

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

Band: 43 (1963)

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

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

Autor: Nowacki, W. / Bahezre, C.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-33461>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 18.10.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einiger Sulfosalze aus dem Lengenbach (Binnatal, Kt. Wallis) mit Hilfe der elektronischen Mikrosonde¹⁾

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 = $48,0 \pm 1$, As = $26,6 \pm 0,5$, S = $27,0 \pm (1-2)$, $\Sigma = 101,6\%$. Dieser Baumhauerit ist zentrosymmetrisch (vgl. W. NOWACKI et al., 1961 b), 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. *Dufrenoyisit* (B 348)

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

3. *Jordanit* (Nr. 236)

EMS: Pb = $67,5 \pm 1$, As = $11,8 \pm 0,5$, S = $21,7 \pm (1-2)$, $\Sigma = 101,0\%$; chemische Analyse (Fresenius) Pb = 65,45, As = 12,28, Sb = 1,22, S = 18,64, H₂O (105° C) 0,83, $\Sigma = 98,42\%$.

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:

| | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | 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 = $41,2 \pm 1$, As = $27,0 \pm 0,5$, S = $28 \pm (1-2)$, Tl = $3,6 \pm 1$, $\Sigma = 99,7\%$

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

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

und $a_0:b_0:c_0 = 3,150:1:1,062$ in völliger Übereinstimmung mit den morphologischen Daten $a:b:c = 3,154_4:1:1,069_8$, $\beta = 98^\circ 43\frac{1}{2}'$. — Rathit I hat die Formel $(\text{Pb}, \text{Tl})_9\text{As}_{15}\text{S}_{30}$ (gleich wie Rathit III), Rathit II ist $\text{Pb}_9\text{As}_{13}\text{S}_{28}$ (LEBIHAN); Rathit Ia hingegen = $\text{Pb}_7\text{As}_9\text{S}_{20}$ (LEBIHAN). Vermutlich ist Rathit Ia mit Dufrenoyzit weitgehend identisch (F. MARUMO, 1963)].

5. Skleroklas (L 213)

Die Pseudostruktur von Skleroklas wurde von uns vollständig bestimmt (NOWACKI et al., 1961b, und IITAKA 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 = $28,6 \pm 0,5$, S = $27 \pm (1-2)$, Tl = $2,6 \pm 1$, $\Sigma = 100,2\%$.

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 = $27,1 \pm 1$, Pb = $23,8 \pm 1$, As = $21,7 \pm 1$, S = $27,5 \pm (1-2)$, $\Sigma = 100,1\%$. 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, $\Sigma = 99,91\%$, während die EMS die Werte Pb = $17,3 \pm 1$, Tl = 20 ± 1 , As = 36,8, S = $26,5 \pm (1-2)$, $\Sigma = 100,6\%$ lieferte. Die chemische Analyse entspricht der Formel $\text{Tl}_{10,0}\text{Pb}_{8,9}\text{Cu}_{1,5}\text{Ag}_{0,09}\text{As}_{41,1}\text{S}_{82,8}$.

8. Lengenbachit (B 315)

Die EMS lieferte die Zusammensetzung: Pb = $54,5 \pm 1$, As = $14,9 \pm 0,5$, Ag = $8,7 \pm 1$, Cu = $2,85 \pm 0,5$, S = $20,8 \pm (1-2)$, $\Sigma = 101,75\%$, was einigermassen der Formel $\text{Pb}_{34}\text{Ag}_{11}\text{Cu}_5\text{As}_{24}\text{S}_{78}$ 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 $\text{Pb}_{36}\text{Ag}_7\text{Cu}_5\text{As}_{24}\text{S}_{78}$. 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 $\text{Ag} = 43,69$, $\text{As} = 30,36$, $\text{S} = 25,95\%$) zugeschrieben wird. Die EMS bestätigte dies mit $\text{Ag} = 42,5 \pm 1$, $\text{As} = 30,4 \pm 0,5$, $\text{S} = 29,2 \pm (1-2)$, $\Sigma = 102,1\%$.

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 $\text{Ag} = 44,5 \pm 1$, $\text{As} = 29,3 \pm 0,5$, $\text{S} = 26,3 \pm (1-2)$, $\Sigma = 100,1\%$, 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 ($\text{Tl}_2\text{As}_2\text{S}_4$) verwendet. Die Dosierung des S in den Sulfosalzen ist schwierig, weil die $K\alpha$ -Linie durch die $M\alpha$ -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 $d = 5 \text{ g/cm}^3$ entspricht dies einer Masse von $5 \cdot 10^{-9}$ bis $1,25 \cdot 10^{-7} \text{ g}$, 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.
- LEBIHAN, M. TH. (1962): Etude structurale de quelques sulfures de plomb et d'arsenic 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.