

Über die Darstellung von Cu₅-FeS₆

Autor(en): **Frenzel, Gerhard**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **40 (1960)**

Heft 2

PDF erstellt am: **17.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-31147>

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.

Über die Darstellung von Cu_5FeS_6

Von *Gerhard Frenzel* (Heidelberg)

Mit 8 Figuren im Text

Nach der Veröffentlichung meiner Arbeit „Idait und blaubleibender Covellin“ (FRENZEL, 1959) wurden die Versuche zur Herstellung von künstlichem Idait fortgesetzt. Zwecks Bestimmung von Kristallklasse, Raumgruppe etc. ist es erforderlich, genügend grosse Cu_5FeS_6 -Einkristalle zu züchten. Weiterhin soll die natürliche Entstehung des Idaits durch Bornitzerfall im Rahmen von Experimenten verfolgt werden. Neues Untersuchungsmaterial bestätigt die in FRENZEL (1959) beschriebene Bedeutung und Verbreitung des Idaits.

1. Arbeiten mit Salzschnmelzen

Um möglichst gut ausgebildete, für morphologische Betrachtungen brauchbare Kristalle zu erhalten, wurde wie folgt verfahren: Eine stöchiometrische Mischung von pulverisiertem Elektrolytkupfer, Ferrum reductum und Sulfur sublimatum wurde mit einem KCl-LiCl-Gemisch (58 Mol% LiCl)¹⁾ im Gewichtsverhältnis 1:1 innig vermengt²⁾. Von der Mischung alsdann etwa 100 mg in einen der Schenkel eines sich U-förmig verzweigenden Bombenrohres aus Jenaer Durobax (lichte Weite = 6 mm, Wandstärke = 1 mm) gefüllt. In den anderen Schenkel kam ein geringfügiger Schwefelüberschuss, um eine gesättigte Schwefelatmosphäre zu

¹⁾ Vgl. SCHRÖCKE, Neues Jb. Mineral. Mh 1958, S. 67—69.

Folgende Arbeiten des Carnegie Instituts seien erwähnt: ROSEBOOM, E. H., jr., Measurement of vapor pressures of sulfides. MORIMOTO, N. and KULLERUD, G., Single crystal studies of Cu_9S_5 - Cu_5FeS_4 solid solutions. Annual report of the director of the Geophysical Laboratory 1958—1959, S. 160—161 bzw. 201—203.

Für freundlichen Hinweis wird Herrn Prof. W. Nowacki (Bern) gedankt.

²⁾ Alle Chemikalien wurden von der Firma Merck AG. Darmstadt bezogen.

erhalten. Nach Evakuieren und Zuschmelzen wurde das Ganze bei ca. 410° C zur Reaktion gebracht, wobei die U-Bombe mit der Rundung nach oben in den elektrischen Ofen gestellt wurde. Die dargestellte Versuchsanordnung hat den Vorteil, dass das eigentliche Reaktionsgemisch beim Anheizen nicht in einem Bad von überschüssigem flüssigem Schwefel zu liegen kommt, welches die Bildung von Covelin und Pyrit begünstigen würde. Zur Dauer der Versuche ist festzustellen, dass hinsichtlich der erzielten Kristallgrösse zwischen 2 Wochen oder 2 Monaten kein allzu grosser Unterschied besteht. Gewiss sind im letzteren Fall die Kristalle grösser, stehen jedoch in keinem Verhältnis zum Mehraufwand an Zeit, zumal vielfach ein Teil des zunächst gebildeten Idaits unter Reaktion mit der Schwefelatmosphäre in Covellin und Pyrit umgewandelt wird ($\text{Cu}_5\text{FeS}_6 + \text{S} \rightarrow 5 \text{CuS} + \text{FeS}_2$).

2. Kristallmorphologie

Bei den so hergestellten Kriställchen handelt es sich um dünne basale hexagonale Täfelchen mit einem Durchmesser von ca. 0,03 bis 0,06 mm und einer durchschnittlichen Dicke von 0,007 bis 0,014 mm (Fig. 1). Tonnenförmige Individuen sind selten. Infolge der Kleinheit der Kriställchen ist an eine Vermessung derselben mit dem U-Tisch (als mehrkreisiges Goniometer, siehe NICKEL u. FRENZEL, 1951) oder dem Reflexionsgoniometer nicht zu denken. Stattdessen soll eine Beschreibung der Kristallformen auf Grund der mit dem Leitz'schen Auf-

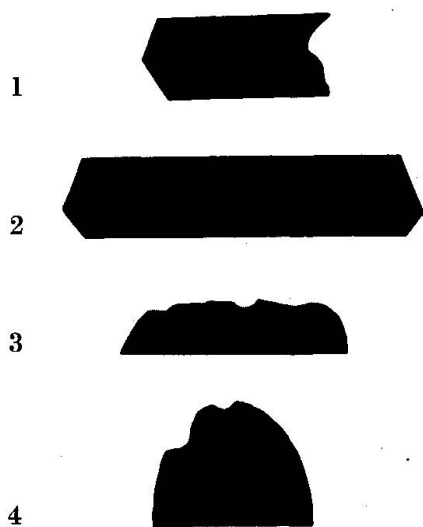


Fig. 3. Prismenschnitte von künstlichen Idaitkristallen. Vgl. Text. Vergr. ca. 900×.

Fig. 1. Cu_5FeS_6 in KCl-LiCl-Schmelze. 6 Tage $\sim 420^\circ\text{C}$. Hexagonaler Basisschnitt von Idait. Pyriteinschlüsse: weiss. Vergr. $1650\times$ (Nachvergrößerung einer $550\times$ -Aufnahme), Ölimmersion.

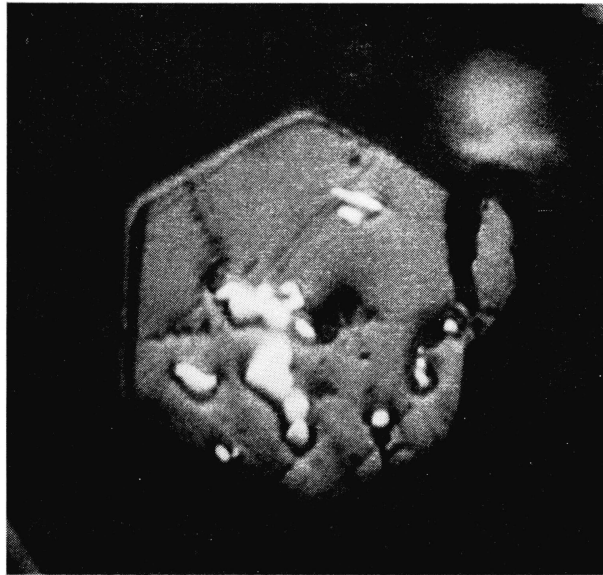


Fig. 2. Cu_5FeS_6 in KCl-LiCl-Schmelze. 7 Tage $\sim 410^\circ\text{C}$. Idait: vorwiegend Schnittlagen aus der Prismenzone. Pyriteinschlüsse: weiss. Vergr. $550\times$, Ölimmersion.

Fig. 4. Cu_5FeS_6 in KCl-LiCl-Schmelze. 6 Tage $\sim 420^\circ\text{C}$. Stufenförmig versetzte subparallele Verwachsung von Idait (heller) und Covellin (dunkler). Kein Anschliffpräparat, sondern lose Kriställchen. Auflicht. Vergr. $450\times$.

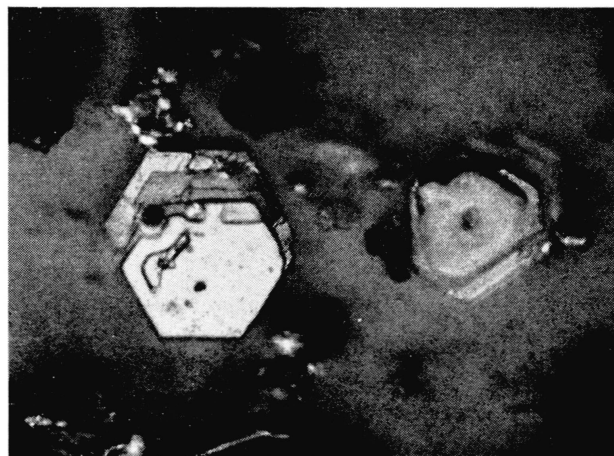


Fig. 5. Cu_5FeS_6 in KCl-LiCl-Schmelze. 6 Tage $\sim 420^\circ\text{C}$. Parallelorientierte Umwachsung von Cu_5FeS_6 um CuS. Vergr. $550\times$, Ölimmersion.

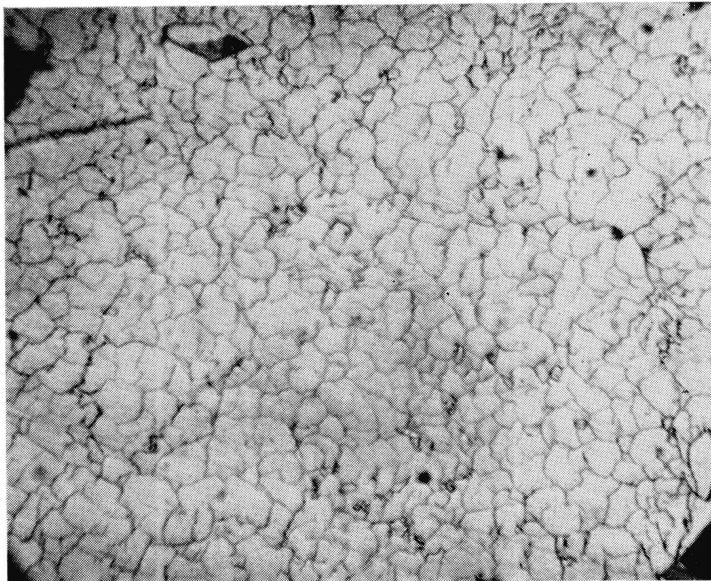
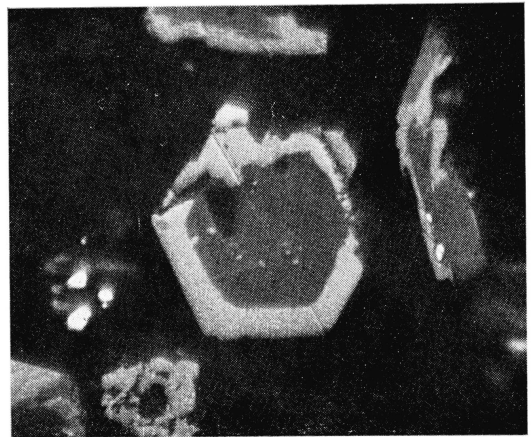


Fig. 6. Bornit (Tamaya, Chile) in 9,5% H_2SO_4 , 19 Monate (siehe Text). Typisches Craquelée. Vergr. $550\times$, Ölimmersion.

Asymmetrische Pulveraufnahmen von synthetischem Idait

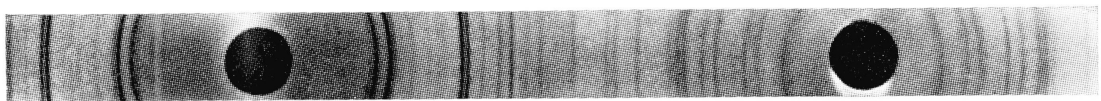


Fig. 7. Hergestellt aus dem stöchiometrischen Gemenge der Elemente im Vakuum unter gesättigtem Schwefeldampfdruck. $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ — 30 kV — 10 mA — 7 Std. d-Werte siehe Tab. 1.

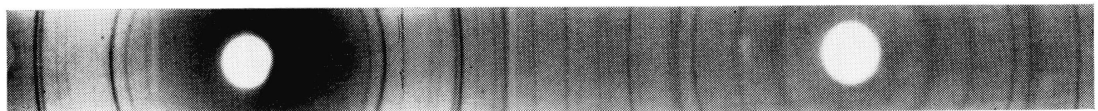


Fig. 8. Hergestellt wie unter Fig. 7, aber unter Verwendung einer KCl-LiCl-Schmelze. $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ — 30 kV — 8 mA — 7 Std. d-Werte siehe Tab. 1.

lichtmikroskop MOP gemachten Beobachtungen (statistische Erfassung) gegeben werden. Einmal wurden Anschliffpräparate verwendet, bei denen die Einbettung der Kristalle in Araldit ohne Schwierigkeiten bewerkstelligt werden konnte. Ein andermal wurden die losen Täfelchen auf dunkler Unterlage mikroskopiert, wobei aber nur annähernd basale Lagen zur Reflexion gelangten.

Die Untersuchung der Anschliffe zeigte, dass die abschrägenden Dachflächen bzw. hexagonalen Pyramiden im allgemeinen schlecht ausgebildet sind (Fig. 2). Immerhin wurden solche in recht guter Beschaffenheit bei sargförmigen Prismenschnittlagen registriert (siehe Fig. 3, ₁ u. ₂). In vielen Fällen scheinen die oberen Pyramiden den unteren nicht äquivalent zu sein, in anderen sind letztere entweder nicht oder nur verkümmert entwickelt. Vereinzelt kommen kuppelförmig struierte Kristalle mit breiter Basis nach Art der Figur 3, ₃ u. ₄ vor. Die beschriebenen Kristallformen machen eine polare c-Achse wahrscheinlich. Nicht ganz zu dieser Annahme passen die subparallelen basalen Verwachsungen Idait-Covellin-Idait usw. Allerdings kann man bei diesen häufig eine stufenförmige Versetzung der Verwachsungspartner konstatieren (Fig. 4). Auch konnten auf künstlichem Wege — mehr zufällig — achsenparallel orientierte Umwachsungen von Idait um CuS erzielt werden (Fig. 5).

3. Säureversuche

Experimente mit HCl und HNO_3 waren, wie bereits mitgeteilt (FRENZEL, 1959), mit Erfolg bei der künstlichen Umwandlung von Bornit in Kupferkies und Idait bzw. von rhombischem Kupferglanz in blaubl. Covellin durchgeführt worden. Versuche mit H_2SO_4 blieben zunächst erfolglos, führten hingegen bei langer Dauer zu ganz ähnlichen Resultaten wie die bei FRENZEL (1959) erwähnten. Über die Dauerversuche mit H_2SO_4 sei im folgenden berichtet. Diese sind insofern bedeutsam, als in der Natur bei descendenten Vorgängen des öfteren mit dem Auftreten schwefelsaurer Wässer zu rechnen ist, dagegen seltener mit solchen, bei denen HCl oder gar HNO_3 eine grössere Rolle spielen.

Zur Verwendung kam Bornit, der von wenigem gröberkörnigem, rhombischem Kupferglanz durchsetzt ist. Fundort: Mine Pique, Tamaya, Chile. Etwa fingernagelgrosse Stücke wurden in Kristallisierschalen von 4 cm Durchmesser mit soviel 9,5% H_2SO_4 (pro analysi) übergossen, dass die Mineralproben gerade davon bedeckt waren und

Luftsauerstoff hinzutreten konnte. Bei den Versuchen, die sich über viele Monate hinzogen, änderte natürlich die Schwefelsäure ihren Prozentsatz. Es kam zur Ausscheidung von blauen Kupfervitriolkriställchen. Schliesslich musste infolge beginnender Austrocknung aqua dest. zugegeben werden.

I. Dauer $9\frac{1}{2}$ Monate. Der sonst rosabraune Farbton des Bornits hat sich ins Gelbliche verändert (läuft nach einiger Zeit rosafarben an). Vorhandene Einschlüsse von rhombischem Kupferglanz sind zum Teil orientiert in blaubl. Covellin übergeführt. Neben letzterem hier und dort schon CuS-Partikelchen mit normalem Reflexionsverhalten.

II. Dauer 14 Monate. Bornit: Farbeindruck in Luft und Öl blassorange. Zeigt sehr typisches Craqueleé, das an die eigentliche Ätzspaltbarkeit des Bornits (siehe FRENZEL, 1959, Abb. 24) nur wenig erinnert. Viele winzige, parallel dem Pseudowürfel orientierte Kupferkieslamellen. Bei \times Nicols sind überall Andeutungen von stark anisotropen Ausscheidungen zu erkennen, die in der Diagonalstellung jedoch blassere Anisotropiefarben als die des eigentlichen Cu_5FeS_6 aufweisen. Offenbar handelt es sich um Idait mit Cu-Überschuss.

Die Kupferglanz-Einschlüsse sind völlig in blaubl. bzw. normalen Covellin übergeführt. Dabei typische Umwandlungsstrukturen, unter anderm Entwicklung der Spaltbarkeit nach (110) und (001).

III. Dauer 19 Monate. Der Farbton des Bornits hat sich wesentlich verändert, ist jetzt in Luft und Öl hellgelb. Beruht offenbar auf der massenhaften Ausscheidung von kleinen Kupferkiespartikelchen. Daneben vorwiegend parallel einer Richtung eingelagerte, stark anisotrope Täfelchen: „Idait“ mit blassgrünen Anisotropiefarben bei \times Nicols. In den Randpartien der umgewandelten Bornitprobe typischer Idait mit leuchtendgrünen Anisotropiefarben bei \times Nicols.

Der rhombische Kupferglanz ist in Covellin mit vorwiegend normalen Reflexionseigenschaften verwandelt.

4. Der Cu-Überschuss beim Idait, sein Auswirken auf Reflexionsverhalten und Röntgenpulveraufnahme

Schon MERWIN und LOMBARD, die Entdecker des künstlichen Cu_5FeS_6 , berichten von einem möglichen Cu-Überschuss bis etwa zur Zusammensetzung Cu_6FeS_7 . ROSEBOOM und KULLERUD (1957—1958) erwähnen ein Cu/Fe-Verhältnis von 17:3. Besonders die in KCl-LiCl-Schmelze hergestellten Idaitkriställchen zeigen neben stark zurücktretenden und men-

Tabelle 1. *Idait*, synthetisch $\text{Fe}_{K\alpha}$

I. Hergestellt aus dem stöchiometrischen Gemenge der Elemente im Vakuum unter gesättigtem Schwefeldampfdruck. Siehe FRENZEL (1959). Hexagonal, $a_0 = 3,90 \text{ \AA}$, $c_0 = 16,95 \text{ \AA}$.

II. Hergestellt wie I, aber unter Verwendung einer KCl-LiCl-Schmelze.

hkil	I.		II.		
	I	d. beob. Å	d. ber. Å	I	d. beob. Å
10 $\bar{1}$ 0	ss	3,45	3,38	ss	3,46
10 $\bar{1}$ 1	s/m	3,27	3,31	ss	3,24
10 $\bar{1}$ 2	st	3,14	3,14	st	3,12
10 $\bar{1}$ 3	ss	3,00	2,90		
0006	st	2,82	2,83	sst	2,80
10 $\bar{1}$ 4	m	2,70	2,64	s	2,70
10 $\bar{1}$ 5	s	2,42	2,39	ss	2,45
10 $\bar{1}$ 6	s	2,20	2,17	ss	2,22
0008	ss	2,13	2,12	s	2,12
				ss	2,08?
				s	2,02
11 $\bar{2}$ 2	st	1,89	1,90	st	1,89
11 $\bar{2}$ 3	st	1,85	1,84	sst	1,84
11 $\bar{2}$ 4	ss	1,79	1,77	ss	1,78
000,10	s	1,73	1,70	ss	1,73
20 $\bar{2}$ 0	ss	1,686	1,689	ss	1,687
20 $\bar{2}$ 3	s/m	1,630	1,619	m	1,617
20 $\bar{2}$ 4	st	1,564	1,569	st	1,563
20 $\bar{2}$ 5	ss	1,500	1,512		
20 $\bar{2}$ 6	s	1,442	1,450	m	1,435
20 $\bar{2}$ 8	m	1,317	1,321	st	1,319
21 $\bar{3}$ 0	ss	1,275	1,276	ss	1,279
21 $\bar{3}$ 4	s	1,225	1,223	s	1,230
000,14	s	1,206	1,211	s	1,206
20 $\bar{2}$,10	ss	1,188	1,197		
21 $\bar{3}$ 6	s/m	1,161	1,164	st	1,161
10 $\bar{1}$,14	ss	1,141	1,140	s	1,143
30 $\bar{3}$ 3	ss	1,104	1,104	ss	1,119
21 $\bar{3}$ 8	ss/s	1,091	1,094	s	1,090
20 $\bar{2}$,12	m	1,081	1,084	st	1,082
000,16	s	1,058	1,059	st	1,059
30 $\bar{3}$ 6	m	1,043	1,046	nur andeutungsweise vorh.	
30 $\bar{3}$ 7	s	1,017	1,021	m (verschwommen)	1,016
10 $\bar{1}$,16	s	1,006	1,011		
20 $\bar{2}$,14	s	0,987	0,984	m (verschwommen)	0,989

genmässig kaum ins Gewicht fallenden Covellin-, des öfteren Pyrit-Einschlüsse³⁾. Hier ist also, von der stöchiometrischen Einwage ausgehend, mit einem Fe-Defizit bzw. einem kleinen Cu-Überschuss zu rechnen. Das Reflexionsverhalten dieses künstlichen Idaits weicht auch von dem als Normalfall in FRENZEL (1959) beschriebenen insofern ab, als der Farbeindruck im ganzen gesehen mehr ins Gelbliche geht und die Anisotropiefarben bei \times Nicols zwar auch grünlich sind, aber merklich blasser erscheinen. Zu ähnlichen Erkenntnissen führen auch die durchgeführten Säureversuche. Zunächst stellen sich bei der Bornit-Umwandlung Idait-Ausscheidungen mit blasserem Anisotropiefarben ein. Bei weiterer Weglösung von Cu kommt es zur Bildung des eigentlichen Idaits, welcher durch intensivgrüne Anisotropiefarben bei \times Nicols gekennzeichnet ist. Dieser findet sich meistens am Kornrand oder in unmittelbarer Nähe von Rissen, wo die Säure leichter angreifen konnte. Hingegen ist Idait mit blasserem Anisotropiefarben vielfach in den Innenpartien erhalten. Parallel mit dem unterschiedlichen Reflexionsverhalten gehen mehr oder weniger kleine Abweichungen in den Röntgenpulverdiagrammen, die sich im wesentlichen auf Intensitätsdifferenzen und das praktische Nichtvorhandensein von zwei der letzten Linien in der Aufnahme des Idaits mit Cu-Überschuss beschränken (Tab. 1 sowie Fig. 7 und 8).

5. Bemerkungen zu einigen neuen Idait-Vorkommen

Dank der Freundlichkeit von Herrn und Frau Dr. Brodtkorb (Buenos Aires) liegt besonders schönes Untersuchungsmaterial aus Argentinien vor.

I. Mina Cerro Huemul (Evita Peron), Malargue, Mendoza, Argentinien. Uran- und Cu-reiche Imprägnation im konglomeratischen Sandstein. Jugendlicher Kupferkies verdrängt Pyrit und zerfallenen Buntkupferkies, findet sich filigranförmig in der Gangart und umhüllt radioaktive kohlige Substanz („Thucholith“). Bornit ist völlig in Covellin (normales Reflexionsverhalten), Idait und Kupferkies umgewandelt, wobei diese bevorzugt parallel der Pseudooktaederfläche angeordnet sind. CuS ausserdem auf Klüftchen im Buntkupferkies oder denselben umkrustend. Gleichfalls zusammen mit anderen Sulfiden oder verheilend auf Haarrissen im Gestein. Wenig Uranpecherz, Haufwerke von Rutil und Anatas. Vereinzelt Zirkon u. a.

II. Grube San Martin de Llulluncurá, Valcheta, Argentinien. Hübnerit (spanförmige Kristalle) wird zum Teil von Scheelit verdrängt. Kupferkies, Zinkblende

³⁾ Keineswegs liegen der Covellin- und Pyrit-Überschuss etwa im Verhältnis $5 \text{ CuS} : 1 \text{ FeS}_2$ vor, sondern dasselbe ist stark zu Gunsten von Schwefelkies verschoben.

(Fe-arm), Bleiglanz, Pyrit, Hexastannit (umhüllt graues, isotropes Mineral), Covellin, ehem. Bornit: völlig in Kupferkies und Idait zerfallen, etc.

III. Cherif Abad b. Isphahan, Persien. Schöne Pseudomorphosen von Magnetit nach tafeligem Eisenglanz („Musketoffit“). Jüngere Sulfidparagenese mit Kupferkies und Bornit. Letzterer besteht fast nur noch aus Kupferkies- und Idaitlamellen, wird häufig zusätzlich vom Rande oder von Sprüngen her durch ein feinkörniges Kupferglanz-Covellin-Gemenge verdrängt. Um zerfallene Bornit-Einschlüsse im Kupferkies sind typische Kontraktionssprünge entwickelt. Ged. Wismut u. a.

Literatur

- FRENZEL, G. (1959): Idait und „blaubleibender Covellin“. Neues Jb. Miner., Abh. 93, S. 87—132.
- (1958): Ein neues Mineral: Idait (vorläufige Mitteilung). Neues Jb. Miner. Mh. S. 142.
- NICKEL, E. und FRENZEL, G. (1951): Apparative Bemerkungen zu Messungen nach dem Drehtischprinzip. Heidelberger Beitr. zur Mineral. u. Petrogr., Bd. 2, S. 552—555.
- ROSEBOOM, E. H. and KULLERUD, G. (1957—1958): The solidus in the system Cu-Fe-S between 400° and 800° C. Annual report of the director of the Geophysical Lab. S. 222—227.