

Über das Polybasit von Santoku, Korea

von

Jitsutarō TAKUBO

(Geologisch- und Mineralogisches Institut, Kaiserliche Universität zu Kyoto)

Mit 5 Text-figuren

(Eingegangen am 8 Dezember, 1938)

Inhalt

	Seite
(1) Einleitung	349
(2) Morphologische und physikalische Eigenschaften	350
(3) Chemische Zusammensetzung	352
(4) Zusammenfassung	355

(1) Einleitung

Das hier in Betracht kommende Mineral ist vor kurzem auf der Santoku Silberlagerstätte bei Heian-Nando in Korea, etwa 40 km nord-östlich von Heizyo, aufgefunden worden. Es kommt zusammen mit den anderen Sulfidmineralien wie Bleiglanz, Rotgültigerz, Zinkblende, Kupferkies, Pyrit und Arsenkies vor. Unter demselben Titel hat Prof. Sh. NAKAMURA¹⁾ schon früher über seiner Vorkommen geschrieben, jedoch sind die genaueren Eigenschaften, im besonderen aber die chemische Zusammensetzung bis jetzt noch unklar geblieben.

Die zu dieser Untersuchung vorliegende Probe, die ich der liebenswürdigen Überlassung durch Herrn Prof. Sh. NAKAMURA verdanke, bestand aus einem tafelförmigen dünnen Kristall, der ca 1 cm Weite betrug. Mit grösster Sorgsamkeit wurde das Kristallstück von anderen, es begleitenden Mineralien genügend befreit und darauf vom Verfasser zuerst dem Ätzversuch unterworfen. Ausser durch Kaliumcyanidlösung wurde die Probe durch die übrigen Ätzungsmittel wie 6*n*-HCl, 8*n*-HNO₃, gesättigte Kalilauge sowie durch alkalische Kaliumpermanganatlösung nicht merklich angegriffen. Es war aber bei den ersteren sofort die merkliche Braun-Färbung nachzuweisen und nach einer Ätzungdauer von etwa 3 Minuten trat die innere Struktur deutlich hervor, wie dies schon früher von E. KOLBE²⁾ und

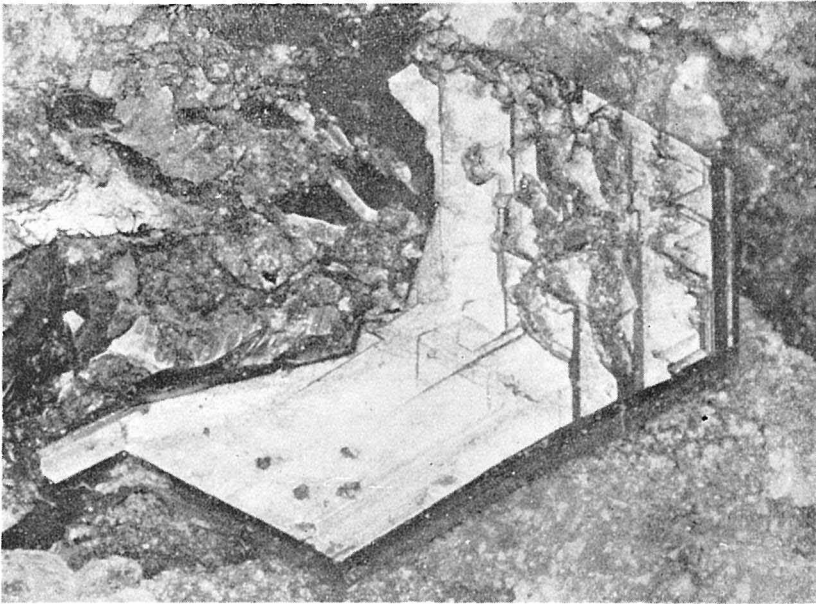
1) Sh. NAKAMURA, "Glimpses of the Ore Deposites in Korea" (japanisch), 1928.
2) E. KOLBE, N. Jahrb. Miner. etc., B. B. 52 A, 306 (1925).

M. WATANABE¹⁾ beobachtet wurde. Nach dem bisher vom Verfasser erhaltenen Resultat wurde bestätigt, dass das Mineral der monoklinischen Symmetrie angehört und seine chemische Zusammensetzung im wesentlichen ungefähr einer Formel wie $8(\text{Ag}_2, \text{Cu}_2, \text{Fe})\text{S}(\text{Sb}, \text{As})_2\text{S}_3$ entspricht.

(2) Morphologische und physikalische Eigenschaften

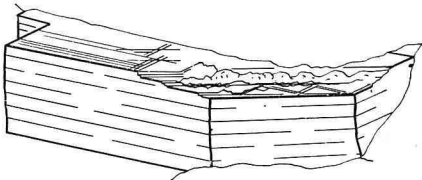
Der Kristall ist nach der Basis sehr dünn hexagonaltafelig, also anscheinend zur hexagonalen Symmetrie zugehörig. Auf der Basis sind die trigonale Streifen nachweisbar, wie man in Fig. 1 und Fig. 2 sieht. Er hat

Fig. 1.



×11

Fig. 2.



eine metallglänzende, dunkelgrüne Farbe, die beinahe undurchsichtig, aber in dünnen Splintern rot durchscheinend ist. Das zugehörige Kristallsystem hat bisher sehr häufig zur Untersuchung vorgelegen, doch konnte eine günstige Lösung bis jetzt noch nicht erbracht werden.

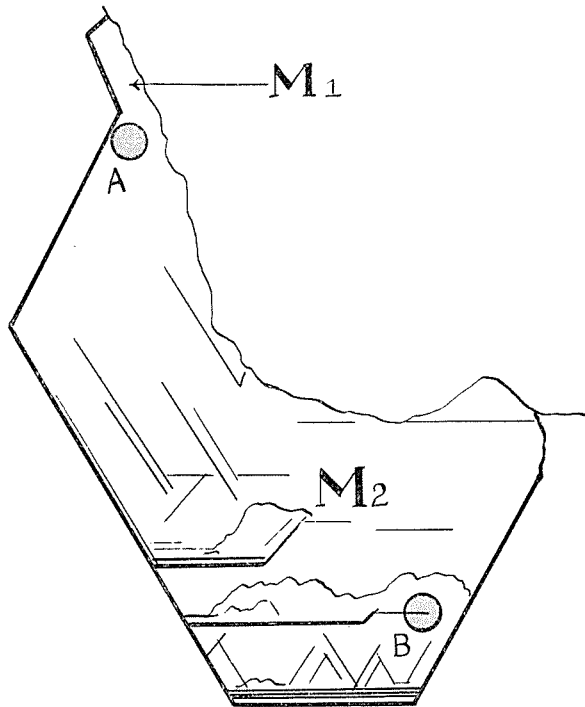
Nach der Kristallausbildung nahm B. ROSE²⁾ zuerst an, dass sie der rhomboëdrisch hexagonalen Symmetrie zugehört. Diese Ansicht wurde dann lange Jahre hindurch vertreten. Erst im Jahre 1867 sprach A. DES CLOIZEAUX

1) M. WATANABE, Journ. Japanese Association of Mineralists, Petrogists and Economic Geologists, 17 (1937).

2) B. ROSE, Pogg. Ann., 28, 158 (1833).

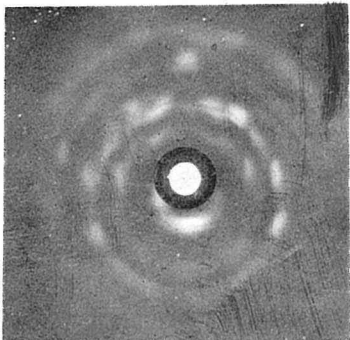
gegen dies hexagonalen Charakter eine andere, sich auf das optische Verhalten begründende Ansicht aus. Er bemerkt, dass die Dünnschliffe nach der Basis zu den zweiachsigen Charakter zwischen den gekreuzten Nicolen aufweisen.¹⁾ Danach betrachtet er dies Mineral zu der rhombischen Symmetrie gehörig und zwar in isomorphen Beziehung zu Stephanit stehend. A. H. MIERS²⁾ hatte sowohl durch goniometrische Kristallmessungen an verschiedenen Proben aus der Sammlung des Britischen Museums als auch durch mikroskopische Beobachtungen die soeben erwähnte Ansicht unterstützt. Andererseits schloss S. L. PENFIELD³⁾ nach seinen genaueren Kristallmessungen an Proben von Colorado, dass das Mineral wahrscheinlich zur monoklinischen Symmetrie gehört und ausserdem einer isomorphen Beziehung mit Pearceit steht. Vor kurzem haben B. GOSSNER und O. KRAUS⁴⁾ die röntgenographische Untersuchung an einer Probe von Guanajuato, Mittelmexiko eingeführt. Den Resultaten nach zeigt der Kristall eine der hexagonalen Symmetrie ähnliche Molekularstruktur, die aber sehr wahrscheinlich durch Kristallzwillinge verursacht wird.

Fig. 3.



- 1) nach C. HINTZE, Handbuch der Mineralogie, Bd. I, 1169 (1904).
- 2) A. H. MIERS, Min. Soc. London, 8, 204 (1889).
- 3) S. L. PENFIELD, Amer. Journ. Sci., (4), 2, 17 (1896).
- 4) G. GOSSNER und O. KRAUS, Zentr. Min. etc., Abt. 1 (1934).

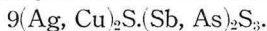
Fig. 4.



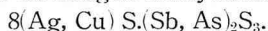
Der Verfasser hat die Lauediagramme aufgenommen, indem er die Röntgenstrahlen senkrecht auf die Basis auffallen liess. Das zur Untersuchung verwendete Mineral war ein Kristall von einem Wiederholungszwilling und bestand aus zwei Kristallindividuen M_1 und M_2 (s. Fig. 3). Es wurden zwei Orten entsprechend A und B der Fig. 3 aufgenommen, von denen in Fig. 4 die B entsprechende gezeigt ist. Obgleich das Bild sehr undeutlich ist, weist es dennoch die Kristallsymmetrie nach und zwar ist dies monoklinisch.

(3) Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung ist bis jetzt noch gänzlich unbestimmt. H. ROSE¹⁾ hat als erster aus dem von ihm an einer Probe aus Mexiko gewonnenen analytischen Resultate die folgende Molekularformel aufgestellt:



Diese Formel ist dann lange Jahre hindurch sowohl von S. L. PENFIELD, R. PEARCE²⁾ als auch von DANA angenommen worden. Im Jahre 1895 stellt C. F. RAMMELBERG³⁾ aber als die wirkliche Formel die folgende auf, die in der Tat mit den bisherigen analytischen Resultaten gut übereinstimmte:



Bald nacher weist G. BODLANDER⁴⁾ nach, dass von zehn analytischen Resultaten das Verhältnis von $\text{R}_2^{\text{I}}\text{S}:\text{R}_2^{\text{III}}\text{S}_3$ zwischen 7.22 und 8.82:1 schwankt, weshalb man eine isomorphe Mischung aus $7\text{R}_2^{\text{I}}\text{S}.\text{R}_2^{\text{III}}\text{S}_3$ und $9\text{R}_2^{\text{I}}\text{S}.\text{R}_2^{\text{III}}\text{S}_3$ für die wesentliche Formel in Erwägung ziehen kann. F. R. van HORN und C. W. COOK⁵⁾ berechneten aus den bisher erhaltenen analytischen Werten die Verhältnisse mit $\text{S}:(\text{Sb, As}):(\text{Ag}_2, \text{Cu}_2, \text{Fe})$ und fanden die wesentlichsten Resultate in am meisten Übereinstimmung mit der RAMMELBERGSchen Formel und zwar steht das Mineral in isomorpher Beziehung zu Pearceit. B. GOSSNER und O. KRAUS⁶⁾ berechneten das Molekulargewicht aus der von ihren Versuchen erhaltenen Gitterkonstanten und dem von G. T. PRIOR⁷⁾ erhaltenen spezifischen Gewicht. Es zeigt, dass das Gewicht mit demjenigen, welches der Molekularformel $8(\text{Ag, Cu})_2\text{S}(\text{Sb, As})_2\text{S}_3$ entspricht, innerhalb der Fehlergrenze $\pm 1\%$ übereinstimmt.

1) H. ROSE, Pogg, Ann., **15**, 575 (1829).

2) S. L. PFENFIELD und S. H. PEARCE, Amer. Journ. Sci., (3), **44**, 15 (1892).

3) C. F. RAMMELBERG, Handbuch der Mineralchemie, Supplement, 51 (1895).

4) Von G. BODLANDER, N. Jahrb. Miner. etc., Bd. 1. 99 (1895).

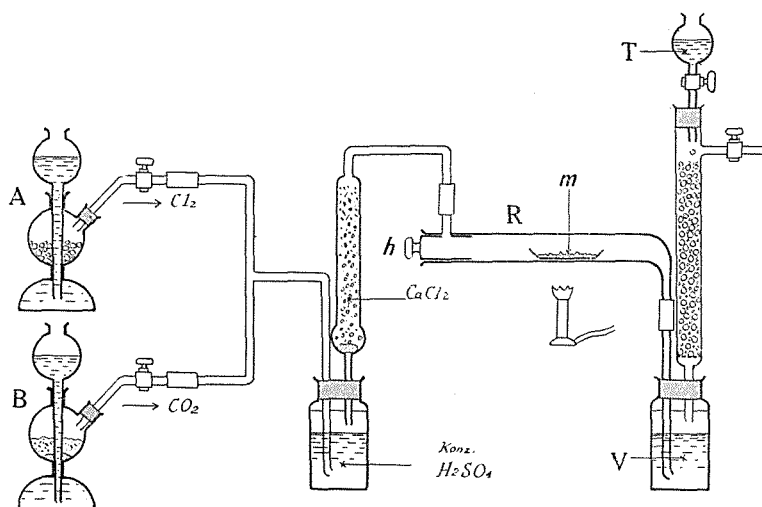
5) F. R. VAN HORN und C. W. COOK, Amer. Sci., (4), **31**, 518 (1911); (4), **32**, 40 (1911).

6) B. GOSSNER und O. KRAUS, loc. cit.

7) G. T. PRIOR, Min. Mag., **9**, 13 (1890).

Der Versuch des Verfassers wurde folgendermassen ausgeführt: Etwa 0,4 g von dem möglichst fein pulverisierten Mineral wurden in einem Porzellanschiffchen abgewogen und in das Glassrohr (R) (s. Fig. 5) eingeschoben. Das verjüngte Rohrende verläuft abwärts und ist mit einer Vorlage (V) verbunden. Nach dem Schliessen des Glashahns (h) sowie der sämtlichen Zusammensetzungen lässt man den Chlorstrom aus dem Gasentwickler (A) einfließen. Hierdurch werden die flüchtigen Metallchloride, der grösste Teil des Arsens und des Antimons, ein teil des Eisens und der Schwefel als Chlorschwefel in die mit einer Mischung aus 2,5*n*-HCl und einer Weinsäurelösung gefüllte Vorlage getrieben. Das herauskommende Gas wird mit derselben Mischung von Trichter (T) ausgewaschen. Der Vollständigkeit der Zersetzung halber wird das Rohr sanft erhitzt. Ist beim weiteren Erhitzen keine Sublimation von Chloriden mehr zu erkennen, so treibt man die noch im Rohr befindlichen flüchtigen Produkte mit dem Kohlendioxydstrom aus dem Gasentwickler (B) in die Vorlage. Die ganze Vorrichtung ist in Fig. 5 schematisch dargestellt.

Fig. 5.



Um die Aufschliessung der Substanz vollständig zu machen, verschickt man den Schiffchen in Königswasser: die dabei entwickelten flüchtigen Produkte werden mit dem Kohlendioxydstrom in die soeben benutzte Vorlage verjagt. Der unlöslich unterbleibende Rückstand wird abfiltriert und dann mit Ammoniak vollständig gewaschen. Man scheidet Silber als Chlorid aus der abfiltrierten Flüssigkeit ab und bestimmt nach Abfiltrierung und günstigen Trocknung den Gehalt. Das Filtrat von Silberchlorid versetzt man mit der in der Vorlage erhaltenen Lösung. Mittels Einleitung von Schwefelwasserstoff werden die Metallsulfide wie Kupfer-, Antimon- und Arsensulfid zusammen niedergeschlagen. Man kann die Kupfersulfide von den letzteren durch Behandlung mit Kalilauge trennen. Es wird einmal

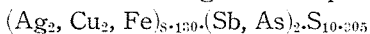
gelöst und dann als Kupferoxyd in der gewöhnlichen Weise abgewogen. Säuert die Lösung von Kalilauge, so treten die Antimon- und Arsensulfide wieder vor. Die Antimonsulfide wurden in konzentrierter Salzsäure gelöst und wieder als Sulfide abgeschieden. Sowohl Arsen als auch Antimon werden als Sulfide bestimmt. Aus der von Arsen und Antimon getrennten Flüssigkeit fällt man das Eisen als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nach vollständiger Zersetzung der Weinsäure. Die Bestimmung des Schwefels wurde an anderen abgewogenen Proben ausgeführt. Die sämtlichen Resultate sind nachfolgend dargestellt.

Konstituent	Gehalt in Prozenten	Atomverhältnis
Gangart	3.77	—
Ag	66.70	0.6110
Cu	3.94	0.0620
Sb	9.59	0.0788
As	0.42	0.0056
Fe	0.37	0.0066
S	14.75	0.4601
Summe	99.54	

Aus den oben erwähnten analytischen Resultaten berechneten wir die Atomverhältnisse wie folgt:

$$(\text{Ag}_2, \text{Cu}_2, \text{Fe}) : (\text{Sb}, \text{As}) : \text{S} = 0.3431 : 0.0844 : 0.4601 \\ = 8.130 : 2 : 10.905$$

danach kommt man zu der folgenden empirischen Formel:



Hieraus ergibt sich, dass diese Formel mit derjenigen von C. F. RAMMELSBERG, F. R. VAN HORN C. W. COOK und B. GOSSNER u. a. angenommen Formel



beinahe übereinstimmt. Zum Vergleich seien hier die Verhältnisse von $(\text{Ag}_2, \text{Cu}_2, \text{Fe}) : (\text{Sb}, \text{As}) : \text{S}$ verschiedener Proben in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:¹⁾

Fundort	Arbeiter	$(\text{Ag}_2, \text{Cu}_2, \text{Fe}) : (\text{Sb}, \text{As}) : \text{S}$
(1) Guarisamey, Mexiko.	H. ROSE	8.176 : 2 : 11.524
(2) Freiberg, Saxony.	H. ROSE	8.470 : 2 : 11.938
(3) Cornwall, England.	JOY	8.062 : 2 : 10.898
(4) San Pedro Nolasco, Chile.	TAYLOR	7.526 : 2 : 10.482
(5) Příbram, Bohemia.	TONNER	7.202 : 2 : 11.110
(6) Tres Puntas, Chile.	J. DOMEYKO	8.498 : 2 : 11.224

1) (1)–(10) nach F. R. VAN HORN, Amer. Journ. Sci., 4th Ser., 32, 40 (1911).

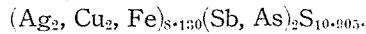
(7) Tres Puntas, Chile.	J. DOMEYKO	8.970	: 2	: 12.070
(8) Guanajuato, Mexiko.	G. T. PRIOR	7.398	: 2	: 10.096
(9) Terrible Lode, Colorado.	F. A. GENTH	7.726	: 2	: 10.960
(10) Quespiziza, Peru.	G. BODLÄNDER	7.676	: 2	: 10.800
(11) Sonora, Mexiko. ¹⁾	H. UNGMACH	8.596	: 2	: 10.443
(12) Sonora, Mexiko.	H. UNGEMACH	8.322	: 2	: 10.993
(13) Santoku, Korea.	J. TAKUBO	8.130	: 2	: 10.905

(4) Zusammenfassung

(1) Der Kristall ist nach der Basis sehr dünn hexagonal tafelig, gehört also anscheinend zu hexagonalen Symmetrie.

(2) Die röntgenographischen Untersuchungen ergeben, dass der Polybasit-Kristall zu der monoklinischen Symmetrie gehört, wie aus Fig. 4 hervorgeht.

(3) Die chemische Analyse führt zu der Annahme, dass das Polybasit als eine Verbindung der Formel



Diese entspricht der von C. F. RAMMELSBURG zuerst aufgestellten Formel $8(\text{Ag}_2, \text{Cu}_2, \text{Fe})\text{S}(\text{Sb}, \text{As})_2\text{S}_3$.

Zum Schluss möchte ich meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Prof. A. MATSUBARA und Prof. Sh. NAKAMURA, meinen aufrichsten Dank aussprechen für die vielfache Förderung dieser Arbeit. Ganz besonderen Dank schulde ich auch Herrn Y. MATSUNAGA für seine vielfältigen Ratschläge bei den röntgenographischen Versuchen.

1) (11) und (12) nach DOELTER, Handbuch der Mineralchemie, Bd. I, 1. 270 (1926).