

XXII. Ultrabazit, ein neues Mineral aus Freiberg in Sachsen¹⁾.

Von

V. Rosický und J. Štěrba-Böhm in Prag.

Mit 2 Figuren im Text.

Das mineralogische Institut der böhmischen Universität in Prag bekam von H. F. Krantz in Bonn unter anderen Mineralien auch zwei Stufen aus der alten Privatsammlung des englischen Sammlers Walker zum Zweck einer näheren Untersuchung und Bestimmung. Die Stufen wurden im Jahre 1829 und 1833 aus der Grube »Himmelsfürst« in Freiberg für die genannte Sammlung erworben; auf beiden sitzen ziemlich große Krystalle eines Mineralen, das auf einer der ursprünglichen Etikette als »copriferos antimonial Sulphurit of silver« bezeichnet wurde.

Wir haben durch eine nähere Untersuchung der morphologischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften festgestellt, daß ein neues Mineral vorliegt, welches das seltene Element Germanium enthält. Wir schlagen für das Mineral wegen seiner chemischen Konstitution den Namen »Ultrabazit« vor. Herrn Prof. Dr. K. Vrba, der uns das Material zur Untersuchung übergab, sprechen wir unseren besten Dank aus.

Beide Stufen sind vollkommen gleich in betreff der mineralogischen Zusammensetzung und der Paragenesis. Auf dem Gneise finden wir eine 4—5 mm dicke Kruste eines weißlich getrübbten Quarzes und rosafarbigem Dialogit, aus welcher über 5 mm lange und 3—4 mm breite Quarzkrystalle und winzige Dialogitrhomboëder emporragen. Darauf sitzen bis über 5 mm große kubooktaëdrische Galenitkrystalle, die stellenweise bunt angelaufen sind. Jünger als Galenit sind, wie es scheint, die Ultrabazitkrystalle, welche

¹⁾ Mitgeteilt aus dem böhmischen Texte (Rozpravy české Akademie. Prag XXV, 1916, Nr. 45).

kleine (höchstens 1 mm große), dicht zusammengewachsene, glänzende Proustitkrystalle tragen; ebenfalls die Galenitkrystalle sind von den Proustitkryställchen bewachsen. Zum Schluß bildete sich die zweite Generation des Quarzes, dessen Krystalle etwa $2-3\frac{1}{2}$ mm lang und ungefähr 1 mm breit sind; sie sind oft mit ihrer Prismenfläche angewachsen, sodaß beide Pole krystallographisch begrenzt sind.

Der Ultrabazit bildet rhombische, dick säulenförmige Krystalle, welche in der Prismenzone vertikal gestreift sind. Ihre Polausbildung ist ziemlich bis recht unvollkommen. Die Krystallgröße beträgt etwa 8 mm Länge und 5—6 mm Breite und Dicke. An der Oberfläche sind die Krystalle bunt angelaufen. In der Polausbildung finden wir entweder eine unebene, gekrümmte, größtenteils matte Fläche mit einzelnen kleinen glänzenden Partien, oder makrodomatische und brachydomatische, gleichmäßig ausgebildete Flächen, welche dem Augenmaße nach vom Pole etwa dieselbe Distanz haben und einer quadratischen Pyramide nahekommen. Die Ausbildung fast aller Flächen ist unvollkommen; ihre Reflexe sind größtenteils recht verschwommen bis sehr schlecht.

Die Messungen wurden mit Goldschmidt's zweikreisigem Goniometer durchgeführt mit Hilfe des verkleinernden Linsensystemes. Gemessen wurden zwei Krystalle; zur Berechnung jedoch der Formen und Elemente eignete sich nur einer derselben; der andere ist aus mehreren hypoparallel verwachsenen Individuen zusammengesetzt und hat deswegen fast alle Zonen stark gestört. Jede seiner Flächen bietet mehrere Reflexe, welche bis um 3° voneinander abweichen.

Der erstere, normal ausgebildete Krystall ist 4,5 mm lang und etwa 3 mm breit und dick. Auf denselben beziehen sich auch alle weiter angeführten krystallographischen Werte.

Krystallsystem ist rhombisch-pseudotetragonal. Die Prismenzone ist nur schwach vertikal gestreift, sodaß die Kombinationskanten einzelner Flächen scharf sind. Die Polausbildung besorgen die fast im Gleichgewichte ausgebildeten Formen d und f .

$f = 01\{011\}$ bietet die relativ besten Reflexe (jedoch beide Flächen dieser Form differieren ein wenig in ϱ). $d = 10\{101\}$ reflektiert schwach, doch kann man den Reflex ziemlich genau einstellen. Die Winkel φ beider Formen wurden zur Berechnung der Elemente benutzt. Dieselben dürfen natürlich nur als approximative Werte betrachtet werden.

Aus

$$\varphi(f) = 55^\circ 38' \text{ (Mitte)}$$

$$\varphi(d) = 55^\circ 57'$$

folgt:

$$p_0 = 1,480, \quad q_0 = 1,462$$

$$a : b : c = 0,988 : 1 : 1,462.$$

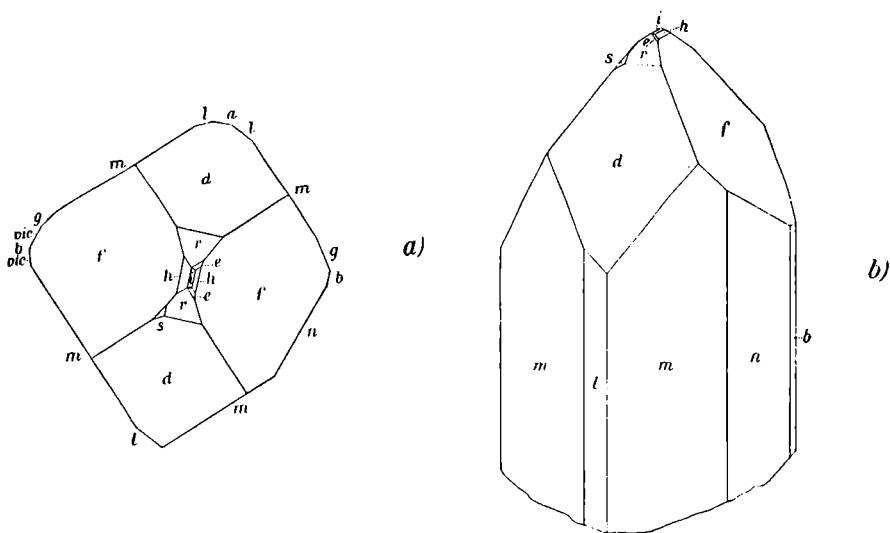
Auf den gemessenen Krystallen wurden folgende Formen gefunden:

Buchst.	Goldschmidt	Miller	Buchst.	Goldschmidt	Miller
<i>a</i>	$\infty 0$	100	<i>f</i>	01	011
<i>b</i>	0∞	010	<i>v</i>	$\frac{1}{2}0$	102
<i>l</i>	2∞	210	<i>d</i>	10	101
<i>m</i>	∞	110	<i>e</i>	$\frac{1}{2}$	114
<i>g</i>	$\infty \frac{3}{2}$	230	<i>s</i>	$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	214
<i>n</i>	$\infty 3$	130	?	$\frac{1}{4} \frac{1}{8}$	218
<i>i?</i>	$0 \frac{1}{5}$	015	?	$\frac{1}{6} \frac{1}{3}$	426
<i>h</i>	$0 \frac{1}{2}$	012			

Die am Kopfe mit *f* und *d* vorkommenden Formen sind manche durch kleine, nicht zusammenhängende Partien vertreten; andere sind rauh und vollkommen matt, sodaß sie nicht entziffert werden können. Dadurch kann man erklären die Abwesenheit mancher wichtigen Formen in der Krystallreihe des Ultrabasites (z. B. der Grundpyramide).

In der gestreiften Prismenzone dominieren *m* und *n*. Interessant sind zwei Vizinalflächen des nicht beobachteten Prisma $\infty 4 \{140\}$. Ihr Positionswinkel φ führt zum Symbol $\infty \frac{1}{3} \{3.11.0\}$. Guten bis ziemlich guten Reflex lieferten die Flächen *g*, eine der Flächen von *m* und *e* und die erwähnten Vizinalflächen. Die übrigen Flächen reflektieren schwach, weswegen ihre gemessenen und berechneten Winkel etwas in φ und ϱ voneinander differieren. Die mit ? bezeichneten Formen betrachten wir als unsicher. Auch *i* verlangt noch Bestätigung.

Fig. a) und b).



Der gemessene Krystall ist in den Fig. a), b) naturgemäß abgebildet; weggelassen wurden allerdings die matten, unmeßbaren Pyramiden.

Der andere, stark gestörte Krystall ist 7 mm lang, etwa 3 mm breit und 2 mm dick. In seiner vertikalen Zone kann man beobachten die Formen *h*, *f*, *v*, *d*, *s* (außerdem noch einige nicht bestimmbare, sehr schlecht ausgebildete Flächen).

Die Tabelle I enthält alle beobachteten Formen mit den Gold-

I.

Buchst.	Symbol		Gemessen		n	R	Berechnet	
	Gdt.	Mil.	φ	ϱ			φ	ϱ
<i>a</i>	$\infty 0$	100	$89\frac{3}{4}^{\circ}$	$90\frac{3}{4}^{\circ}$	1	<i>e</i>	90° —	90° —
<i>b</i>	0∞	010	$0^{\circ} 18'$	ca. 90°	2	<i>d</i>	0° —	90° —
			ca. 180° —	$\gg 90^{\circ}$		<i>e</i>		
<i>l</i>	2∞	210	$62^{\circ} 50'$	ca. 90° —	3	<i>d</i>	$63^{\circ} 42\frac{1}{3}'$	90° —
			$63^{\circ} 38'$	$\gg 90^{\circ}$		<i>d</i>		
			$63^{\circ} 45^{\circ}$	$\gg 90^{\circ}$		<i>c</i>		
<i>m</i>	∞	110	ca. $45\frac{1}{2}^{\circ}$	ca. 90°	4	<i>e</i>	$45^{\circ} 20\frac{1}{2}'$	90° —
			($\gg 45^{\circ}$	$\gg 92^{\circ}$)		<i>e</i>		
			$45^{\circ} 23'$	$\gg 90^{\circ}$		<i>c</i>		
			45° —	$\gg 90^{\circ}$		<i>d</i>		
<i>g</i>	$\infty \frac{3}{2}$	230	$34^{\circ} 03'$	90°	2	<i>b</i>	$34^{\circ} 0\frac{1}{3}'$	90° —
			$34\frac{3}{4}^{\circ}$	90°		<i>c</i>		
<i>n</i>	$\infty 3$	130	ca. $17\frac{1}{2}^{\circ}$	ca. 90°	1	<i>e</i>	$18^{\circ} 14'$	90° —
vic.	$\infty \frac{1}{3}$	3.11.0	$15^{\circ} 42'$	ca. 90°	2	<i>c</i>	$15^{\circ} 26'$	90° —
			15° —	$\gg 90^{\circ}$		<i>c</i>		
<i>i?</i>	$0 \frac{1}{6}$	015	ca. 0° —	ca. 16° —	1	<i>e</i>	0° —	$16^{\circ} 18'$
<i>h</i>	$0 \frac{1}{2}$	012	ca. 0° —	ca. $36\frac{3}{4}^{\circ}$	2	<i>e</i>	0° —	$36^{\circ} 10\frac{1}{3}'$
			$\gg 0^{\circ}$ —	$\gg 37\frac{1}{4}^{\circ}$		<i>e</i>		
<i>f</i>	01	011	0° —	$55^{\circ} 50'$	2	<i>a</i>	0° —	$55^{\circ} 38'$
			0° —	$55^{\circ} 26'$		<i>b</i>		
<i>r</i>	$\frac{1}{2} 0$	102	$89\frac{1}{2}^{\circ}$ — 90°	$36^{\circ} 20'$	2	<i>d</i>	90° —	$36^{\circ} 30'$
			$90\frac{1}{2}^{\circ}$ —	$36\frac{2}{3}^{\circ}$		<i>e</i>		
<i>d</i>	10	101	90° —	$55^{\circ} 57'$	1	<i>d</i>	90° —	$55^{\circ} 57'$
<i>e</i>	$\frac{1}{4}$	114	ca. $46\frac{1}{3}^{\circ}$	ca. 29°	2	<i>e</i>	$45^{\circ} 20\frac{1}{3}'$	$27^{\circ} 28\frac{3}{4}'$
			$\gg 45\frac{1}{4}^{\circ}$	$\gg 28\frac{1}{3}^{\circ}$		<i>e</i>		
<i>s</i>	$\frac{1}{2} \frac{1}{4}$	214	$63\frac{3}{4}^{\circ}$ — $64\frac{1}{4}^{\circ}$	$39\frac{1}{2}^{\circ}$	1	<i>e</i>	$63^{\circ} 42\frac{1}{3}'$	$39^{\circ} 35\frac{3}{4}'$
?	$\frac{1}{4} \frac{1}{6}$	218	ca. 63°	ca. $22\frac{3}{4}^{\circ}$	2	<i>d</i>	$63^{\circ} 42\frac{1}{3}'$	$22^{\circ} 25\frac{1}{3}'$
			($\gg 59\frac{1}{4}^{\circ}$	$\gg 23\frac{1}{4}^{\circ}$)		<i>d</i>		
?	$\frac{1}{6} \frac{1}{3}$	126	$28^{\circ} 30'$	$28^{\circ} 36'$	1	<i>c</i>	$26^{\circ} 50\frac{1}{3}'$	$28^{\circ} 38\frac{3}{4}'$

schmidt'schen und Miller'schen Symbolen, die gefundenen und berechneten Werte φ , Flächenzahl (n) und Reflexqualität (R)¹⁾.

Die gemessenen und berechneten Werte stimmen ziemlich gut überein.

Tabelle II enthält die Werte im Sinne der »Winkeltabellen« von V. Goldschmidt.

II.

$a = 0,988$	$\lg a = 9,9948374$	$\lg a_0 = 9,8298047$	$\lg p_0 = 0,1701953$	$a_0 = 0,675$	$p_0 = 1,480$
$c = 1,462$	$\lg c = 0,1650327$	$\lg b_0 = 9,8349673$	$\lg q_0 = 0,1650327$	$b_0 = 0,684$	$q_0 = 1,462$

Nr.	Buchstabe	Symb. Gdt.	Symb. Mil.	φ	ϱ	ξ_0	τ_0	ξ	η	x ($x:y$)	y	d $\lg = \varrho$
1.	a	$\infty 0$	100	90°—	90°—	90°—	0°—	90°—	0°—	∞	0	∞
2.	b	0∞	010	0°—	90°—	0°—	90°—	0°—	90°—	0	∞	∞
3.	l	2∞	240	63° 42½'	90°—	90°—	90°—	63° 42½'	26° 17½'	2,024	∞	∞
4.	m	∞	110	45° 20½'	90°—	90°—	90°—	45° 20½'	44° 39½'	1,012	∞	∞
5.	g	$\infty \frac{2}{3}$	230	34° 0½'	90°—	90°—	90°—	34° 0½'	55° 59½'	0,674	∞	∞
6.	n	$\infty 3$	130	18° 14'	90°—	90°—	90°—	18° 14'	71° 46'	0,337	∞	∞
7.	$i^?$	$0 \frac{1}{2}$	015	0°—	16° 18'	0°—	16° 18'	0°—	16° 18'	0	0,292	0,292
8.	h	$0 \frac{1}{2}$	012	0°—	36° 10½'	0°—	36° 10½'	0°—	36° 10½'	0	0,731	0,731
9.	f	01	011	0°—	55° 38'	0°—	55° 38'	0°—	55° 38'	0	1,462	1,462
10.	r	$\frac{1}{2} 0$	102	90°—	36° 30'	36° 30'	0°—	36° 30'	0°—	0,740	0	0,740
11.	d	10	101	90°—	55° 57'	55° 57'	0°—	55° 57'	0°—	1,480	0	1,480
12.	e	$\frac{1}{4}$	114	45° 20½'	27° 28¾'	20° 18'	20° 05'	19° 09¾'	18° 55½'	0,370	0,365	0,520
13.	s	$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	214	63° 42½'	39° 35¾'	36° 30'	20° 05'	34° 51'	16° 24'	0,740	0,365	0,827
14.	?	$\frac{1}{4} \frac{1}{8}$	218	63° 42½'	22° 25½'	20° 18'	10° 21½'	19° 59¾'	9° 43¾'	0,370	0,183	0,412
15.	?	$\frac{1}{8} \frac{1}{3}$	126	26° 50½'	28° 38¾'	13° 51½'	25° 59'	12° 30'	25° 19½'	0,246	0,487	0,546

Auf einer der Stufen wurden Verwachsungen beobachtet, welche vielleicht Zwillinge sind. Die Vertikalaxen beider Individuen schließen miteinander einen Winkel, der größer als 90° ist, ein.

Die Farbe des Mineralen ist schwarz, mit einem Stiche ins grauschwarze. Der Strich ist schwarz, der Glanz ist metallisch. Spaltbarkeit ist nicht vorhanden, der Bruch ist schalig; an den Bruchflächen ist der Glanz etwas fettartig.

$$H = 5.$$

1) Es bedeutet dabei:

- a — R ist gut und scharf,
- b — R ist scharf, jedoch ziemlich lichtschwach,
- c — R ist lichtschwach, jedoch ziemlich gut einstellbar,
- d — R ist verschwommen und recht undeutlich,
- e — R ist sehr schlecht, einem Lichtfleck ähnlich.

Dichte-Bestimmung.

Die Bestimmung wurde im Benzol bei 15° ausgeführt, und es wurde als Mittel 6,858 gefunden. Nehmen wir die Dichte von Benzol bei $15^{\circ} = 0,87868$, so beträgt die Dichte des Minerals bei $15^{\circ} = 6,026$.

Qualitative Analyse.

Wird das Mineral geglüht, so dekrepitiert es, und bei relativ sehr tiefer Temperatur entwickelt es eine Menge von weißem Rauch, ohne charakteristischen Geruch. Fein gepulvert wird es durch längere Digestion sowohl mit Salz- als mit Salpetersäure zersetzt, wobei sich etwas Schwefel ausscheidet. Mit einer Mischung von Natrium-Kalium-Karbonat und Kalinitrat geschmolzen, wird es leicht zersetzt. Nach der Zersetzung mit Salzsäure wurden folgende Hauptbestandteile gefunden: *Pb*, *Ag*, *Sb*, neben Spuren von *Fe* und *Cu*. Trotz des sorgfältigsten Suchens konnten weder Spuren von Arsen, noch Zinn aufgefunden werden.

Schon während der qualitativen, namentlich aber während der quantitativen Analyse wurde bemerkt, daß noch ein Stoff anwesend sei, dessen Gegenwart auf den ganzen Vorgang der Analyse großen Einfluß ausübt, und nach Erwägung aller Eigenschaften dieses Stoffes kam man zur Überzeugung, daß es sich um Germanium handle, dessen Gegenwart auch tatsächlich in diesem Minerale nachgewiesen wurde. So schmolz das Mineral relativ leicht, wenn man es im Schwefelwasserstoffstrome erhitzte, und gab unter der Rotglut ein charakteristisches, weißgefärbtes Sublimat von GeS_2 und in der Umgebung der Stelle, wo sich das Mineral befand, bildete sich ein, im durchfallenden Lichte purpurrot gefärbter Anflug, das ist GeS . Das sind charakteristische Eigenschaften des Germaniums, wie sie von Haushofer (Ber. Ber. 20, Ref. 660) angegeben wurden. Um die Gegenwart dieses sehr seltenen und wenig bekannten Elementes mit zweifelloser Gewißheit nachzuweisen, wurde die Marshprobe ausgeführt, wie sie beim Germanium von Voegelen (Zeit. anorg. Ch. 30, 289, 1902) beschrieben wurde. Nachdem aber die mir zur Verfügung stehende Mineralprobe zu gering war, um damit die nötigen Vorversuche ausführen zu können, wurden dieselben zuerst mit Argyrodit aus Oruro, Bolivien unternommen. Feingepulvertes Mineral wurde mit einer äquimolaren Mischung von $(KNa)CO_3$ und KNO_3 geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt, sorgfältig filtriert, damit das Filtrat absolut frei von suspendierten Teilchen sei. Es enthielt nicht einmal Spuren von *As* oder *Sb*. Nach dem Ansäuern und Abdampfen mit etwas überschüssiger Schwefelsäure wurde die ganze anwesende Salpetersäure entfernt, und die Lösung der Marshprobe unterworfen. Nach etwa halbstündigem Glühen des Rohres wurde der sehr charakteristische Spiegel von elementarem Germanium erhalten. Dieser Spiegel ist vom *As* oder *Sb*-Spiegel

durch sein Äußeres grundverschieden; in dichten Schichten erinnert es durch seinen intensiven Metallglanz und goldrötliche Farbe an eine kupferreiche Goldlegierung, und im durchfallenden Lichte zeigt es eine rotviolette Farbe, was alles mit der Beobachtung von Voegelen (l. c.) übereinstimmt. Bei Gegenwart von nur winzigen *Ge*-Spuren bildet sich ein Spiegel von fast weißer Farbe, mit etwas braunem Ton, bzw. vollkommen weiß. Wie es scheint, sind diese dünnen Germaniumanflüge an der Luft nicht besonders beständig, denn nach einer kurzen Zeit, namentlich in feuchter Atmosphäre, werden sie weißlich, hören auf kontinuierlich zu sein, und endlich verschwinden sie fast vollkommen. Auch in zugeschmolzenen Röhren büßen sie in einiger Zeit an Intensität ein. Diese Erscheinung wird sicherlich durch die Oxydation zu GeO_2 bedingt. Es wurde weiter beobachtet, daß die Germaniumspiegel sich bedeutend langsamer bilden, als die des *As* oder *Sb*, und es ist auch diese Reaktion beim Germanium bedeutend nicht so empfindlich wie beim *As* oder *Sb*, weil die Spuren des ausgeschiedenen Germaniums nicht dieselbe Färbungsintensität besitzen, nachdem sie schwach weißliche Anflüge bilden. Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, weitere qualitative Prüfungen anzugeben, die ausgeführt wurden, um das *Ge* in Mineralien nachweisen zu können. Es wurde dazu Zylindrit aus Poopo in Bolivien angewandt, in welchem — neben *Pb*, *Sb* und *Sn* als Hauptbestandteile — noch das *Ge* spektrographisch durch Eberhard (Kgl. Preuß. Akademie 1908, 851—868) nachgewiesen wurde. 1 gr. von feingepulvertem Mineral wurde mit Salpetersäure und gleichen Teilen Wasser digeriert, und nach vollständigem Zersetzen am Wasserbade zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde bei gewöhnlicher Temperatur ausgelaugt mit 1 % igem Ammoniak, welches 1 % Ammonsulfat enthält, um die Bildung von kolloider Lösung zu verhindern. Nachher wurde durch gehärtetes Filter sehr sorgfältig abfiltriert, damit das Filtrat keine suspendierten *Sb*-Teilchen enthält. Dadurch geht das ganze anwesende *Ge* in die Lösung, neben etwas Blei und Kupfer, welche aber bei der Marshprobe nicht hinderlich sind; aber es gehen keine Spuren von *Sb* in die Lösung ein. Das ammoniakalische Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und der Marshprobe unterworfen. Es entstand ein deutlicher *Ge*-Spiegel. Durch dieses Verfahren kann man, allerdings in Abwesenheit von *As*, auch sehr winzige Mengen von *Ge* nachweisen, namentlich in metallischem Zinn, zinnhaltigen Mineralien usw.

Es muß aber bemerkt werden, daß sich zu dieser Probe Sulfide nicht eignen, denn es gehen bei Anwesenheit von *Sb* deutliche Mengen von Antimonsulfid in die ammoniakalische Lösung über, und bei der Marshprobe bedeckt der *Sb*-Spiegel den des Germaniums vollkommen. Bei allen diesen Arbeiten muß man auf das sorgfältigste eine Anwesenheit von Chloriden und Salzsäure in der untersuchten Lösung vermeiden, denn schon beim

Erwärmen salzsaurer Lösungen auf dem Wasserbad entweicht mit den Wasserdämpfen beinahe das ganze Germanium als $GeCl_4$, ohne daß man einen charakteristischen Geruch bemerken könnte. Davon, daß nachher eine solche Lösung nicht einmal minimale Spuren von Ge enthält, habe ich mich an einer aus Argyrodit bereiteten Lösung überzeugt. Ein kleiner Teil des hier studierten Minerals wurde derselben Probe wie Zylindrit unterworfen und ergab einen schönen Germaniumspiegel. Weiter wurde die Gegenwart Germaniums in diesem Mineral spektrographisch nachgewiesen, und namentlich die Linien im ultravioletten Teil des Spektrums beweisen unzweifelhaft die Gegenwart dieses seltenen Elementes. Ich benütze mit Vergnügen diese Gelegenheit, um Herrn Professor J. Hanuš auf der böhmischen Technischen Hochschule in Prag herzlichst für sein Entgegenkommen zu danken, wodurch er mir die Benützung des Quarzspektrographen in seinem Institute ermöglichte.

Quantitative Analyse.

Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile wurde folgenderweise ausgeführt. Das feingepulverte Mineral wurde mit verdünnter Salpetersäure in einem Glasbecher digeriert und mehrmals auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft, nachher mit genügender Menge Wasser erhitzt, wobei sich alles auflöst, bis auf den fest adhärierenden, sandförmigen Niederschlag, welcher Sb und Ge enthält. Es wurde eine genügende Menge von 15 % igem Kalihydrat hinzugefügt, während mehrerer Stunden digeriert, wobei Sb sowie Ge in die Lösung übergingen, während sich Silber und der größte Teil Bleis in Suspension befanden. Dann wurde Salpetersäure zugegeben, bis sich alles auflöste, ausgenommen kleine Mengen von Schwefel, mit Wasser verdünnt und unter andauerndem Rühren Natriumsulfidlösung hinzugefügt. Die ausgeschiedenen Sulfide PbS , Ag_2S , CuS und FeS wurden abfiltriert, nach 24 Stunden wieder in Salpetersäure gelöst und wiederum mit Na -Sulfid niedergeschlagen. Beide, Sulfosalze enthaltende Filtrate wurden vereinigt. Die Silberbestimmung geschah, wie gewöhnlich, in Chloridform, dann wurde das Blei als Sulfat, das Kupfer im Filtrat elektrolytisch bestimmt; in der übriggebliebenen Flüssigkeit wurde das Eisen iodometrisch bestimmt. Da zur quantitativen Trennung von Sb und Ge überhaupt keine Methoden bekannt sind (wenigstens liegen solche in der Literatur nicht vor), wurden Vorversuche mit einem synthetischen Gemisch beider gemacht, wobei man die Erfahrung gemacht hat, daß man auf folgende Weise (obwohl nicht absolut genau quantitativ), doch mit annähernder Genauigkeit beide trennen kann. Die Lösung der Natriumsulfosalze von Sb und Ge wurden vorsichtig mit verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure angesäuert, bis eben das ganze Antimon als Sulfid sich niederschlug; nach 12 Stunden wurde auf dem Goochtiigel abfiltriert, und nach dem Auswaschen wie gewöhn-

ich im Strome von trockenem CO_2 bis zum konstanten Gewicht erhitzt und als Sb_2S_3 gewogen. Das Ge enthaltende Filtrat wurde mit gleichem Volumen 30% Schwefelsäure vermengt, und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff binnen 18 Stunden wurde Germaniumsulfid als weißer Niederschlag mit einem Stich ins Rötliche erhalten. Dieser wurde auf dem Goochtiigel abfiltriert, und nach Winkler (Journal für prakt. Chemie 34, 177, 1886) ausgewaschen. Das so erhaltene GeS_2 wurde bei etwa 150° in CO_2 -Strom bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Man kann nicht unbemerkt lassen, daß das erhaltene Sb_2S_3 Spuren von Ge enthielt, was durch Abdampfen mit Salpetersäure, Auslaugen mit 1% Ammoniak und Marshprobe (siehe oben) bewiesen wurde, und andererseits enthielt das gewogene GeS_2 Spuren von Sb_2S_3 . Solange aber die Chemie des Germaniums so wenig durchforscht ist, wie es gegenwärtig der Fall ist, glaube ich, diese Bestimmungsmethode als genügend genau ansehen zu dürfen. Aus den unten angegebenen Resultaten geht hervor, daß dieses Mineral 2,20% Ge enthält, aber ich kann mit Recht behaupten, daß dies die untere Grenze sei, da auch bei dem vorsichtigsten Arbeiten, namentlich beim Auswaschen, ein beträchtlicher Teil GeS_2 in die Lösung verloren geht. Jedenfalls ist bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse des Germaniums seine quantitative Bestimmung sehr schwierig. Wie schon oben erwähnt wurde, hat die Gegenwart von Germanium einen Einfluß auf den Gang sowohl der qualitativen, wie der quantitativen Analyse, namentlich auf die Geschwindigkeit, mit der sich in der Lösung anwesende Metalle als Metallsulfide ausscheiden, so daß man bei vorsichtiger Beobachtung gleich den störenden Einfluß bemerkt. Die Bestimmung des Schwefels wurde durch Schmelzen mit der 10fachen Menge $(KNa)CO_3$ und KNO_3 , Auslaugen und Wägen als $BaSO_4$ unter bekannten Vorsichtsmaßregeln ausgeführt.

Es wurde gefunden in Prozenten:

	Mittel:	
$Sb = 4,60$	4,60	$Sb_2S_3 = 6,44$
$Ag = \begin{matrix} 22,31 \\ 22,40 \end{matrix}$	22,35	$Ag_2S = 25,67$
$Pb = \begin{matrix} 54,05 \\ 54,27 \end{matrix}$	54,16	$PbS = 62,56$
$Cu = \begin{matrix} 0,70 \\ 0,25 \end{matrix}$	0,47	$CuS = 0,70$
$Fe = \begin{matrix} 0,15 \\ 0,35 \end{matrix}$	0,25	$FeS = 0,39$
$Ge = \begin{matrix} 2,04 \\ 2,39 \end{matrix}$	2,20	$GeS_2 = \frac{4,15}{99,94}$
$S = 16,15$	$\frac{16,15}{100,18}$	

Empirische Formel lautet demnach: (*Cu* ist dem *Ag*, *Fe* dem *Pb* zugerechnet worden):

$Sb_4Ag_{22}Pb_{28}Ge_3S_{53}$; anders geschrieben:

$2Sb_2S_3.11Ag_2S.28PbS.3GeS_2$; der Schwefelüberschuß = 1,6.

Wie ersichtlich, handelt es sich um ein ultrabasisches Salz, bei welchem ist:

$$Sb : (Ag + Pb) = 2 : 25$$

$$Sb : Ge = 4 : 3$$

$$(Ag + Pb + Ge) : S = 1 : 1 \text{ (genauer } 1 : 0,98).$$

Aus der angegebenen Formel berechnete Prozentzahlen stimmen mit den gefundenen gut überein:

<i>Sb</i>	4,60 %	gef.	4,55	ber.
<i>Ag</i>	22,35	»	22,45	»
<i>Pb</i>	54,16	»	54,86	»
<i>Cu</i>	0,47	»	—	»
<i>Fe</i>	0,25	»	—	»
<i>Ge</i>	2,20	»	2,06	»
<i>S</i>	16,15	»	16,08	»
	100,18 %		100,00 %	

Im Grothschen Systeme gehört der Ultrabazit an das Ende der Gruppe der Sulfogermanate; er vermehrt die Reihe der Germaniumhaltenden Mineralien auf vier. Morphologisch (allerdings nicht chemisch) ähnelt Ultrabazit dem von G. T. Prior beschriebenen Teallit ($PbSnS_2$), wie folgende Zahlen beweisen:

$$\text{Teallit} \quad a : b : c = 0,93 : 1 : 1,31 \text{ (rhombisch)}$$

$$\text{Ultrabazit} \quad 0,99 : 1 : 1,46 \quad ,$$

Prag, Juli 1946.

Mineralogisches Inst. der böhm.
Universität in Prag.

Anorganisches Laboratorium des
chemisch-pharmazeutischen In-
stitutes der böhm. Universität
in Prag.