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

Band: 44 (1964)

Heft: 1

Artikel: Über Funde der neuen rhomboedrischen MoS2-Modifikation (Molybdänit-3R) und von Tungstenit in den Alpen

Autor: Graeser, Stefan

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-34329

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

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

Über Funde der neuen rhomboedrischen MoS_2-Modifikation (Molybdänit-3R) und von Tungstenit in den Alpen

Von *Stefan Graeser* (Bern)[1])

Mit 2 Textfiguren

Abstract

A molybdenite-like mineral from the dolomite of the Binnatal (Ct. Valais, Switzerland), which at first was supposed to be a new monoclinic modification of MoS_2, turned out to be identical with the synthetic rhombohedral MoS_2-modification described by BELL and HERFERT (1957) and with the rhombohedral molybdenite from Yellowknife (Canada), studied by TRAILL (1963), who designated it as molybdenite-3R. A find of well developed crystals of tungstenite in the dolomite of Crevola d'Ossola (Italy) is described. X-ray fluorescence analyses of the two minerals, the X-ray powder diagrams and ore microscopical values for reflectivity and microhardness of molybdenite-3R and tungstenite compared to hexagonal molybdenite are discussed.

Zusammenfassung

Ein Molybdänglanz-ähnliches Mineral aus dem Dolomit des Binnatales (Kt. Wallis, Schweiz), das zunächst als eine neue monokline Modifikation von Molybdänglanz betrachtet wurde, erwies sich dann als identisch mit der synthetisch hergestellten rhomboedrischen MoS_2-Modifikation, die BELL und HERFERT (1957) beschreiben sowie mit dem rhomboedrischen Molybdänglanz von Yellowknife (Kanada), den TRAILL (1963) untersuchte und — im Unterschied zu hexagonalem Molybdänglanz (Molybdänit-2H) — als Molybdänit-3R bezeichnete. Ein Fund von gut ausgebildeten Tungstenit-Kristallen aus dem Dolomit von Crevola d'Ossola (Italien) wird beschrieben. Röntgenfluoreszenz-Analysen der beiden Mineralien und Untersuchungen der Röntgen-Pulverdiagramme und erzmikroskopischen Eigenschaften (Reflexionsvermögen, Mikrohärte) von Molybdänit-3R und Tungstenit im Vergleich zu hexagonalem Molybdänglanz werden diskutiert.

---

[1]) Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Bern.

1. Einleitung

Bei der Suche nach zusätzlichem Material von dem neuen Pb-Bi-Sulfosalz Giessenit (GRAESER, 1963) wurden mehrere Proben eines silbrig glänzenden, weichen Minerales gefunden. Nach den aus den Pulveraufnahmen bestimmten Röntgendaten wurde das Mineral zunächst als Tungstenit angesehen. Eine Röntgenfluoreszenz-Analyse ergab dann jedoch, dass es sich um annähernd reines MoS_2 handelt. Irrtümlicherweise wurde dann angenommen, dass das Mineral monokline Symmetrie besitze, somit also eine neue monokline Modifikation von MoS_2 darstelle. Das Mineral wurde hierauf der Abteilung für Kristallographie am Mineralogischen Institut Bern zur weiteren Bearbeitung übergeben, wo es von Prof. Y. Takeuchi näher untersucht wurde. Dabei wurde festgestellt, dass das Mineral rhomboedrisch ist und damit identisch mit der synthetisch hergestellten rhomboedrischen MoS_2-Modifikation von BELL und HERFERT (1957) sowie mit der inzwischen von TRAILL (1963) beschriebenen natürlichen rhomboedrischen Modifikation, die er — im Unterschied zu hexagonalem Molybdänglanz (Molybdänit-2H) — als Molybdänit-3R bezeichnete.

Als zum Vergleich mit den Dolomit-Zügen des Binnatales auch Aufschlüsse auf italienischem Gebiet untersucht wurden, konnte im Marmorbruch von Crevola d'Ossola (nördlich von Domodossola) ein Mineral gefunden werden, das in Ausbildung und Art des Auftretens von dem rhomboedrischen Molybdänglanz des Binnatales nicht zu unterscheiden war. Die Röntgen-Pulveraufnahme lieferte ein Diagramm, das dem hexagonalen Molybdänglanz sehr ähnlich ist. Die Röntgenfluoreszenz-Analyse zeigte aber dann, dass das Mineral viel W und nur sehr wenig Mo enthält, dass es also fast reiner Tungstenit ist. Auch dieses Mineral wurde der Abteilung für Kristallographie zur weiteren Untersuchung zur Verfügung gestellt.

Ich möchte hier vor allem Herrn Dr. R. O. Müller von der CIBA AG in Basel danken für die beiden Röntgenfluoreszenz-Analysen, die eine Identifizierung der Mineralien überhaupt erst ermöglichten. Herrn Prof. Dr. Y. Takeuchi von der Abteilung für Kristallographie möchte ich danken für die Bestimmung von Gitterkonstanten und Raumgruppen.

2. Kristallographie

Zum Vergleich sollen hier noch die Daten für hexagonalen Molybdänglanz angegeben werden (DICKINSON u. PAULING, 1923).

Molybdänit-2H hexagonal $D^4_{6h}-P6_3/mmc$	Molybdänit-3R rhomboedrisch $C^5_{3v}-R3m$	Tungstenit hexagonal $D^4_{6h}-P6_3/mmc$
$a_0 = 3{,}16$ Å	$a_0 = 3{,}166 \pm 0{,}002$ Å	$a_0 = 3{,}176 \pm 0{,}002$ Å
$c_0 = 12{,}32$ Å	$c_0 = 18{,}41 \pm 0{,}01$ Å	$c_0 = 12{,}397 \pm 0{,}005$ Å

Sehr interessant ist der Vergleich der Pulverdiagramme der drei Mineralien. Molybdänit-3R ist von den beiden anderen Mineralien deutlich verschieden, während Tungstenit und Molybdänit-2H sich fast nur in den Intensitäten der Reflexe unterscheiden. Die d-Werte der wichtigeren Linien werden für die drei Mineralien getrennt angegeben:

I. Molybdänit-2H vom Cherbadung, Binnatal (Probe SG 748);
II. Molybdänit-3R vom Turtschi, Binnatal (Probe SG 703);
III. Tungstenit von Crevola d'Ossola (Probe SG 643).

I.			II.			III.		
I	d in Å	hkil	I	d in Å	hkil	I	d in Å	hkil
100	6,09	0002	100	6,11	0003	100	6,17	0002
10	3,06	0004	5	3,05	0006	30	3,08	0004
40	2,74	$10\bar{1}0$	5	2,72	$10\bar{1}1$	60	2,75	$10\bar{1}0$
10	2,66	$10\bar{1}1$	5	2,63	$01\bar{1}2$	50	2,69	$10\bar{1}1$
80	2,28	$10\bar{1}3$	40	2,35	$10\bar{1}4$	60	2,29	$10\bar{1}3$
			40	2,20	$01\bar{1}5$			
50	2,04	$10\bar{1}4$	60	2,04	0009	40	2,05	$10\bar{1}4$
80	1,825	$10\bar{1}5$	20	1,894	$10\bar{1}7$	30	1,835	$10\bar{1}5$
			20	1,767	$01\bar{1}8$			
30	1,577	$11\bar{2}0$	30	1,582	$11\bar{2}0$	70	1,582	$11\bar{2}0$
60	1,533	$11\bar{2}2$	80	1,530	$11\bar{2}3$	70	1,534	$11\bar{2}2$
10	1,365	$20\bar{2}0$				20	1,365	$20\bar{2}0$
40	1,338	$20\bar{2}2$				20	1,339	$20\bar{2}2$
20	1,297	$20\bar{2}3$				30	1,300	$20\bar{2}3$
30	1,249	$20\bar{2}4$	40	1,249	$11\bar{2}9$	40	1,252	$20\bar{2}4$
90	1,101	$11\bar{2}8$	90	1,099	$02\bar{2},10$	50	1,102	$11\bar{2}8$
80	1,036	$21\bar{3}0$				40	1,033	$21\bar{3}0$
5	1,019	$21\bar{3}2$				40	1,020	$21\bar{3}2$
70	1,003	$21\bar{3}3$						
			40	0,997	$12\bar{3}5$			

Merkwürdig ist die Tatsache, dass die d-Werte von rhomboedrischem Molybdänglanz fast identisch sind mit den für Tungstenit angegebenen Werten (zum Beispiel in Berry und Thompson, 1962) Diese Autoren geben für die Reflexe $10\bar{1}3$ und $10\bar{1}5$ (an Tungstenit von Emma Mine,

Utah) je zwei verschiedene d-Werte an, die die Begrenzung von breiten Bändern darstellen. Bei denselben Θ-Werten liegen bei Molybdänit-3R je zwei deutliche Reflexe (Fig. 1), zwischen denen man ebenfalls eine geringe Schwärzung des Untergrundes feststellen kann. Ob die Verbreiterung der Reflexe beim Tungstenit von Emma Mine auf der schlecht kristallisierten, faserigen Ausbildung beruht, oder ob dieser Tungstenit nicht mit dem hexagonalen, sondern mit dem rhomboedrischen Molybdänglanz isomorph ist — dass also eventuell auch bei Tungstenit zwei verschiedene Modifikationen existieren würden —, ist nicht festzustellen.

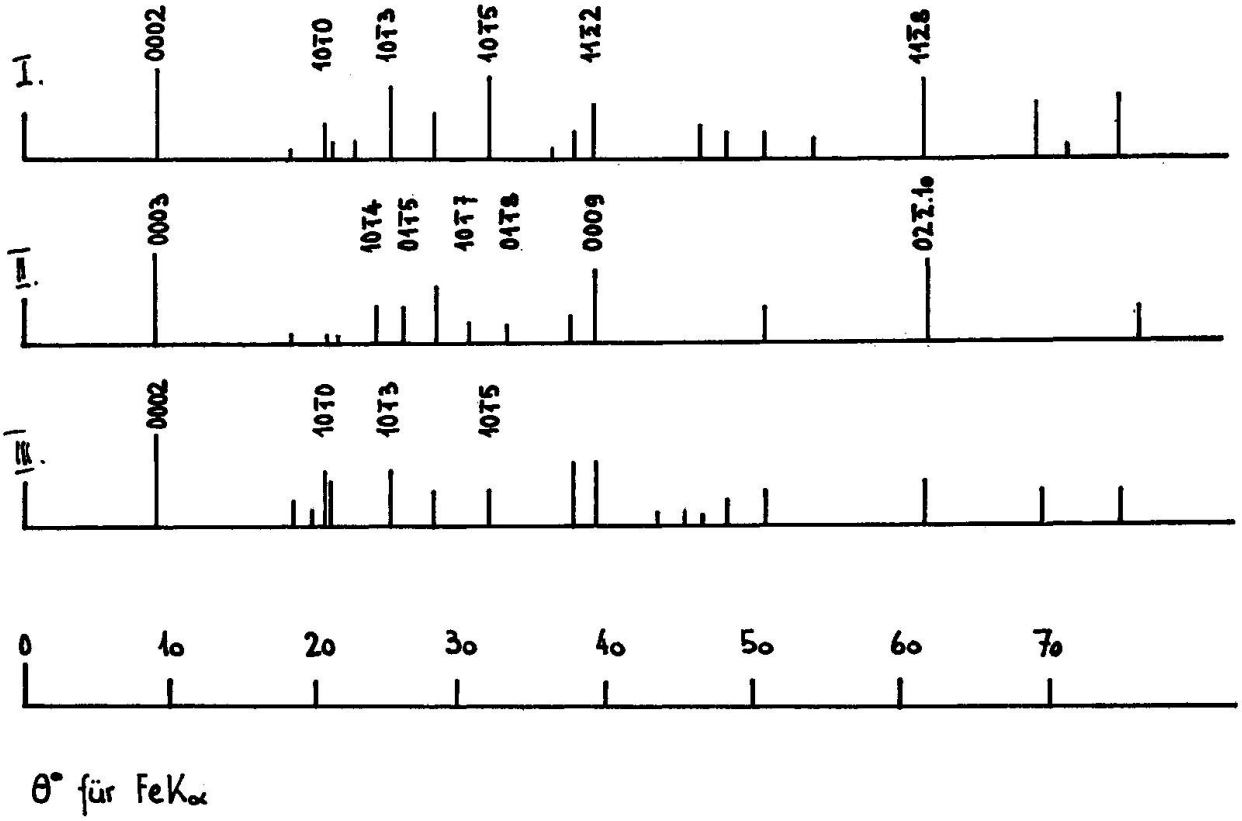

Fig. 1. Strichdiagramme von Molybdänit-2H, (I.) Molybdänit-3R (II.) und Tungstenit (III.), nach Pulveraufnahmen mit der Bradley-9-cm-Kamera für Fe K_α.

Anderseits stimmt das Pulverdiagramm von Tungstenit (Crevola d'Ossola) ziemlich schlecht mit den Literaturangaben für Tungstenit überein, da er zum Beispiel für die Reflexe $10\bar{1}3$ und $10\bar{1}5$ deutliche Linien mit kaum merklicher Verbreiterung aufweist. Bis auf einige fehlende oder sehr schwache Reflexe ist das Diagramm fast identisch mit demjenigen von hexagonalem Molybdänglanz.

3. Morphologie

Beide Mineralien — Molybdänit-3R und Tungstenit — sind in ihrer Ausbildung völlig gleich und von Auge unmöglich zu unterscheiden. Sie finden sich meistens in Drusen des Dolomites und sind hier stets vollkommen auskristallisiert. Sie sind sehr dünnblätterig, in sechseckigen Blättchen ausgebildet und sind häufig, auch in ungestörter Lage, leicht verbogen. Vereinzelt findet man die Mineralien auch gesteinsbildend, wo sie silberpapierartig zerknittert im Dolomit sitzen. Die Kriställchen können einen Durchmesser von etwa 3—4 mm erreichen.

Für Tungstenit dürfte Crevola d'Ossola die erste Fundstelle von makroskopisch erkennbaren Kristallen sein.

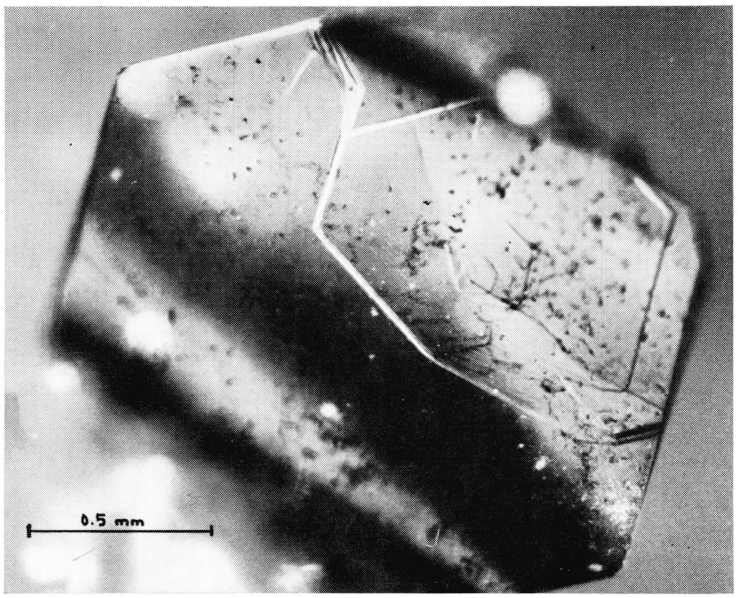

Fig. 2. Molybdänit-3R vom Turtschi (Binnatal).

4. Chemische Zusammensetzung

Zur sicheren Identifizierung der Mineralien wurden von Herrn Dr. R. O. Müller (Basel) zwei Röntgenfluoreszenz-Analysen gemacht.

	I.	II.	III.	IV.
Mo	59,95	59,3	6	—
W	—	0,7	67	74,15
S	40,05	40	27	25,85

I. Entspricht dem theoretischen Wert für MoS_2.
II. Molybdänit-3R (Binnatal, Schweiz).
III. Tungstenit (Crevola d'Ossola, Italien).
IV. Entspricht dem theoretischen Wert für WS_2.

Der Schwefel wurde als Differenz bestimmt.

Während bei hexagonalem Molybdänglanz offenbar nie W-Spuren nachgewiesen werden konnten (RAMDOHR, 1960), kann Molybdänit-3R zumindest kleine Mengen von W aufnehmen. Anderseits kann im Tungstenit das W bis zu mehreren Prozenten durch Mo ersetzt sein. Über eine eventuelle Mischbarkeit von Molybdänglanz und Tungstenit ist unseres Wissens wenig bekannt.

5. Erzmikroskopische Eigenschaften

Wegen der ausserordentlich dünnblätterigen Ausbildung der Mineralien konnten keine normalen Erzanschliffe hergestellt werden. Die Kristalle wurden auf einem Holzsockel in Kunstharz eingebettet und mit einer Glasplatte plan gedrückt. Hierauf wurden die Präparate von Hand mit Al_2O_3 poliert, bis die Kunstharz-Bedeckung entfernt war und die Mineraloberfläche einen Glanz erhielt. So wurde vermieden, dass die polierte Fläche verschmiert wurde. Die Angaben von Reflexionsvermögen und Härte erfolgen für die drei Mineralien getrennt, und zwar ist:

I. Molybdänit-2H vom Cherbadung, Binnatal;
II. Molybdänit-3R vom Turtschi, Binnatal;
III. Tungstenit von Crevola d'Ossola (Italien).

Reflexionsvermögen: Die Werte wurden mit dem Leitz-Photometer (Spaltphotometer nach Berek) mit Na_D-Licht in Luft gemessen und gelten für O.

I.	II.	III.
$48{,}0\,\% \pm 1-2$	$43{,}5\,\% \pm 1-2$	$50{,}0\,\% \pm 1-2$

Die angegebenen Werte stellen Mittelwerte aus je sieben Messungen dar. Die Werte für Molybdänglanz sind bedeutend höher als die in der Literatur angegebenen; nach RAMDOHR (1960) sind diese Reflexionswerte jedoch zu niedrig, was er auf Verschmierung bei der Politur zurückführt. Tungstenit reflektiert etwas höher als Molybdänglanz. Über das Reflexionsvermögen von Tungstenit wurden keine Literaturangaben gefunden, da wohl infolge zu schlechter Ausbildung an bisher gefundenem Tungstenit keine Messungen vorgenommen werden konnten.

Die Härte wurde mit dem Härtemikroskop (GKN-Micro-Hardness Tester) bestimmt. Die Eindrücke wurden auf der grossen Basisfläche der Kristalle (senkrecht zur Spaltbarkeit) gemacht. Wegen der Biegsamkeit der Mineralien fielen die Eindrücke eher schlecht aus, woraus sich die

verhältnismässig grosse Streuung der Messungen erklärt. Die Härte beträgt (in Vickers Hardness Numbers):

I.	II.	III.
29,1 (24,3—31,9)	20,7 (18,2—23,2)	15,5 (14,6—15,6)

Tungstenit ist demnach merklich weicher als die beiden Molybdänglanz-Modifikationen.

Die Farbe von allen drei Mineralien ist reinweiss und nicht voneinander zu unterscheiden.

Die übrigen Eigenschaften wie Bireflexion, Anisotropie konnten nicht untersucht werden, da nur Anschliffe parallel zur Basis hergestellt werden konnten.

6. Paragenese, Entstehung

Der Molybdänit-3R kommt im Binnatal zusammen mit Rutil, Pyrit, Bleiglanz, Tennantit und dem Pb-Bi-Sulfosalz Giessenit vor.

Der Tungstenit von Crevola d'Ossola ist vergesellschaftet mit Pyrit, Rutil, Bleiglanz und Zinkblende. Tungstenit ist hier verhältnismässig viel häufiger als der rhomboedrische Molybdänglanz im Binnatal.

Während der bisher bekannte hexagonale Molybdänglanz als ein Mineral der pegmatitisch-pneumatolytischen bis hochhydrothermalen Phase betrachtet wird, sind hier sowohl Molybdänit-3R als auch Tungstenit aus mittel- bis tiefthermalen Lösungen auskristallisiert. Sehr interessant wäre die Untersuchung von anderen hydrothermalen Molybdänglanz-Vorkommen wie zum Beispiel Bou Azzer (Marokko) und andere, bei denen es sich offensichtlich auch um ungewöhnliche Bildungen handelt.

Die Bedingungen für die Entstehung des rhomboedrischen Molybdänglanzes konnten nicht ermittelt werden. Es wurden mehrere Versuche unternommen, das Mineral durch Aufheizen (bis auf 1000° C) in die hexagonale Modifikation umzuwandeln; das Röntgendiagramm blieb jedoch stets unverändert. Es ist wohl anzunehmen, dass auch der Druck eine wichtige Rolle spielt, der hierbei aber nicht berücksichtigt werden konnte.

7. Fundstellen

a) Molybdänit-3R: Turtschi, Binnatal (Schweiz). Koordinaten: 658,180/135,320. Lengenbach, Binnatal (Schweiz). Koordinaten: 660,200/135,120.

b) Tungstenit: Crevola d'Ossola, Marmorbruch (Italien).

Literatur

Bell, R. E., Herfert, R. E. (1957): Preparation and Characterization of a New Crystalline Form of Molybdenum Disulfide. J. Am. Chem. Soc. 79, p. 3351.

Berry, L. G. and Thompson, R. M. (1962): X-Ray Powder Data for Ore-Minerals: the Peacock Atlas. New York 1962.

Dickinson, R. G. and Pauling, L. (1923): J. Am. Chem. Soc. 45, p. 1465.

Graeser, S. (1963): Giessenit — ein neues Pb-Bi-Sulfosalz aus dem Dolomit des Binnatales. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 43/2.

Ramdohr, P. (1960): Die Erzmineralien und ihre Verwachsungen. Berlin, 1960.

Traill, R. J. (1963): A Rhombohedral Polytype of Molybdenite. Canad. Mineralog. vol. 7, part 3, p. 524—526.

Manuskript eingegangen am 5. November 1963.