IX. Ueber die Zusammensetzung einiger Tellurmineralien.

Von

W. Muthmann und E. Schröder in München.

Im Anschluss an Untersuchungen über von uns dargestellte isomorphe Selen- und Tellurverbindungen, deren Ergebnisse bei einer anderen Gelegenheit wiedergegeben werden sollen, hatten wir uns die Aufgabe gestellt, die Zusammensetzung einiger theils schon mehrmals bestimmter Tellurmineralien zu ermitteln. Nach früheren Arbeiten waren oder konnten dieselben selenhaltig sein; besonders war dies von verschiedenen Forschern in einigen Tetradymiten, jedoch immer nur in Spuren nachgewiesen. Wir waren nun von dem Gedanken geleitet, dieses Selen möglichst quantitativ zu ermitteln und den Einfluss desselben auf die chemische Constitution des Minerals zu beobachten, denn es erschien uns von Interesse, die Kenntniss der natürlichen Beispiele, in welchen die Elemente Selen und Tellur in isomorpher Mischung unter sich und mit Schwefel nachgewiesen sind, noch mehr zu erweitern. War nun auch der Erfolg speciell nach dieser Richtung kein positiver, so haben sich aus den nachstehenden Analysen theils Uebereinstimmungen mit dem Ergebniss früherer Arbeiten, theilweise aber auch neue Resultate folgern lassen. Wir haben zwei Tetradymite (von Orawicza und von Schubkau) und ein von Cumberland stammendes Tellurmineral untersucht, über welches schon Rammelsberg¹⁾ Angaben gemacht hat. Das zum Theil sehr schätzenswerthe Material ist der hiesigen mineralogischen Sammlung des Staates entnommen; wir verdanken dasselbe der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. P. Groth.

Die qualitative Prüfung geschah nach den gewohnten Methoden. Zum Nachweise des voraussichtlich doch nur in geringer Menge vorhandenen Selens neben dem Tellur haben wir die verschiedenen bisher bekannten

1) Dessen Mineralchemie 2. Aufl., 1875, S. 5.

Erfahrungen verwerthet, nach denen theilweise auch Methoden zur quantitativen Trennung vorgeschlagen und in Anwendung sind. Eine sichere Methode bei geringem Selen- und vorherrschendem Tellurgehalt ist jedenfalls die Spectralanalyse¹⁾, wodurch bei einiger Uebung das Selen leicht neben Tellur zu erkennen ist. Divers und Shimosé²⁾ beschreiben das Verhalten von Selendioxyd und Tellurdioxyd in concentrirter Schwefelsäure gegen schweflige Säure, wodurch nur Selen gefällt wird, während Tellur erst auf Zusatz von Salzsäure fällt, und gründen hierauf eine Methode zur quantitativen Trennung beider Elemente. Diese Methode ist rasch und leicht auch zum qualitativen Nachweise verwendbar. Erst vor kurzem haben Gooch und Peirce³⁾ eine neue Art der quantitativen Trennung vorgeschlagen, die auf der verschiedenen Flüchtigkeit der Bromide basirt. Waren wir auch mit dem Ergebnisse der hiernach angestellten quantitativen Versuche nicht zufrieden, so lässt sich diese Methode zu dem qualitativen Nachweise des Selens sehr wohl verwenden. Unter gewissen Bedingungen, wenn nämlich der Selengehalt der Verbindung nicht zu gering ist, gelang es uns, den Nachweis beider Elemente neben einander in einfachster Weise zu führen. Die nicht zu stark salzsaure Lösung, die mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt ist, wurde in der Kälte vorsichtig mit schwefliger Säure überschichtet und momentan in ein Wasserbad gesenkt. Nach kurzer Zeit scheiden sich alsdann an der Berührungsstelle beider Zonen die Elemente neben einander in deutlichen Ringen aus; unten das an der rothen Färbung erkennbare Selen, überschichtet von einer rascher sich ausbreitenden schwarzen Färbung von Tellur.

Die quantitativen Analysen wurden nach den bekannten Methoden im Allgemeinen in folgender Weise ausgeführt. Die sorgfältig von Gangart mechanisch gereinigte fein gepulverte Substanz wurde im Einschmelzrohre bei 160°—180° mit rauchender Salpetersäure oxydirt, die zur völligen Verjagung der Salpetersäure zweimal mit Wasser aufgenommene und wieder abgedampfte weisse Masse in ca. 10% Salzsäure gelöst, die vorhandene Gangart abfiltrirt und im verdünnten Filtrate mit Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt. Das gebildete Baryumsulfat wurde nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade und zwölfstündigem Stehen abfiltrirt, nach dem Glühen nochmals mit heisser, verdünnter Salzsäure ausgewaschen und gewogen. Im Filtrate wurden theilweise die Metalle direct mit Schwefelwasserstoff gefällt und mit gelbem Schwefelammonium getrennt, theils nach der Entfernung des überschüssigen Chlorbaryums das stark salzsaure und erwärmte

1) Zeitschr. f. anal. Chemie **13**, 446.

2) Ebenda **26**, 243.

3) Zeitschr. f. anorg. Chemie **12**, 118.

Filtrat nach Zusatz von wenig Chlorkalium mit Schwefeldioxyd gesättigt. Das hierbei zugesetzte Chlorkalium hatte zur Folge, dass das gefällte Tellur nicht so viel Wismuth enthielt, als es sonst oft der Fall ist, eine wichtige Vereinfachung bei der quantitativen Trennung. Die Fällung wurde nach zweitägigem Stehen abfiltrirt, abermals mit Salpetersäure oxydirt, und dann wie oben mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium die Trennung bewerkstelligt. Das Filtrat, das nur die Hauptmenge des Wismuths enthielt, wurde zur Verjagung der schwefligen Säure eingedampft, aus der schwach salzsauren Lösung das Wismuth als Sulfid gefällt und zur Wägung gebracht. Wir verfahren theilweise aus Zweckmässigkeitsgründen in der geschilderten Weise, weil die Trennung mit Schwefelammonium bei grossen Wismuth- und geringen Tellurmengen so bequemer und rascher ermöglicht wird; denn einerseits wird weniger Schwefelammon benöthigt, andererseits kann nach dem Eindampfen der Sulfotelluridlösung im Oxydationstiegel rascher wieder oxydirt und das Tellur sofort wieder mit schwefliger Säure gefällt werden. Zur vollständigen Abscheidung des Tellurs wurde dies erst nach zweitägigem Stehen filtrirt und als solches gewogen. Das bei der Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlages mit gelbem Schwefelammonium ungelöst bleibende Wismuthsulfid wurde nach kurzem Auswaschen mit verdünnter Schwefelammonlösung sammt dem Filter nochmals oxydirt und abermals als Wismuthsulfid gefällt und zur Wägung gebracht.

Der Tetradymit von Orawicza war in kleine nuschuppenförmigen weisslichgrau glänzenden Blättchen in Kalkspath eingesprengt; ausserdem noch begleitet von wenig Kupferkies und Fahlerz und ziemlich viel unlöslicher Gangart (Silicate). Die mechanische Trennung war sehr erschwert, da die Adern reinen Materials nur sehr geringe Dimensionen hatten. Der hohe Procentgehalt an löslicher und unlöslicher Gangart lässt auch das bedeutend niedere specifische Gewicht erklären; dasselbe wurde zu 5,8637 bestimmt. Die qualitative Analyse ergab: *S, Te, Bi, Cu, Fe, Ca, CO₂*, und Silicate, jedoch kein *Se*. Zur quantitativen Bestimmung wurde das Mineral erst mit verdünnter Salzsäure gewaschen, dann rasch wieder getrocknet und wie oben erwähnt, weiter verfahren. Die Analysen ergaben nachstehende Resultate.

I. Angew. Menge: 0,3009 g		Nach Abrechnung	
Gefunden: Gangart: 0,0323 =		40,74 %	der Gangart:
<i>BaSO₄</i> 0,0883 = <i>S</i> 0,04271 =	4,03	4,51 %	<i>S</i>
<i>Bi₂S₃</i> 0,4948 = <i>Bi</i> 0,4583 =	52,62	58,93	<i>Bi</i>
<i>Te</i> 0,0948 =	34,52	35,30	<i>Te</i>
	98,91 %	98,74 %	

II. Angew. Menge:	0,5498 g			Nach Abrechnung
Gefunden: Gangart:	0,0625 =	11,11 %	der Gangart:	
$BaSO_4$	0,1586 = S	0,02178 = 3,96	4,47 %	S
Bi_2S_3	0,3559 = Bi	0,28917 = 52,60	59,34	Bi
Te	0,1733 =	31,52	35,56	Te
		99,19 %	99,37 %	

III. Angew. Menge:	0,4194 g			Nach Abrechnung
Gefunden: Gangart:	0,002		der Gangart:	
S	nicht bestimmt			
Bi_2S_3	0,3075 = Bi	0,24985 = 59,50 %	59,86 %	
Te	0,1460 =	34,81	34,97	

Dividirt man nun die Procente durch die Atomgewichte, so ergiebt sich:

	S	:	Bi	Te
für I.	0,1444	:	0,2833	: 0,2779
- II.	0,1397	:	0,2853	: 0,2800
=	1	:	2	: 2

hieraus resultirt die Formel Bi_2Te_2S oder $2Bi_2Te_3.Bi_2S_3$.

Die theoretische Zusammensetzung verlangt

S	4,59 %
Bi	59,52
Te	35,89
	100,00 %

Bei dem Tetradymit von Schubkau konnte leichter analysenreines Material beschafft werden; es lag in grösseren, stark metallisch glänzenden, zum Theil gut ausgebildeten Krystallen, die deutliche Spaltbarkeit nach der Basis zeigten, vor und war in porösem, thonigem Gestein eingebettet. Die qualitative Prüfung ergab neben wenig Gangart S, Bi, Te und Se; letzteres jedoch nur in sehr geringer Menge, die deshalb auch bei der quantitativen Untersuchung nicht zur Wägung gebracht werden konnte. Das spezifische Gewicht betrug 7,0946. Die Resultate von drei Analysen waren folgende:

I. Angew. Menge:	0,4446 g			Nach Abrechnung
Gefunden: Gangart:	0,002 =	0,45 %	der Gangart:	
$BaSO_4$	0,1355 = S	0,01861 = 4,18	4,20 %	S
Bi_2S_3	0,3288 = Bi	0,26745 = 60,09	60,36	Bi
Te	0,1560 =	35,09	35,25	Te
Se	unwägbar	—	—	Se
		99,84 %	99,84 %	

II. Angew. Menge:	0,4524 g			Nach Abrechnung
Gefunden: Gangart:	0,002 =		0,44 %	der Gangart:
$BaSO_4$	0,1426 =	S 0,01958 =	4,32	4,35 % S
Bi_2S_3	0,3325 =	Bi 0,27015 =	59,72	59,98 Bi
Te	0,1592 =		35,19	35,35 Te
Se	unwägbar		—	— Se
			99,67 %	99,68 %

III. Angew. Menge:	0,3765 g			Nach Abrechnung
Gefunden: Gangart:	0,0026 =		0,69 %	der Gangart:
$BaSO_4$	0,1195 =	S 0,01641 =	4,36	4,39 % S
Bi_2S_3	0,2777 =	Bi 0,22563 =	59,93	60,34 Bi
Te	0,1334 =		35,43	35,68 Te
Se	unwägbar		—	— Se
			100,44 %	100,44 %

Die Procentzahlen durch die Atomgewichte dividirt ergeben:

	S	:	Bi	:	Te
für I.	0,1344	:	0,2902	:	0,2775
- II.	0,1359	:	0,2884	:	0,2783
- III.	0,1372	:	0,2904	:	0,2804
=	1	:	2	:	2

Auch hieraus resultirt die Formel $Bi_2(Te, S, se)_3$ oder $2Bi_2Te_3.Bi_2S_3$; es haben somit die Tetradymit von Oravicza und Schubkau gleiche Zusammensetzung.

Grünlingit, ein neues Mineral.

Das Cumberländer Tellurmineral war, wie schon oben erwähnt, bisher nur von Rammelsberg untersucht worden: nach seinen Resultaten scheint ihm kein reines Material zur Verfügung gestanden zu haben; er fand S 6,43 %, Bi 84,33 % und Te 6,73 % und nahm unter Ergänzung der Differenz auf 100 % mit Te die Formel Bi_6TeS_3 oder $Bi_2S_3.Bi_4Te$ an.

Das uns von Herrn Prof. Dr. P. Groth überlassene Material bestand aus unregelmässig begrenzten, metallisch glänzenden Massen, welche eine äusserst vollkommene und die ganze Masse einheitlich durchsetzende Spaltbarkeit nach einer Richtung besitzen. Dieselben gehören dem gleichen Krystallsysteme an, wie Tetradymit, da nach der im hiesigen Institute ausgeführten Untersuchung des Herrn H. Smith aus London die Spaltungsebene drei genau unter 60° einander schneidende Knicke und eine kreisförmige Wärmeleitungsfigur (Methode von Röntgen) zeigt. Auf frischen Spaltungsblättchen ist die Farbe eine graue, während äusserlich schwarze Anlauffarbe zu beobachten war. Auf den einheitlichen Spaltungsblättchen lässt sich sowohl mit der Lupe als mit dem Mikroskop keine Spur einer

fremden Einlagerung oder eine Differenz im Aufbau entdecken. Das spezifische Gewicht wurde zu 7,321 ermittelt. Die qualitative Prüfung ergab nur *S*, *Bi* und *Te*. Bei der quantitativen Analyse haben wir jedes einzelne Stückchen gesondert untersucht.

I. Angew. Menge: 0,3432 g

Gefunden:	<i>BaSO</i> ₄	0,2326	=	<i>S</i>	0,03194	=	9,31 %	<i>S</i>
	<i>Bi</i> ₂ <i>S</i> ₃	0,3350	=	<i>Bi</i>	0,2722	=	79,31	<i>Bi</i>
	<i>Te</i>	0,0440	=				12,82	<i>Te</i>
								101,44 %

II. Angew. Menge: 0,3948 g

Gefunden:	<i>BaSO</i> ₄	0,2702	=	<i>S</i>	0,03711	=	9,40 %	<i>S</i>
	<i>Bi</i> ₂ <i>S</i> ₃	0,3830	=	<i>Bi</i>	0,3112	=	78,82	<i>Bi</i>
	<i>Te</i>	0,0500	=				12,66	<i>Te</i>
								100,88 %

Die Procentzahlen durch die Atomgewichte dividirt ergeben:

	<i>S</i>	:	<i>Bi</i>	:	<i>Te</i>
für I.	0,2909	:	0,3813	:	0,10095
	8,727	:	11,439	:	3,0285
für II.	0,29373	:	0,37895	:	0,09972
	8,8419	:	11,3685	:	2,9916

oder im einfachsten Verhältniss

$$3 : 4 : 1$$

Dies verlangt die Formel *Bi*₄*S*₃*Te*, resp. *Bi*(*STe*), worin Wismuth in der zweiwerthigen Form auftritt; es lässt sich unter Annahme der Dreiwerthigkeit noch folgende Formel aufstellen:

Theoretisch berechnet sich für dieses Verhältniss

9,10 %	<i>S</i>
78,86	<i>Bi</i>
12,04	<i>Te</i>
100,00 %	

Ein Analogon hierzu bietet der in der Natur vorkommende Karelinit *Bi*₄*O*₃*S*, ein Wismuthoxysulfid, worin Wismuth ebenfalls zweiwerthig auftritt.

Da Herr Dr. F. Grünling, Custos der hiesigen mineralogischen Sammlung, die von uns analysirten Stufen ausgesucht und bestimmt hat, so nannten wir das neue Mineral nach ihm Grünlingit.