

Geröll. Die Gerölle besitzen bei Sipplingen noch Ei- bis beinahe Faustgrösse und wenn sie auf dem langen Wege vom Rande der Alpen bis dorthin in dieser Grösse erhalten werden konnten, so wären sie auf der kurzen Strecke von Sipplingen bis Stockach nicht vollständig zerrieben worden oder man müsste eine plötzliche Gefällsverminderung annehmen, die einen Weitertransport der groben Geschiebe nicht mehr gestattete.

Die deutlich erkennbaren Quarzite, die man in dem Muschel-sandstein von Stockach und hin und wieder auch im Randengrobkalk findet, sind, wie bereits oben erwähnt, Quarzite anderer Herkunft, als diejenigen der subalpinen Nagelfluh. Damit soll ein jüngeres Alter des Randengrobkalkes, als früher angenommen wurde, nicht bestritten werden. Diese Zeilen bezwecken nur die Richtigstellung verschiedener Angaben und die Darlegung einer unzulässigen Beweisführung von Seiten ROLLIER'S.

---

**Ueber das angebliche Vorkommen  
von Germanium in den Mineralien Euxenit, Samarskit etc.**

Von **Gabriele Lincio** in Heidelberg.

Schon im Jahre 1898 gelegentlich einer Darstellung von metallischem Germanium, zu welcher mein verehrter Lehrer CL. WINKLER mir gütigst die Methoden mittheilte und Argyrodit-Material zur Verfügung stellte, unternahm ich eine Probe auf Germanium in einem skandinavischen Euxenit. Das Resultat meiner Untersuchung war negativ, gleich wie das von CL. WINKLER, der bereits dasselbe Material geprüft hatte. Es lag nun der Gedanke nahe, dass es wichtig sei, festzustellen, ob überhaupt Germanium in anderen Verbindungen vorkomme als in Sulfosalzen.

Mit Sicherheit ist Germanium in folgenden Mineralien nachgewiesen:

Franckit 0,1 % Ge, Canfieldit 1,82 % Ge, Argyrodit 6,42 % Ge. Zwischen dem Canfieldit und dem Argyrodit in der Mitte steht ein eisenschwarzes Mineral von Aullagos in Bolivia mit 4,99 % Ge.

Ausserdem liegen Angaben vor, dass in dem Euxenit<sup>1</sup> und in dem Samarskit<sup>2</sup> Germanium vorkomme: im ersteren werden 0,1 %, im letzteren 1,5 % Ge angegeben. Ausser Betracht bleiben die Spuren, die CHRUSTSCHOFF (ebenda) in Tantalit, Niobit, Gadolinit, Fergusonit etc. fand.

<sup>1</sup> G. KRÜSS. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXI. 1888. pag. 131.

<sup>2</sup> K. v. CHRUSTSCHOFF. Journal russ. phys. chem. Ges. 1892. No. 24. pag. 130. Vergl. auch Zeitschr. f. Krystallographie. 24. p. 516.

Um zu prüfen, ob sich in der That im Euxenit und im Samarskit Germanium nachweisen lasse, bezog ich von verschiedenen Seiten Material und setzte die in Freiberg begonnene Untersuchung in München fort, wo ich im Jahre 1899 verweilte.

Ein uralischer Samarskit, von demselben Fundort, von dem das von CHRUSTSCHOFF untersuchte Material stammt, wurde mit aller Sorgfalt auf Germanium untersucht und ergab das absolute Fehlen dieses Elementes.

Indessen bekam ich zwei weitere ausgezeichnet reine Samarskite von Mitchell City und zwei Euxenite. Der eine Euxenit stammt von Kragerö, der andere von Spangereid. Genaue chemische und Löthrohr-Vorproben dienten zur Identification derselben. Der Unterschied der Varietäten, welcher mit blossen Auge an der Farbe wahrzunehmen war, wurde durch die spezifische Gewichtsbestimmung im Pyknometer vollkommen bestätigt. Das Material wurde zu kleinen Stücken zerstoßen und so ausgesucht, dass nur das ganz frische zur Untersuchung zur Verwendung kam. Der eine Samarskit zeigte ein spezifisches Gewicht von 5,75, der andere von nur 5,66; der Euxenit von Kragerö zeigte eine spezifisches Gewicht von 4,97, derjenige von Spangereid von 4,93.

Für die Dichte des Samarskites werden die Grenzen 5,6—5,8, für die des Euxenites die Grenzen 4,6—4,99 angegeben.

Auch in diesen Mineralien war keine Spur von Germanium zu finden. Von der feingepulverten Substanz wurden je etwa 3 gr. in einem Gemenge von Schwefel und Potasche durch Schmelzen aufgeschlossen und dann weiter nach der von CL. WINKLER<sup>1</sup> angegebenen Methode auf Germanium geprüft. Die Schmelze wurde zu diesem Zweck mit möglichst wenig Wasser ausgelaugt, Unlösliches abfiltrirt und die gelösten Sulfosalze mit 16 %iger Schwefelsäure zersetzt. Dabei fällt Germanium, wenn solches vorhanden ist, als Germaniumsulfid nieder, ebenso wie Arsen, Antimon und Zinn. Da das Germaniumsulfid als solches in Wasser löslich ist, 1 Th. Germaniumsulfid bedarf 221,9 Th. Wasser zur Lösung<sup>2</sup>, so wurde der aus der Lösung der Sulfosalze durch Schwefelsäure erhaltene und vermeintlich Germanium enthaltende Niederschlag durch mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte 16 %ige Schwefelsäure ausgewaschen. Aus dem Niederschlag auf dem Filter wurde zuletzt durch flüchtiges dreimaliges Auswaschen mit kaltem destillirtem Wasser die Säure verdrängt.

CL. WINKLER l. c. pag. 218 empfiehlt »die bereits von Niederschlag erfüllte Flüssigkeit (die durch 16 % Schwefelsäure zersetzte Sulfosalz-Lösung) hinterher noch mit Schwefelwasserstoff zu sättigen und längere Zeit stehen zu lassen, weil das Sulfid (Germaniumsulfid)

<sup>1</sup> Journal f. prakt. Chemie. Bd. 34, 1886; Bd. 36, 1887.

<sup>2</sup> CL. WINKLER: Mittheilungen über das Germanium. Journal f. prakt. Chemie. Bd. 34, 1886, pag. 220.

dann dichter wird und sich besser filtriren und auswaschen lässt. So wurde auch von mir verfahren, mit der Aenderung, dass ich kurze Zeit nach der Zersetzung der Sulfosalze die grösste Menge des abgeschiedenen Schwefels, welcher einen Theil des vermeintlichen Germaniumsulfides enthalten konnte, gleich abfiltrirte; das nach obiger Vorschrift behandelte Filtrat stehen liess und den sich später absetzenden Niederschlag dem Hauptniederschlag beigab oder getrennt auf Germanium untersuchte. Die so erhaltenen ausgewaschenen Niederschläge wurden mit vielem destillirtem Wasser ausgekocht, um etwa vorhandenes Germaniumsulfid in Lösung zu bringen. Diese wässrige Auskochung wurde stets bei den verschiedenen Proben durch Eindampfen auf wenige Cubikcentimeter eingeengt, mit Schwefelwasserstoff-Schwefelsäure versetzt und endlich wurde noch Schwefelwasserstoffgas eingeleitet.

Ein wie alle Male konnte ich nicht die geringste Spur von Germaniumsulfid wahrnehmen.

Ich habe nicht versäumt, mich von der Schärfe der Germaniumprobe zu überzeugen. Zu diesem Zweck nahm ich etwas Germaniumsulfid und suspendirte es im Wasser in einer solchen Menge, dass das Ganze ein deutlich milchiges Aussehen bekam. Von dieser emulsionartigen Lösung nahm ich alsdann drei Tropfen und gab sie einem wässrigen Auszug einer Schmelze von reiner Potasche und Schwefel zu, in welchem bekanntlich das Germaniumsulfid löslich ist. Hierauf zersetzte ich den Auszug mit Schwefelsäure, filtrirte ab, und wusch, was auf dem Filter sich befand, mit Schwefelwasserstoff-Schwefelsäure, endlich dreimal flüchtig mit destillirtem kaltem Wasser aus. Darauf wurde der so ausgewaschene Niederschlag mit vielem Wasser ausgekocht. Endlich versetzte ich den wässrigen Auszug, welcher durch Eindampfen zu einigen Cubikcentimetern concentrirt wurde, mit Schwefelwasserstoff-Schwefelsäure und leitete noch Schwefelwasserstoffgas ein. Dabei bekam ich wieder eine deutliche Fällung von weissem Germaniumsulfid, welche die Schärfe der Germaniumprobe bezeugte.

G. KRÜSS und K. VON CHRUSTSCHOFF glaubten in Tantal- und Niob-Mineralien (Euxenit und Samarskit) Germanium nachgewiesen zu haben, während es sonst nur auf gewissen Erzgängen als Sulfosalz begleitet von Sulfiden und Sulfosalzen angetroffen wurde. Es schien nun von Interesse, herauszufinden, ob in der That die beiden genannten Autoren Germanium gefunden haben und wenn sich dies nicht bestätigte, wieso sie zu dieser irrthümlichen Annahme verleitet werden konnten. Wir wollen zunächst die Untersuchungen von G. Krüss betrachten, die wegen der anerkannten Tüchtigkeit und Verdienste desselben besondere Beachtung verdienen. 1887 theilen Krüss und L. F. NILSON<sup>1</sup> mit, dass sie im Fergusonit kein Germanium gefunden haben. Dasselbe wird auch später (1888) von

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 20. 1887. pag. 1696.

KRÜSS berichtet<sup>1</sup>: »So hatte Verfasser vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit L. F. NILSON die Doppelfluoride, welche aus Fergusonit-säuren erhalten worden waren, auch auf Kaliumgermaniumfluorid untersucht, jedoch ohne Erfolg.«

1888 publicirte KRÜSS<sup>2</sup> eine Arbeit »Ueber ein neues Vorkommen des Germaniums«, aus der wir folgendes entnehmen:

Er nahm 1 Kilo eines Gemischs von Säuren, welche von NILSON als Rückstand nach dem Aufschliessen von Euxenit mit überschüssigem saurem Kaliumsulfat erhalten waren, kochte sie mit Salzsäure, wusch sie aus und digerirte sie mit mehreren Litern Schwefelammonium 8 Tage lang bei 100° in verschlossenen Gefässen. Weiter berichtet KRÜSS:

»Eine quantitative Untersuchung des Auszuges zeigte, dass derselbe kein Arsen, Antimon, Zinn, Molybdän, Wolfram und so weiter enthielt. Trotzdem hinterliess eine Probe desselben, ebenso wie die Waschwässer, durch welche die Säuren wieder von Schwefelammonium gereinigt wurden, nach dem Eindampfen und Glühen einen feuerfesten, weissen Rückstand, der in Schwefelammonium löslich war. Der Schwefelammonium-Auszug wurde deshalb zusammen mit den Waschwässern eingeengt und nach CL. WINKLER'S Vorschrift auf Germanium verarbeitet.« Hiernach erhielt er einen stark mit Schwefel verunreinigten Niederschlag von »weissem Germaniumsulfid«. Statt nun aber nach WINKLER'S Vorschrift das vermeintliche Germaniumsulfid aus dem Niederschlag durch Auskochen mit Wasser auszuziehen, destillirt er einen Theil des Schwefels in Kohlensäurestrom ab. Dann erhielt er durch Reduction eines kleinen Theils des Rückstands in Wasserstoffstrom bei gelinder Wärme einen »gefiederten Krystallbeschlagn« von Germaniumsulfür. Beim stärkeren Erhitzen eines anderen Theils desselben Rückstandes in Wasserstoffstrom erhielt er »eine krystallinische Masse von Germanium«, welches unter Borax zu einem grauweissen Regulus schmolz. Ausserdem berichtet er über Darstellung »einiger Tropfen« Germaniumchlorid aus einer geringen Quantität des Metalls.

Weiter berichtet KRÜSS, dass das aus dem Euxenit-Material' erhaltene Germaniumoxyd verglichen mit einem Germaniumoxyd, das er von CL. WINKLER erhalten hatte und das aus Argyrodit stammte, völlige Uebereinstimmung ergab.

KRÜSS' Angabe »Der Gehalt dieses Minerals (Euxenit) an Germanium beträgt ungefähr nur ein Zehntel Procent, so dass man denselben nur beim Verarbeiten grösserer Mengen von Säuren wahrnehmen konnte«, ist in dieser Form in die Lehrbücher übergegangen<sup>3</sup>, aber in dieser Bestimmtheit gewiss nicht haltbar, da sich die Mengen Euxenit, aus denen die Rückstände stammten, nicht feststellen lassen. 0,1 Procent Germanium = 1 mgr Germanium hätten

<sup>1</sup> Ebenda. 21. 1888. pag. 131.

<sup>2</sup> Ebenda. 21. 1888. pag. 131 ff.

<sup>3</sup> ZIRKEL. Mineralogie. 14. Aufl. pag. 774. Euxenit.



sich direct in 1 gr Euxenit mit Sicherheit nachweisen lassen. So ist beispielsweise in kleinen Mengen Franckeit<sup>1</sup> nicht nur Germanium nachgewiesen, sondern quantitativ zu ca. 0,1 % von CL. WINKLER bestimmt worden. Auf die Schärfe dieses Nachweises ist bereits oben hingewiesen worden.

Es wäre zunächst zu prüfen, ob der von KRÜSS erhaltene oben erwähnte Regulus in der That aus Germanium bestand, ebenso ob die paar Tropfen Chlorid wirklich  $\text{GeCl}_4$  waren. Die Angaben sind zu knapp, als dass dies aus denselben mit Sicherheit erschlossen werden könnte. Sollte aber auch die Anwesenheit von Germanium in den erhaltenen Produkten nachgewiesen sein, so liegt noch immer die Möglichkeit vor, dass dies nicht aus dem Euxenit stammte, sondern aus der grossen Menge von Stoffen, die zur Verarbeitung des Euxenits zu Säuren hereingetragen wurden und deren Ursprung und Reinheit nicht bekannt ist. So waren zur Herstellung des verwendeten Kilo Säure-Rückstände mehrere Kilo von saurem schwefelsaurem Kali nöthig, dann einige Liter Salzsäure, mehrere Liter Schwefelammonium und Schwefelsäure. Mit einer solchen Menge eingeführter Chemikalien ist es nicht ausgeschlossen, dass der oben erwähnte feuerfeste weisse Rückstand wohl grösstentheils von den durch ungenügendes Auswaschen nicht vollständig entfernten Kalisalzen herrühren konnte, und dass der erwähnte Beschlag von Germaniumsulfur und das erhaltene Metall unter Anderem aus Selen bestanden. An Selen wäre aus dem Grunde zu denken, weil die aus den Kiesen hergestellte Schwefelsäure und deren Salze, manchmal auch die Salzsäure, selenhaltig sind. Solche kalte concentrirte Schwefelsäure enthält das Selen unoxydirt in Lösung, so dass es beim verdünnen in Flocken niederfällt. Dazu sind die Schwefelverbindungen von Selen (Tellur, Molybdän) ebenso wie die des Germaniums in Schwefelammonium löslich, so dass, wenn Selen in der Sulfosalzlösung enthalten war, bei der Zersetzung derselben mit Schwefelsäure es sich auch abgeschieden haben würde.

Noch ein anderes Argument spricht dafür, dass bei KRÜSS's Nachweis des Germaniums in Euxenit ein Irrthum vorliegt. Es fanden sich in der chemischen Sammlung in München 2 von KRÜSS herstammende Präparate, die mir Herr Prof. MUTHMANN, in dessen Laboratorium ich arbeitete, zeigte und zur Untersuchung gütigst anvertraute. Das eine war als Germaniumoxyd etikettirt, das andere als Germaniumsulfid, Rückstände aus dem Euxenit. Das Resultat meiner Untersuchung dieser beiden Präparate war, dass ich in keinem derselben eine Spur Germanium auffinden konnte. In dem einen liess sich Tantalsäure und Niobsäure, in dem anderen Schwefel, Tantalsäure und Niobsäure nachweisen.

Aus dem Angeführten dürfte mit Sicherheit zu entnehmen sein, dass der Nachweis von Germanium im Euxenit durch KRÜSS

<sup>1</sup> Ueber Franckeit. A. W. STELZNER. Neues Jahrb. f. Min. etc. II. Bd. 1893. pag. 114—120.

nicht erbracht ist, während meine eigenen Untersuchungen die Abwesenheit des Germaniums im Euxenit von verschiedenen Fundorten zeigen. Wir wollen nun noch die Angaben von CHRUSTSCHOFF betrachten<sup>1</sup>. In der Publication von 1892 wurden Spuren von Germanium angegeben im Tantalit, Fergusonit, Niobit, Gadolinit etc. Für Samarskit 1,5 ‰ Ge. 1894 giebt er Analysen von Samarskit (Ural) mit 0,07 ‰, von Pyrochlor mit Spuren, von Niobit (Nord-Carolina) mit 0,03 ‰, von Tantalit (Finland) mit 0,02 ‰ Germanium.

Von diesen Gehaltsangaben könnte nur die des Samarskits ernstlich in Frage kommen<sup>2</sup>. Für diesen wurde 1892 1,5 ‰, 1894 0,07 ‰ Germanium angegeben. Ich selbst habe, wie oben erwähnt, Samarskit vom Ural und von Nordamerika in gut und reichlich ausgesuchten Varietäten untersucht und darin nicht eine Spur Germanium gefunden. Es ist auch durch CHRUSTSCHOFF's Mittheilungen der Nachweis von Germanium in den Tantal- und Niob-Mineralien nicht erbracht, vielmehr dürfen wir seine Abwesenheit in den bisher Untersuchten annehmen. Zur Erklärung, wie es möglich sei, Tantal- und Niobsäure mit Germaniumoxyd zu verwechseln, mögen folgende Bemerkungen dienen: Wird die Schwefel- und Potascheschmelze der Tantal- und Niobmineralien mit Wasser ausgelaugt, so erhält man Hydrate oder tantal- und niobsaure Salze. Diese sind in Wasser verschieden löslich. Leider findet man über das Verhalten von Tantal und Niob in solchen Lösungen, das nach Umständen ein verschiedenes sein kann, nur ungenügende Angaben. Schwefelsäure fällt aus der Lösung der tantalsäuren Alkalien, auch der verdünnten, schwefelsaure Tantalsäure<sup>3</sup>. Die Fällung tritt, soweit ich beobachtete, allmählich ein. Nach einer ersten Fällung aus der durch Schwefelsäure zersetzten Sulfoalzlösung bemerkt man beim Stehen über Nacht einen weiteren Absatz eines weissen Niederschlags, der leicht mit Germaniumsulfid zu verwechseln ist, wenn man ihn nicht auf seine Löslichkeit in kochendem Wasser und Wiederausfällbarkeit mit Schwefelwasserstoff-Schwefelsäure prüft.

Auch darauf möge noch hingewiesen werden, dass bei Prüfung auf Germanium von Mineralien die calciumhaltig sein können, wie z. B. Samarskit und Tantalit, demjenigen, der keine Controllreaktion anstellt, noch eine Verwechslung wohl unterlaufen kann. Es kann geschehen, dass, bei der Wasserlöslichkeit des Calciumsulfats (wenn solches in der Schwefel- und Potascheschmelze, sei es durch Verunreinigung der Potasche, sei es durch Oxydation des Schwefelkaliums, sich bilden konnte), am Ende der Probe beim Einengen der Lösung eine von Gyps herrührende Trübung als Spur von Germanium gedeutet wird.

Solche Verwechselungen können um so leichter eintreten, wenn man mit der Erwartung, Germanium in diesen Mineralien zu

<sup>1</sup> Siehe Zeitschr. f. Kryst., 24, pag. 516 und 26, pag. 335.

<sup>2</sup> Siehe ZIRKEL. Mineralogie. pag. 588. Samarskit.

<sup>3</sup> Siehe FRESENIUS: Qualit. Chem. Analyse. 1895. pag. 158.

finden, an die Untersuchung geht. Eine derartige Erwartung lag aber sowohl bei KRÜSS als auch bei CHRUSTSCHOFF vor.

MENDELEJEFF hatte die Existenz eines Elements, Ekasilicium, vorausgesagt mit Eigenschaften, die sich im Wesentlichen bei dem von CL. WINKLER gefundenem Germanium zeigten. MENDELEJEFF hatte aber auch folgendes ausgesagt<sup>1</sup>:

»Meiner Meinung nach sind Es und einige andere noch nicht entdeckte Elemente zu allererst in jenen zahlreichen und doch ungenügend erforschten Mineralien von complicirter Zusammensetzung zu suchen, welche Ti, Zr und Nb enthalten. Die nahe Uebereinstimmung in den Eigenschaften von Es und Ti macht sogar die Annahme möglich, dass Es bei Untersuchung titanhaltiger Substanzen der Beobachtung entgangen sein kann, obgleich es sich in denselben vorfindet, eine Annahme, für welche die verschiedenen Angaben über das Titanäquivalent sprechen.«

Durch diesen Ausspruch von MENDELEJEFF wurden sowohl KRÜSS als CHRUSTSCHOFF darauf geführt, gerade in diesen Mineralien Germanium zu erwarten und zu suchen.

KRÜSS<sup>2</sup> bezieht sich hierauf und sieht in seinem Germanium-Nachweis im Euxenit eine Bestätigung von MENDELEJEFF'S Voraussage, wie aus Folgendem erhellt:

». . . ich fand die Eigenschaften desselben (des Germaniumoxyd aus Argyrodit) mit denen des Oxydes aus Euxenit völlig übereinstimmend; es liegt demnach kein Zweifel vor, dass das Ekasilicium sich zusammen mit den vielen anderen seltenen Elementen im Euxenit vorfindet.«

»Aus dem Vorkommen des Germaniums im Euxenit geht jedoch die interessante Thatsache hervor, dass das Germanium in der That im Stande ist, Titan zu vertreten, und dieses gab Veranlassung, eine Anzahl anderer Titanmineralien, welche ausser Titan noch andere vierwerthige Elemente enthalten, in Arbeit zu nehmen. So sind die betreffenden Untersuchungen des Rutils, Yttrotitanites, Wöhlerites etc. auf Germanium durch Herrn P. KIESEWETTER schon begonnen. Ferner möchte ich noch erwähnen, dass nach Untersuchungen von P. KIESEWETTER das Titan im Euxenit ausser von Germanium auch noch von Zirkonium und zwar in nicht sehr geringen Mengen begleitet wird.« Indessen wurde über die Untersuchung von P. KIESEWETTER, soweit mir bekannt ist, nichts weiter berichtet.

Aus einem Briefe, erhalten den 18. Decbr. 1899 von CL. WINKLER als Antwort auf einen von mir, in welchem ich die Resultate meiner Ge-Untersuchung ihm aus München berichtet hatte, erfuhr ich, dass er im Euxenit eigene Untersuchungen auf Ge schon angestellt hatte, auf welche ich in dieser Notiz bereits hingedeutet habe.

<sup>1</sup> Ann. Chem. Suppl. 8, 200. (1872.)

<sup>2</sup> Berl. Chem. Ber. 21. pag. 132, 133. (1888).

Ich gebe hier die folgende Stelle dieses Briefes, deren Anführung mir CL. WINKLER gütigst erlaubte: »Als KRÜSS im Euxenit Germanium gefunden haben wollte, habe ich das auf Grund eigener Untersuchungen entschieden bestritten, aber vergeblich um die Einsendung des vermeintlichen Germaniumsulfid-Niederschlag gebeten«.

Was die zwei vermeintlichen Ge-Präparate von KRÜSS enthielten, wurde bereits oben berichtet.

Nun schliesse ich die vorliegende Untersuchung mit der Folgerung, dass, soweit unsere heutigen Kenntnisse hinreichen, das Element Germanium nur bei Mineralien von der Zusammensetzung der Sulfosalze gefunden worden ist.

---



# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1904

Band/Volume: [1904](#)

Autor(en)/Author(s): Lincio Gabriele

Artikel/Article: [Ueber das angebliche Vorkommen von Germanium in den Mineralien Euxenit, Samarskit etc. 142-149](#)