 ± 0,5, S = 27 ± (1—2), Tl = 2,6 ± 1, $\sum$ = 100,2%.

6. *Hatchit* (L 1268)

Kleinste Splitter von Hatchitkristallen, die von uns (NOWACKI u. KUNZ, 1961a) röntgenographisch als solche identifiziert worden waren, ergaben in der EMS die Zusammensetzung: Tl = 27,1 ± 1, Pb = 23,8 ± 1, As = 21,7 ± 1, S = 27,5 ± (1—2), $\sum$ = 100,1%. Der Hatchit ist also ein Tl-Pb-As-Sulfid.

7. *Hutchinsonit* (L 345)

Die chemische Analyse ergab: Pb = 18,03, Tl = 20,04, Cu = 0,91, Ag = ca. 0,1, As = 30,17, S = 26,03 und H_2O (bei 105°C weggehend) = 4,63, $\sum$ = 99,91%, während die EMS die Werte Pb = 17,3 ± 1, Tl = 20 ± 1, As = 36,8, S = 26,5 ± (1—2), $\sum$ = 100,6% lieferte. Die chemische Analyse entspricht der Formel $Tl_{10,0}Pb_{8,9}Cu_{1,5}Ag_{0,09}As_{41,1}S_{82,8}$.

8. *Lengenbachit* (B 315)

Die EMS lieferte die Zusammensetzung: Pb = 54,5 ± 1, As = 14,9 ± 0,5, Ag = 8,7 ± 1, Cu = 2,85 ± 0,5, S = 20,8 ± (1—2), $\sum$ = 101,75%, was einigermassen der Formel $Pb_{34}Ag_{11}Cu_5As_{24}S_{78}$ mit 54,83, 13,99, 9,24, 2,48 und 19,46% entspricht. Unsere Lengenbachitprobe enthält also etwas weniger Pb und mehr Ag als der angeblich von BERRY [zit. in NICKEL und SCHALLER(1960)] angegebene Zellinhalt $Pb_{36}Ag_7Cu_5As_{24}S_{78}$. Auf jeden Fall sind Ag und Cu als wesentliche Bestandteile enthalten.

9. *Smithit* (L 416)

Ein als „Hutchinsonit" deklariertes rotes Sulfosalz erwies sich röntgenographisch nachträglich als Smithit, dem in der Literatur die Formel $AgAsS_2$ (mit Ag = 43,69, As = 30,36, S = 25,95%) zugeschrieben wird. Die EMS bestätigte dies mit Ag = 42,5 ± 1, As = 30,4 ± 0,5, S = 29,2 ± (1—2), $\sum$ = 102,1%.

10. *Trechmannit* (L 1112)

Für Trechmannit wird im Schrifttum die Formel $AgAsS_2$, also gleich wie für Smithit, angeführt. Die EMS ergab in der Tat Ag = 44,5 ± 1, As = 29,3 ± 0,5, S = 26,3 ± (1—2), $\sum$ = 100,1%, also sehr in der Nähe der Smithit-Zusammensetzung. Das Material war das von uns röntgenographisch untersuchte (Nowacki u. Kunz, 1961a).

Als *Standardpräparate* wurden reines Ag, As und Cu, für Pb Bleiglanz (PbS), für S Zinkblende (ZnS) und für Tl Lorandit ($Tl_2As_2S_4$) verwendet. Die Dosierung des S in den Sulfosalzen ist schwierig, weil die Kα-Linie durch die Mα-Linie des Pb verstärkt wird. Die S-Gehalte sind also wohl im allgemeinen zu hoch und etwas ungenauer (1—2%) als die übrigen. Die Messungen wurden wegen Absorption der Röntgenstrahlen usw. korrigiert. Die untersuchten Proben waren im Anschliff zum Teil nur von der Grössenordnung $(10—50\,\mu)^2$; bei einer Dichte von $d = 5\,g/cm^3$ entspricht dies einer Masse von $5 \cdot 10^{-9}$ bis $1{,}25 \cdot 10^{-7}$ g, während die normalen chemischen Analysen 50—100 mg homogenen (!) Materials benötigen. Alle untersuchten Proben erwiesen sich als homogen.

Das Thallium scheint in der Lengenbachlagerstätte etwas häufiger, als bisher angenommen wurde, zu sein; doch könnte natürlich erst eine systematische Untersuchung darüber eine endgültige Aussage machen.

Es ist zu betonen, dass der eine von uns (C. B.) von der vermuteten Zusammensetzung der Präparate (und auch von deren Namen) nichts wusste und dass ihm auch vom Vorliegen der chemischen Analysen nichts bekannt war. Die Methode der elektronischen Mikrosonde (Typus Cameca) hat sich also als äusserst nützlich erwiesen. Die Untersuchungen der Sulfosalze des Lengenbachs mit ihrer Hilfe werden von uns fortgesetzt (Studium von Verwachsungen und Ausscheidungen; Nachweis von seltenen Metallen und dergleichen). Die *exakte* chemische Formel eines Sulfosalzes kann allerdings wohl nicht ohne eine genaue und vollständige Kristallstrukturbestimmung ermittelt werden, wozu die Analyse durch die EMS eine äusserst wertvolle und notwendige Vorstufe bildet.

Der eine von uns (W. N.) dankt dem Bureau de Recherches Géologiques et Minières und dem Centre National à la Recherche Scientifique et Technique in Paris, insbesondere Herrn Dr. C. Guillemin, für die Möglichkeit der Ausführung dieser Arbeiten und die ihm gewährte Gastfreundschaft herzlich. M. Laforet ist er für die Herstellung der äusserst delikaten Präparate verbunden. Die Untersuchungen an den Sulfosalzen werden in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und von der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Herrn Prof. E. Nickel (Fribourg) danken wir für die Überlassung von Sulfosalzproben aus der Baumhauer-Sammlung (B 291 usw.) bestens; ebenso Herrn Prof. W. Scholler (Wien) für eine Loranditprobe und Herrn Dr. L. G. Berry (Ontario) für Rathit I.

Literatur

BERRY, L. G. (1953): New data on lead sulpharsenides from Binnental, Switzerland. Amer. Min. **38**, 330.

CASTAING, R. (1960): Electron Probe Microanalysis. In: Advances in Electronics and Electron Physics, ed. by L. and C. Marton, vol. XIII; Academic Press, New York, pp. 317—386.

IITAKA, Y. and NOWACKI, W. (1961): A refinement of the pseudo crystal structure of scleroclase $PbAs_2S_4$. Acta Cryst. **14**, 1291—1292.

LE BIHAN, M. TH. (1962): Etude structurale de quelques sulfures de plomb et d'arsénic naturels du gisements de Binn. Bull. Soc. Franç. Min. Crist. **85**, 15—47.

NICKEL, E. und SCHALLER, I. (1960): Die Lokalität Lengenbach. Historie und Bestandesaufnahme. Bull. Soc. Fribourgeoise Sc. Nat. **50**, 11—206, spez. S. 158—159.

NOWACKI, W. and KUNZ, V. (1961a): Gitterkonstanten und Raumgruppe von Hatchit und Trechmannit. N. Jb. Min., Mh., 94—95.

NOWACKI, W., IITAKA, Y., BÜRKI, H. and KUNZ, V. (1961b): Structural investigations on sulfosalts from the Lengenbach, Binn Valley (Ct. Wallis). Part 2. Schweiz. Min. Petr. Mitt. **41**, 103—116.

Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Mineralogisches Institut der Universität Bern, und Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Paris.

Manuskript eingegangen am 17. Dezember 1962.