

Ueber Antimonnickelglanz (Ullmannit).

Von

C. Klein und P. Jannasch in Göttingen.

Mit 1 Holzschnitt.

Während in der Reihe der mit dem Eisenkies isomorphen Verbindungen der Arsennickelglanz krystallographisch ersterem Mineral zu vergleichen ist, macht, nach unserer derzeitigen Kenntniss, der Antimonnickelglanz von dem Verhalten der ganzen Gruppe eine Ausnahme, da er in geneigtflächig hemiëdrischen Gebilden des regulären Systems erscheint*. — Dieser eigenthümliche Thatbestand hat wiederholt die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen**.

Vor einiger Zeit erwarb nun der Eine von uns von Herrn Dr. TH. SCHUCHARDT in Görlitz eine Stufe mit der Bezeichnung: Ullmannit von Montenarba, Sarrabus, Sardinien, deren Krystalle vorwaltend würfelförmig gebildet waren und bei näherer Betrachtung eine Streifung zeigten, wie sie der Eisenkies auf seinen Hexaëderflächen darbietet. Dies veranlasste nähere Prüfung, zu deren Zweck die Krystalle der Stufe von dem sie umhüllenden Kalkspath mit verdünnter Essigsäure befreit wurden. An den frei gelegten Krystallen traten, z. Th. sehr scharf gebildet, solche Formen auf, die das Mineral in die parallelfächig hemiëdrische Abtheilung des regulären Systems verwiesen***. Darauf hin wurde von uns eine eingehende krystallographische und chemische Untersuchung vorgenommen.

* Vergl. V. VON ZEPHAROVICH: Lotos 1870; Referat dies. Jahrbuch 1870, p. 355.

** NAUMANN-ZIRKEL: Mineralogie 1881, p. 278; GROTH: Tabell. Übers. 1882, p. 18; TSCHERMAK: Mineralogie 1882, p. 333.

*** Dasselbe hat auch Herr Prof. GROTH, einer gefl. brieflichen Mittheilung zufolge, an einer in seiner Sammlung befindlichen Stufe des gleichen Vorkommens bemerkt.

1. Krystallographische Untersuchung von C. Klein.

Die Krystalle sind stahlgrau, in's Zinnweisse neigend von Farbe, vollkommen spaltbar nach $\infty O \infty$ (100) und geben bei qualitativer Prüfung einen Nickel-, Schwefel- und Antimonengehalt, dagegen keine oder fast keine Spur von Arsen zu erkennen, namentlich, wenn nach der BUNSEN'schen Methode* der Oxydationsbeschlag mit Silbernitrat und Ammoniak untersucht wird.

Geometrisch sind es meistens Würfel, nach den abwechselnden Kanten, wie Eisenkies, stark gestreift. Eine ganze Reihe von Krystallen lässt aber auf das Beste die Formen (vergl. den Holzschnitt)

$$a = \infty O \infty (100), d = \infty O (110),$$

$$p = \pi \infty O 2 \pi (210)$$

erkennen, zu denen in einem Falle, und dann nur mit einer einzigen Fläche ausgebildet, $e = 3 O$ (331) tritt.

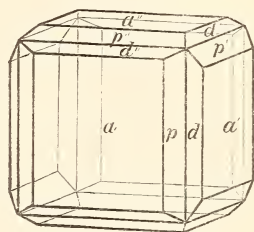
Den Messungen sind nicht alle Krystalle gleich gut zugänglich. Einige waren aber vortrefflich ausgebildet und an dem besten konnte gemessen werden:

$$a : p = 153^{\circ} 26' \quad \text{—} \quad 153^{\circ} 26' 6'' \text{ ber.}$$

$$a : d = 135^{\circ} 0' \quad \text{—} \quad 135^{\circ} 0' \text{ ber.}$$

Die übrigen Krystalle näherten sich diesen Erfordernissen mehr oder weniger, so wurde an ihnen $a : p = 153^{\circ} 10' \text{ — } 50'$ schwankend befunden.

Für die nur mit einer kleinen, aber gut gebildeten Fläche an einem Krystall auftretende Gestalt $3 O$ (331) wurde die Zone $d'' : e : a'$ constatirt. Messungen sind aber in dieser Zone kaum auszuführen, da d'' parallel der Combinationskante zu e stark gestreift und a' ebenfalls nicht günstig beschaffen ist. Es wurde daher am Krystall Fläche a angespalten und die Neigung von e zu a und a'' (natürliche Fläche) gemessen. Diese Winkel sind innerhalb zulässiger Grenzen einander gleich zu nennen; daraus ergibt sich die Gestalt als $m O$ ($h h l$), aus einem jeden Winkel allein aber als $3 O$ (331).



* Flammenreactionen. Heidelberg 1880. p. 18.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Gemessen } e : a = 133^{\circ} 30' \\ e : a'' = 133^{\circ} 23' \end{array} \right\} 133^{\circ} 29' 29'' \text{ ber.}$$

Die Ausbildung der a, d und p zeigenden Krystalle ist wie in Figur, manchmal fehlt d, dann ist aber die Ausbildung entschieden ebenso in parallelfächig hemiëdrischer Weise vorhanden wie vorher, so dass weder von einer Holoëdrie, noch von einer geneigtflächig hemiëdrischen Anlage irgend etwas zu bemerken ist.

2. Chemische Untersuchung von P. Jannasch.

a. Verhalten des Minerals im offenen Röhrchen, vor dem Löthrohr und gegen Säuren. — Das Mineralpulver gibt im Glasrohr, über einer Gasflamme erhitzt, weissen Rauch und Beschlag von Antimonoxyd (im untersten Theile der Röhre kleine Kryställchen), und schmilzt hierbei äusserst leicht unter reichlicher Bildung von schwefliger Säure zu einer in der Glühhitze lebhaft silberglänzenden, sich aber beim Erkalten mit einer grauen Oxydschicht überziehenden Perle zusammen. Rings um die letztere herum kann man die Entstehung einer schwefelgelben, vollkommen durchsichtigen Schmelze beobachten, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und für sich erhitzt, Antimonrauch entwickelnd. — Arsengeruch wurde bei diesem Versuch nicht wahrgenommen, auch nicht beim Glühen mehrerer Proben vor dem Löthrohre auf der Kohle. — Gewöhnliche concentrirte Salpetersäure zersetzt die fein gepulverte Verbindung momentan, ohne dass Erwärmung nöthig wäre, unter Bildung einer grünen Lösung und unter Ausscheidung von Metantimonsäure und Schwefel, die erstere löslich nach Zusatz von Salzsäure; verdünnte Salpetersäure (1 : 3) wirkt in der Kälte nicht ein, dagegen erfolgt die Reaction leicht beim Kochen damit; der grössere Theil der gebildeten Antimonsäure scheidet sich in diesem Falle erst beim Erkalten der Flüssigkeit ab. Königswasser löst das Mineral leicht auf; ein Theil des Schwefels bleibt aber ebenfalls unoxydirt zurück. Rauchende Salzsäure allein zeigt so gut wie keine Einwirkung darauf, ebenso verhält sich die verdünnte Säure; setzt man indess zu letzterer etwas Salpetersäure, so leitet sich jetzt die Reaction sofort ein. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte auf das feine Pulver lebhaft ein unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure. Das Mineral gibt mit Phosphorsalz vor dem Löthrohre eine Nickelperle.

b. Allgemeiner Gang der quantitativen Analyse. Um die sehr fest und dicht in Kalkspath sitzenden Würfel des vorliegenden Ullmannits zum Zweck der Analyse in der nöthigen Menge und Reinheit loszulösen, war es erforderlich, das in einzelne gröbere Partien zerschlagene Handstück so lange auf dem Wasserbade mit verdünnter Essigsäure* zu digeriren, bis ein vollständiges Zerfallen der ausgesuchten Bruchstücke in lose Fragmente eingetreten war. Zur Analyse, sowie zur spec. Gewichtsbestimmung kam nur ein unter der Loupe sorgfältigst geprüftes homogenes Material, zum grösseren Theil aus ganzen, unverletzten Krystallen bestehend, zur Verwendung.

1. Bestimmung des Schwefelgehaltes. Die Lösung der im Achatmörser fein zerriebenen Krystalle erfolgte in Königswasser. Die erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand zweimal in Salzsäure aufgenommen und die Flüssigkeit von Neuem bis zur vollständigen Trockniss verdampft, darauf wieder gelöst, der nicht oxydirte Schwefel abfiltrirt, mit heisser verdünnter Salzsäure, sodann mit Wasser gewaschen, gewogen und durch vorsichtiges Verbrennen im Porzellantiegel (mit dem Filter) auf Rückstand geprüft. Die im salzsauren Filtrate befindliche Schwefelsäure fällt man mit Chlorbaryum unter gewissenhafter Vermeidung eines Überschusses, lässt vor dem Abfiltriren die Flüssigkeit vollständig erkalten, spritzt den Niederschlag unter Anwendung von verdünnter Salzsäure auf ein Filter und wäscht ihn mit dieser aus; erst darnach wäscht man mit kochendem Wasser nach. Das geglühte Baryumsulfat kann zur Sicherheit einmal mit Salzsäure ausgekocht und darnach nochmals gewogen werden. Dampft man das Filtrat des Barytniederschlags in einer Porzellanschale zur Trockne und nimmt nun den Rückstand von Neuem in nicht mehr Salzsäure, als zur Lösung eben nothwendig ist, auf, so restiren eventuell noch einige Milligramme Sulfat, die zu berücksichtigen sind. Durch Übergiessen des geglühten Baryumsulfates mit frischem Schwefelwasserstoffwasser überzeugt man sich leicht von dem Freisein desselben an Antimonoxydspuren. Die Bestimmung des Schwefel-

* Die qualitative Untersuchung dieser Lösung ergab als Hauptbestandtheil Kalk neben geringen Mengen von SiO_2 , Fe, Al, Mn und Magnesia.

gehaltes des Minerals ist mit einer besonders abgewogenen Menge ausgeführt worden.

2. Antimon-Bestimmung. Das Antimon wurde aus neu bereiteter salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff als Sb_2S_3 gefällt, dieses auf einem gewogenen Filter abfiltrirt, mit H_2S -haltigem Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Das so erhaltene Antimontrisulfid wurde möglichst vom Filter abgelöst, im Achatmörser zerrieben und die Hauptmenge des zunächst einige Stunden über Schwefelsäure gestellten Pulvers zur Überführung in Antimonyl-Antimoniat ($\text{SbO}_3 \cdot \text{SbO} = \text{Sb}_2\text{O}_4$) verwandt, während der kleinere Rest zur Prüfung auf einen etwaigen Gehalt an Arsen diente, zu welchem Zweck man denselben mit Königswasser oxydirt, zur Trockne verdampft und schliesslich die hinreichend concentrirte Lösung des gebildeten Antimonchlorürs in Weinsäure-Salzsäure mit Magnesia-Mixtur (aus Chlormagnesium bereitet) versetzt, 24 Stunden stehen lässt*. — Man erhält so Spuren eines krystallinischen Niederschlages von Ammon-Magnesium-Arseniat, welches im Marsh'schen Apparate Arsen-Spiegel und -Flecken lieferte, leichtlöslich in Natriumhypochlorit.

Es ist anzurathen, das auf einem gewogenen Filter gesammelte Sb_2S_3 entweder nach dem Trocknen im Luftbade, oder nach vorangegangener Auswaschung mit absolutem Alkohol und Äther durch anhaltende Behandlung mit Schwefelkohlenstoff von den noch beigemengten Schwefelantheilen zu befreien, um auf diesem Wege gleichzeitig zu einer annähernd richtigen Controlwägung des Antimons zu gelangen. Hierbei ist die Vorsicht unumgänglich zu gebrauchen, das noch von CS_2 durchtränkte Antimonsulfür zunächst mindestens eine halbe Stunde auf einer Glasschale offen liegen zu lassen und darnach erst im Luftbade (anfänglich nicht über 50°C.) vollständig zu trocknen, da die Schwefelkohlenstoffdämpfe eine sehr niedrige Entzündungstemperatur besitzen und sich bereits in Berührung mit kaum 100° warmen Metallplatten entflammen. — Das Filtrat des Schwefelwasserstoffniederschlages wird vor seiner Weiterverarbeitung erst zur vollständigen Trockne eingedampft, dann der Rückstand unter Zusatz von etwas Salz-

* cf. FRESENIUS: Quantit. Anal., VI. Aufl., 635.

säure wieder gelöst und durch die Flüssigkeit noch einmal Schwefelwasserstoffgas geleitet. In der Regel erhält man noch einen geringen Niederschlag, welcher auf einem Filterchen für sich zu sammeln, mit rauchender Salpetersäure zu behandeln (Filter und Niederschlag) und als Sb_2O_4 der gefundenen Hauptmenge zuzurechnen ist. — Finden sich in den Alkohol-Äther Waschflüssigkeiten mechanisch mit durch das Filter gegangene Spuren von Antimontrisulfid, so hat man das betreffende Flüssigkeitsgemisch zu verdampfen und den Rückstand dem ersterwähnten salzsauren Schwefelwasserstofffiltrate beim Eindampfen hinzuzufügen.

3. Co- und Ni-Trennung. Das Cobalt wurde aus dem letzten Filtrat von Antimonsulfid nach entsprechender Concentration der Lösung mit Kaliumnitrit gefällt, und zwar unter genauer Befolgung der von CLASSEN angegebenen speciellen Vorschriften*. Die salzsaure Lösung des erhaltenen Cobaltniederschlags hat man vor ihrer Fällung mit reiner Kalilauge erst zur vollkommenen Trockne zu verdampfen, um sicher alles beigemengte Stickstofftrioxyd, dergleichen etwaige Verunreinigungen an Kieselsäure etc. vollständig auszuschliessen; die gleiche Vorsichtsmaßregel ist bei der vom Cobalt-Kaliumnitrit abfiltrirten Nickelösung vor ihrer Fällung mit reiner Natronlauge geboten. Um sich von der Reinheit des dargestellten metallischen Nickels zu überzeugen, löst man dasselbe in Salzsäure, filtrirt dann ab und verascht das Filter, wobei keine in's Gewicht fallende Menge Kieselsäure zurückbleiben darf. — Bezüglich der Auffindung eines sehr geringen Eisengehaltes des Minerals ist schliesslich noch das Folgende ergänzend zu bemerken. Neutralisirt man nämlich die salzsaure Ni-Co-Lösung, oder die bereits vom Cobalt getrennte reine Nickellösung sorgfältigst mit Natriumcarbonat und kocht sie hierauf mit Natriumacetat auf, so entsteht ein nicht unbedeutender schmutzig grünlich aussehender Niederschlag, welcher sich aber auf Zusatz von etwas Essigsäure zum grössten Theile wieder löst unter Zurücklassung einer geringen Menge hellgelblich gefärbter, leicht und rasch auswaschbarer Flocken (0.5—0.6%). Man muss diesen Niederschlag noch einmal in Salzsäure lösen und die Fällung mit Natriumacetat in schwach essigsaurer Lösung

* CLASSEN: Quantitative Analyse, II. Aufl., 13 und 14.

wiederholen, um zu erkennen, dass das fragliche Gemisch von Nickel und Eisen wesentlich aus ersterem besteht.

c. Die erhaltenen analytischen Resultate.

1.1214 g angewandte Substanz gaben 0.0741 S und 0.6065 Ba SO₄ = 0.0832 S; in Summa mithin gefunden 0.1573 g S = 14.02 %.
0.9122 g Mineralpulver gaben 0.6614 Sb O₂ = 0.5239 Sb = 57.43 %; ferner 0.0060 metall. Co = 0.65 %; 0.2538 Ni = 27.82 % [das vor der Reduction zu Metall gewogene NiO betrug 0.3228 g = 0.2539 Ni] und 0.0005 Fe₂ O₃ = 0.0003 Fe = 0.03 %.

Zweite Cobalt- und Nickelbestimmung. 1.1214 Mineral lieferten 0.3116 Ni = 27.78 % und 0.0056 g Co = 0.49 %.

I. Analyse.		II. Co-Ni-Bestimmung.	Berechnet* nach der
Gefunden.			Formel NiSbS
S = 14.02 %	—		15.10 %
Sb = 57.43 „	—		57.55 „
As = Spur	—		—
Ni = 27.82 „	27.78		27.35 „
Co = 0.65 „	0.49		—
Fe = 0.03 „	—		—
	<u>99.95 %</u>		<u>100.00 %</u>

d. Bestimmung des specifischen Gewichts.

- I. 1.6574 g grüßliches Mineralpulver verdrängten im Pyknometer bei 17° C. = 0.2436 g H₂ O, woraus sich das specifische Gewicht = 6.803 berechnet.
- II. 1.6672 g Mineralpulver gaben bei 18° C. = 0.2422 Wasser-
verlust = 6.883 specifisches Gewicht.

Nach den vorstehenden Untersuchungen darf man es als erwiesen ansehen, dass die untersuchten regulär, parallelfächig hemiëdrischen Krystalle von der empirischen Zusammensetzung Ni Sb S sind.

Es liegt also hier Antimonnickelglanz in der Gleichgewichtslage vor, wie sie in die isomorphe Reihe passt.

Welche Stellung im System den geneigtflächig hemiëdrischen Krystallen derselben empirischen Zusammensetzung zukommt, darüber können wir um so weniger zur Zeit etwas Sicheres aussagen, als uns gar kein Material dieser Krystalle zu Gebote steht.

* cf. RAMMELSBURG: Mineralchemie, II. Aufl., 41.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1883

Band/Volume: [1883](#)

Autor(en)/Author(s): Klein Carl, Jannasch Paul Ehrhardt

Artikel/Article: [Ueber Antimonnickelglanz \(Ullmannit\). 180-186](#)