

BC Blätter

fehlen

!!!

Bd 1

Abhand - Math - phys

1829 - 1830

DENK BOND

A. Band
1832
(D10)

S. 115 -
136

U e b e r

Olivenit, Kupferschaum

und

Kieselmalachit.

Von

Prof. Dr. Franz v. Kobell,

Adjunkten beim Generalconservatorium und ausserordentlichem Mitgliede der Akademie
der Wissenschaften.

Ueber
Olivener Kapferschamm

Kieselmasse

von
Prof. Dr. Ernst v. Hölzel

Abhandlung über die Kieselmasse und ihre Verwitterung
in der Wissenschaft.

len eben so schön, wie das phosphorsaure Bleyoxyd. Man erhält aber keine Perle mit grossen Facetten, wie bei letzterem, sondern eine strahlige Masse, deren Oberfläche mit prismatischen Krystallen netzformig bedeckt ist. Die Masse hat eine bräunliche oder schwarze Farbe und die Flächen besitzen starken Glanz, der dem diamantartigen Metallglanz nahe kommt. Die Erscheinung zeigt sich sowohl in der innern, als in der äussern Flamme.

Da weder das phosphorsaure Kupferoxyd, noch eine andere Species des arseniksauren ein ähnliches Verhalten zeigt, so ist dieses für den Olivenit sehr charakteristisch.

Auf der Kohle erhält man unter Detonation und Entwicklung eines starken arsenikalischen Geruchs einen bräunlich angelaufenen Regulus, welcher sich zwar etwas platt schlagen lässt, aber am Rande springt und im Innern eine weisse Farbe zeigt.

Ehe ich die quantitative Analyse anstellte, suchte ich auszumitteln, ob nicht mit der Arseniksäure auch arsenichte Säure in dem Olivenit vorkomme. Ich stellte desshalb mehrere Versuche an, wobei ich das Scheelgrün mit zur Vergleichung prüfte.

Wenn das Pulver des Olivenits mit Kalilauge digerirt wird, so färbt sich anfangs die Lauge bläulich, wird aber bald wieder entfärbt und schwarzes Kupferoxyd wird ausgeschieden. In der Auflösung findet sich Arseniksäure und salpetersaures Silberoxyd giebt nach vorhergegangnem Neutralisiren einen bräunlich rothen Präcipitat. Behandelt man ebenso das Scheelgrün, so wird die Lauge bald gelb und trübe, klärt sich aber schnell und scheidet rothes Kupferoxydul aus. Wenn man die Auflösung mit Salpetersäure übersättigt, dann salpetersaures Silberoxyd zusetzt und nun vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt, so bilden sich anfangs gelbliche Flocken, wie von arsenichtsauerm Silberoxyd, beim Schütteln der Flüssigkeit aber verschwin-

Die ersten vier Analysen sind von Chenevix *), die übrigen von Klaproth und Vauquelin.

Da sich die Species des arseniksauren Kupferoxyds in der neuen Zeit noch durch den Euchroit und Erinit vermehrt haben und überdiess in dem Condurrit eine Verbindung von arsenichter Säure und Kupferoxyd aufgefunden wurde, so schien mir die Wiederholung der Analyse des Olivenits um so mehr von Interesse zu seyn, als die ältern Analysen nach der Art, wie sie angestellt wurden, in keinem Falle ganz genügen können.

Die von mir untersuchte Varietät von Cornwallis zeigte auf der Oberfläche kleine Krystalle, nämlich niedrige rhombische Prismen, an den stumpfen Seitenkanten abgestumpft und an den Enden mit einem brachydiagonalen horizontalen Prisma zugeschärft. Die Krystalle verloren sich in eine schmalstrahlige und fasrige Masse, welche tiefer in das Gestein eingewachsen allmählig in's Dichte übergieng. Sie kommt mit krystallisirtem Quarz verwachsen vor.

Die Farbe der Krystalle war dunkel olivengrün, die der dichten Masse licht graulichgrün.

Vor dem Löthrohre zeigt dieser Olivenit, so wie mehrere andere krystallisirte Varietäten ein ganz eigenthümliches Verhalten, wenn man kleine Stücke in der Pincette in die Flamme bringt. Er schmilzt leicht, färbt die Flamme blass bläulich und krystallisirt beim Abküh-

*) Das von Chenevix analysirte sogenannte Strahlerz enthält:

Arseniksäure	55,5
Kupferoxyd	22,5
Eisenoxyd	27,5
Wasser	12,0
Kieselerde	5,0
	98,5

den sie schnell und es fällt der braunrothe Präcipitat von arseniksauerm Silberoxyd nieder. Diese zuerst entstehenden gelblichen Flocken, welche ich öfters beobachtet habe, können vielleicht von fein zertheiltem arseniksauerm Silberoxyd oder wirklich von arsenichtsauerm herrühren. Uebrigens ist diese merkwürdige Art der Zersetzung des Scheelgrüns schon von Vauquelin bemerkt worden. Der rothe Rückstand verhält sich durchaus wie Kupferoxydul, löst sich in Salzsäure zu einer dunkel bräunlichgrünen Flüssigkeit auf, und giebt beim Verdünnen mit Wasser einen weissen Präcipitat. Kalilauge fällt ockergelbe Flocken. Da es möglich war, dass der schwarze Rückstand vom Olivenit ein Gemeng von Kupferoxyd und Kupferoxydul war, und die arsenichte Säure, wenn sie in der Auflösung sich befand, wegen der Gegenwart der Arseniksäure durch Silberauflösung nicht wohl entdeckt werden konnte, so prüfte ich diesen Rückstand, indem ich ihn in dem Minimum von etwas concentrirter Salzsäure auflöste und dann Wasser zugoss. Es zeigte sich aber kein Präcipitat. Als einen Gegenversuch mischte ich eine Auflösung von salzsauerm Kupferoxydul und salzsauerm Kupferoxyd zusammen und verdünnte mit Wasser. Es entstand aber nur dann ein Präcipitat, wenn die Auflösung von salzsauerm Kupferoxydul die vorherrschende war. Bei ungefähr gleicher Menge von beiden wurde von Wasser nichts gefällt. Dagegen zeigte sich bei Zusatz von Kalilauge immer ein grüner Präcipitat, der sich je nach der Menge des aufgelösten Oxyduls oder Oxyds mehr in's Gelbe oder Bläue zog. Die Auflösung des Kupferoxyds vom Olivenit gab aber einen rein blauen Präcipitat.

Im Glaskolben erhitzt, giebt das Scheelgrün, so wie der Condurrit und andere arsenichtsaurer Verbindungen, sehr leicht arsenichte Säure, welche als weisser Beschlag und in deutlichen Octaedern sublimirt. Der Olivenit giebt aber nur etwas Wasser und keine merkliche Spur von arsenichter Säure. Da die Gegenwart von Arseniksäure und der krystallinische Zustand des Minerals auf dieses Ver-

halten von Einfluss seyn konnte, so löste ich eine Quantität davon in einem Gemenge von kaustischem und kohlenauerem Ammonium auf und fällte mit verdünnter Schwefelsäure. Es entstand ein lichter himmelblauer Präcipitat, welcher beim Trocknen eine berggrüne Farbe annahm, beim Glühen aber keine arsenichte Säure entwickelte.

Diese Versuche überzeugten mich hinlänglich, dass im Olivenit keine arsenichte Säure vorhanden sey.

Dagegen enthält er etwas Phosphorsäure. Ich löste eine kleine Quantität des Pulvers in verdünnter Salpetersäure auf und fällte die Arseniksäure mit essigsauerem Bleyoxyd. Der entstandene Präcipitat reducirte sich vor dem Löthrohre auf der Kohle grösstentheils unter Entwicklung von Arsenikdämpfen, zeigte aber um die regulinischen Bleykörner kleine Ringe von phosphorsaurem Bleyoxyd. Durch Absondern und Zusammenschmelzen dieser Ringe erhielt ich das charakteristische krystallinische Kügelchen des Bleyphosphats. Einen Theil des Präcipitats löste ich in Salpetersäure auf, fällte das Bleyoxyd mit Schwefelsäure und dampfte die Auflösung ab. Ich wollte dabei die Arseniksäure und Phosphorsäure möglichst frei darstellen und noch besonders untersuchen. Da die Flüssigkeit zufällig beinahe zur Trockne abdampfte, so wurde ich durch das Erscheinen von mehreren stark glänzenden Octaëdern überrascht, welche sich in Gruppen auf dem Boden der Schale gebildet hatten. Diese Krystalle hielt ich anfangs für arsenichte Säure und da ihre geringe Menge nur einige Versuche zuliess, die ich auf nassem Wege anstellte, ohne bestimmte Resultate zu erhalten, so versuchte ich mir auf demselben Wege neue zu verschaffen. Zwei deshalb angestellte Versuche misslangen aber und ich überzeugte mich nun, dass diese Krystalle nichts anders als salpetersaures Bleyoxyd gewesen seyn konnten. Das arseniksaure Bleyoxyd erfordert nämlich zur Auflösung eine Menge von Salpetersäure, welche hinreicht, die vollkommene Ausfällung des Bleyoxyds durch Schwefelsäure zu verhindern, wenn von letzterer nicht

ein Ueberschuss zugesetzt wird. Beim langsamen Abdampfen konnte etwas salpetersaures Bleyoxyd herauskrystallisirt seyn, und diese Krystalle erhielten sich, was vorzüglich dem Umstande zuzuschreiben ist, dass ihre Gruppen über die sich concentrirende Arseniksäure in der hinlänglich weiten Schale hervorrugen. Da aber zugleich Schwefelsäure vorhanden war, so hat die ganze Vorstellung dieses Processes anfangs wenig Wahrscheinliches, doch verhält es sich wirklich nicht anders. Es ist schon von mehreren Chemikern bemerkt worden, dass das schwefelsaure Bleyoxyd in Salpetersäure nicht ganz unauflöslich sey, und neuerlich hat Bischoff gezeigt, dass es in einer hinreichenden Menge dieser Säure vollkommen aufgelöst werden könne. Ich bereitete nun eine solche Auflösung und liess sie langsam verdunsten. Dabei erhielt ich, als die Flüssigkeit ungefähr zur Hälfte abgedampft war, Krystalle von schwefelsauerm und salpetersauerm Bleyoxyd. Erstere bedeckten als feine kurze Nadeln den Boden des Gefässes, letztere waren in sehr niedlichen ziemlich grossen Octaedern einzeln darüber angeschossen. Ich habe die Krystalle des schwefelsauern Bleyoxyds nicht näher untersucht, vielleicht haben sie wenigstens theilweise eine andere Zusammensetzung als der gewöhnliche Präcipitat dieser Verbindung. Die Krystalle von salpetersauerm Bleyoxyd aber können, wenn sie einmal gebildet sind, sich ziemlich lange in Schwefelsäure und Arseniksäure erhalten, selbst wenn sie mit diesen Säuren in gelinder Wärme digerirt werden. Schon Bergmann hat eine ähnliche Zersetzung von schwefelsauerm Kali mittelst Salpetersäure bemerkt, und sie durch Bildung eines Theiles von saurem schwefelsauerm Kali erklärt. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass sich in obigem Falle neben schwefelsauerm Bleyoxyd auch saures schwefelsaures Bleyoxyd bilde, welches bisher noch nicht dargestellt werden konnte.

Uebrigens erinnert diese Erscheinung an die Ansicht von Berthollet, dass bei der chemischen Anziehung nicht nur die relative Anziehungskraft, sondern auch die Masse oder die Quantität der wirken-

den Agentien von Einfluss sey, und dass bei chemischen Zersetzungen nicht nur Affinität, sondern auch die Tendenz zur Krystallisation (in manchen Fällen zur Annahme von Gasform — Gasation) zum Grunde liege.

Dass ich bei den übrigen Versuchen, wo das vom Olivenit erhaltene arseniksaure Bleyoxyd zersetzt wurde, diese Krystalle nicht erhielt, hat seinen Grund darin, dass bei der Auflösung weniger Salpetersäure, bei der Fällung des Bleyoxyds daher auch die mehr entsprechende Quantität Schwefelsäure angewendet wurde, denn ich vermied unnöthigen Ueberschuss dieser Säure, um die arsenichte Säure, welche ich darzustellen hoffte, nicht zu oxydiren.

Quantitative Analyse.

20 Gran von pulverisirtem Olivenit verloren in anfangender Rothglühhitze 0,7 = 3,5 pct. Wasser. Die Farbe des Pulvers war schön spangrün geworden und der des Scheelgrüns sehr ähnlich.

10 Gran wurden in verdünnter Salpetersäure aufgelöst. In die verdünnte Auflösung wurde ein hinreichender Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet. Es entstand ein schwärzlichbrauner Präcipitat. Später zeigten sich gelbliche Flocken. Nachdem die Flüssigkeit hinreichend mit Hydrothionsäure gesättigt war, wurde sie erwärmt und so lange an einem warmen Orte stehen gelassen, als sie noch merklich nach Hydrothionsäure roch. Dabei fiel eine bedeutende Menge von Schwefelarsenik nieder. Der Präcipitat a) wurde nun durch öfteres Uebergiessen mit Wasser und Sedimentiren ausgesüsst und die Flüssigkeit vorsichtig abgedampft. Bei einer hinreichenden Concentration wurde Halkwasser zugesetzt wodurch sogleich phosphorsaurer Kalk in weissen Flocken gefällt wurde. Dieser wurde auf ein Fil-

trum gebracht, ausgesüsst und geglüht. Er wog 0,57 Gr. Er löste sich vollkommen in Salzsäure auf. Der Auflösung wurde Schwefelsäure zugesetzt und die Flüssigkeit abgedampft. Es schied sich krystallinischer Gyps aus, welcher sich bei Zusatz von Alkohol nach einiger Zeit noch vermehrte. Mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und geglüht, wog er 0,56. Wird daraus der Kalk berechnet und von dem Kalkphosphat abgezogen, so bleiben 0,336 Phosphorsäure.

Der Präcipitat a) wurde mit Kalilauge digerirt und so der Schwefelarsenik von dem Schwefelkupfer getrennt. Dieses wurde wohl ausgewaschen, mit Königswasser oxydirt, die Auflösung von dem rückständigen Schwefel abfiltrirt und das Kupferoxyd kochend mit Kalilauge gefällt. Es wog nach dem Glühen 5,643. Vor dem Löthrohre auf Kohle reducirte es sich mit der dem reinen Kupferoxyd eigenthümlichen Detonation vollkommen ohne arsenikalischen Geruch. Auch auf nassem Wege geprüft, erwies es sich als rein. Das Fehlende bei der Analyse wurde als Arseniksäure in Rechnung gebracht.

Das Resultat der Analyse ist demnach:

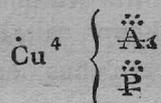
			Sauerstoffgehalt:
Arseniksäure	36,71	—	12,738
Phosphorsäure	3,36	—	1,881
Kupferoxyd	56,43	—	11,384
Wasser	3,50	—	3,112
	<u>100,00</u>		

Man sieht, dass die Sauerstoffmengen der Säuren sich zu der Sauerstoffmenge des Kupferoxyds nahezu verhalten wie 5:4; ein Verhältniss, welches bei den analogen phosphorsauern Verbindungen nicht ungewöhnlich ist.

Will man den Wassergehalt als zufällig betrachten, so giebt die Analyse für 100 Theile folgende Zusammensetzung:

Arseniksäure	38,04
Phosphorsäure	3,48
Kupferoxyd	58,48
	<hr/>
	100,00

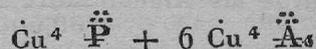
Diese Mischung ist demnach sehr einfach und giebt die Formel



Da aber nach der Formel $\text{Cu}^4 \ddot{\text{P}}$ 3,48 Phosphorsäure sich mit 7,75 Kupferoxyd verbinden, so erhält man auch folgende Zusammensetzung:

Kupferphosphat von $\text{Cu}^4 \ddot{\text{P}}$	11,21	„	„	1	Mischungsgewicht.
Kupferarseniat von $\text{Cu}^4 \ddot{\text{As}}_3$	88,79	„	„	6	Mischungsgewichte.
	<hr/>				
	100,00				

Man kann daher, um die analysirte Varietät speciell zu bezeichnen, auch folgende Formel schreiben:



wonach die Bestandtheile, für 100 berechnet, sind:

59,28	{	Phosphorsäure	3,81	} $\text{Cu}^4 \ddot{\text{P}}$
		Kupferoxyd	8,47	
		Kupferoxyd	50,81	} $\text{Cu}^4 \ddot{\text{As}}_3$
		Arseniksäure	36,91	
			<hr/>	
			100,00	

Ist aber der Wassergehalt von 3,5 pr. c. dem Olivenit wesentlich, so wird die Mischung weniger einfach. Was die Sache einigermassen unentschieden lässt, ist der Umstand, dass der Olivenit erst bei anfangender Rothglühhitze das Wasser vollständig verliert. Nimmt man Rücksicht auf die bekannten arseniksauern und phosphorsauern Kupferverbindungen, so scheint das Wasser des Olivenits eher der letztern als der erstern Verbindung anzugehören. Wir kennen nun zwei was-

serhaltige Kupferphosphate in der Natur, nämlich das eine sogenannte prismatische von der Formel $\text{Cu}^5 \ddot{\text{P}} + 5 \ddot{\text{H}}$ und das andere oktaëdrische von der Formel $\text{Cu}^4 \ddot{\text{P}} + 2 \ddot{\text{H}}$. Da in dem ersteren die Sättigung des Kupferoxyds von der im Olivenit enthaltenen Verbindung verschieden ist, so kann es also nur das zweite oder ein ihm analoges Phosphat seyn, welches entweder chemisch verbunden oder nur eingemengt mit $\text{Cu}^4 \ddot{\text{A}}_3$ im Olivenit vorkommt. Der Wassergehalt des octaëdrischen Kupferphosphats ist aber für diesen Fall nicht gross genug und man muss also eine Mischung von der Formel $\text{Cu}^4 \ddot{\text{P}} + 8 \ddot{\text{H}}$ voraussetzen, da die Sauerstoffmenge von 3,5 Wasser = 3,112 = dem Doppelten der Sauerstoffmenge von 7,73 Kupferoxyd ist, welche in dem Phosphat des Olivenits enthalten sind. Bei dieser Annahme erhält man folgende Zusammensetzung:

$\text{Cu}^4 \ddot{\text{A}}_3$	85,41
$\text{Cu}^4 \ddot{\text{P}} + 8 \ddot{\text{H}}$	14,59
	100,00

wofür die Formel



Die Berechnung der einzelnen Mischungstheile aus dieser Formel für 100 giebt:

	Arseniksäure	35,54	} $\text{Cu}^4 \ddot{\text{A}}_3$
	Kupferoxyd	48,94	
57,09	Kupferoxyd	8,15	} $\text{Cu}^4 \ddot{\text{P}} + 8 \ddot{\text{H}}$
	Phosphorsäure	3,67	
	Wasser	3,70	
		100,00	

Von den oben angeführten Analysen kann sich also nur die erste von Chenevix und die fünfte von Klaproth auf die Species Olivenit beziehen. Das von Klaproth angegebene Verhalten beim Glühen rücksichtlich des Wasserverlustes und der Veränderung der Farbe stimmt

ganz mit dem überein, welches ich beobachtet habe. Klaproth analysirte eine nadelförmige Varietät von Carrarack und eine ähnliche habe ich auch vor dem Löthrohre und auf den Wassergehalt untersucht. Sie verhielt sich ganz wie der deutlich krystallisirte und gab 3,3 pr.c. Wasser.

2) K u p f e r s c h a u m.

Es werden von den Mineralogen vorzüglich zwei Mineralien mit dem Namen Kupferschaum bezeichnet, nämlich ein Kupfererz von Falkenstein in Tyrol und ein anderes von Campiglia bei Piombino. Das erste ist bisher nicht analysirt worden, das zweite hat Döbereiner qualitativ untersucht und darin kohlsauren Kalk, Kupferoxyd, Wasser und eine Spur von Salzsäure gefunden. Dieses Mineral aber scheint von dem von Falkenstein ganz verschieden zu seyn. Die mineralogische Charakteristik, welche die meisten Autoren von dem Kupferschaum geben, bezieht sich nur auf das Mineral von Falkenstein, welches auch durch seine ausgezeichnete krystallinische Structur, so wie durch die übrigen physischen Eigenschaften als eine eigenthümliche Species erkannt werden muss.

Das von mir untersuchte Exemplar ist eine langstrahlige in einzelnen Blättern durchscheinende Masse von lichte spangrüner Farbe. Sie kommt mit dichtem Malachit und Schwerspath vor.

Im Feuer verhält sich der Kupferschaum auf eine ähnliche Weise wie der Kupferglimmer. Bringt man ein Stückchen in die Flamme eines Kerzenlichtes, so verknistert es sehr stark und schleudert pulverförmige Theilchen umher, welche die Flamme grün färben. Vor dem Löthrohre wird er schnell schwarz und schmilzt in der Pincette

zu einer stahlgrauen Kugel, welche keine krystallinische Oberfläche hat.

Auf Kohlen fliesst er ruhig und ohne Detonation. Erst bei längerer Einwirkung der Flamme zeigt er ein geringes Aufwallen unter Entwicklung von arsenikalischen Dämpfen. Die Kugel wird nach und nach strengflüssiger, erhält eine bräunliche Oberfläche und zerfällt unter dem Hammer grösstentheils zu Pulver *).

Mit kohlensauerm Natrum erhält man eine unvollkommen geflossene Masse, welche weisse Metallkörner einschliesst.

Uebergiesst man kleine Stücke mit Salzsäure oder Salpetersäure, so bemerkt man nach einiger Zeit Entwicklung von einzelnen Luftblasen, werden aber die Säuren etwas erwärmt, so entsteht ein lebhaftes Brausen.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass die Bestandtheile die-

*) Da das Verhalten des Kupferglimmers und Linsenerzes vor dem Löthrohre bisher nicht genau bestimmt wurde, so wird es nicht überflüssig seyn, dasselbe zur Vergleichung hier anzuführen.

Der Kupferglimmer decrepitirt sehr heftig und die abspringenden Theilchen färben die Flamme grün. Das Pulver schmilzt ohne Detonation mit Entwicklung von arsenikalischem Geruch zu einem graulichen spröden Metallkorn, welches durch Umschmelzen mit kohlensauerm Natrum ein geschmeidiges Kupferkorn giebt.

Das Linsenerz verknistert nicht. Bei der ersten Einwirkung der Flamme werden die Krystalle undurchsichtig und bekommen eine schöne gesättigt smaltblaue Farbe, dann werden sie hellgrün und beim Rothglühen schmutzig graulichgrün. In der Pincette färben sie die Flamme bläulichgrün.

Auf Kohle schmelzen sie mit etwas Aufwallen und ohne Detonation zu einer bräunlichen Schlacke, welche nur unvollkommen fliesst und weisse spröde Metallkörner einschliesst.

Mit kohlensauerm Natrum erhält man ein arsenikhaltiges unvollkommen geschmeidiges Kupferkorn.

ses Minerals arseniksaures Kupferoxyd, Kohlensaurer Kalk und Wasser seyen, ohne eine merkliche Spur von Phosphorsäure oder Salzsäure, begann ich die quantitative Analyse.

15 Gran wurden in einem Platintiegel anfangs gelinde, dann stärker bis zum anfangenden Glühen des Tiegels erhitzt und verloren $2,62 = 17,46$ pct. Wasser.

Davon wurden 12 Gran als feines Pulver zerrieben in einem Gemenge von kaustischem und Kohlensäurem Ammonium digerirt und so das arseniksaure Kupferoxyd aufgelöst. Nach zweimaligem Abgiesen der Flüssigkeit wurde das zugesetzte Ammonium nicht mehr gefärbt und der Rückstand hatte eine gelblichweisse Farbe angenommen. Er wurde auf ein Filtrum gebracht, getrocknet, gelinde ge-
glüht und gewogen. Sein Gewicht betrug $1,985 = 13,66$ pct. des wasserhaltigen Minerals. Es war Kohlensaurer Kalk mit einer Spur von Kupferoxyd.

In die ammoniakalische Auflösung, welche das arseniksaure Kupferoxyd enthielt, wurde ein hinreichender Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet und die Flüssigkeit, welche den Schwefelarsenik aufgelöst enthielt, nach einiger Zeit von dem Präcipitat des Schwefelkupfers abgossen. Nachdem dieser Präcipitat ausgewaschen war, wurde er mit Königswasser behandelt und aus der Auflösung das Kupferoxyd kochend durch kaustisches Kali präcipitirt. Es wog nach dem Glühen $6,38 = 43,88$ pct. für das wasserhaltige Mineral. Durch den Verlust ergab sich die Menge der Arseniksäure.

Das Resultat der Analyse ist also:

	Sauerstoffgehalt:	
Arseniksäure	25,01	— 8,678
Kupferoxyd	43,88	— 8,852
Wasser	17,46	— 15,528
Kohlensaurer Kalk	13,65	
	<hr/> 100,00	

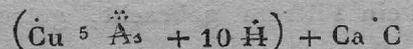
Ist der kohlensaure Kalk nur gemengt, also der Mischung nicht wesentlich, so giebt die Formel



wonach in 100 Theilen:

		nach der Analyse:
Areniksäure	28,55	28,96
Kupferoxyd	49,14	50,82
Wasser	22,31	20,22
	100,00	100,00

Ist aber der kohlensaure Kalk wesentlich, so lässt sich folgende Formel geben:



wonach in 100 Theilen:

Cu ⁵ $\ddot{\text{A}}_3$ + 10 H · H	88,85	— 1 Mischungsgewicht
Ca · C	11,15	— 1 Mischungsgewicht
	100,00	

oder

Arseniksäure	15,366
Kupferoxyd	43,660
Wasser	19,824
Kohlensaurer Kalk	11,150
	100,000

So seltsam eine solche Verbindung von einem wasserhaltigen Arseniat und einem Carbonat auch seyn mag, so bleibt doch sehr zu berücksichtigen, dass der kohlensaure Kalk auch in den reinsten Stücken, welche ich untersucht habe, vorhanden war, und dass das Vorkommen beider Verbindungen nahezu in gleichen Mischungsgewichten mehr für ein Gemisch, als für ein Gemeng spricht. Die Analyse mehrerer Varietäten kann hier allein entscheiden.

Wir kennen also bis jetzt folgende Mischungen von arseniksauerem Kupferoxyd:

- 1) $\text{Cu}^4 \overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$ Olivenit.
- 2) $\text{Cu}^4 \overset{\cdot\cdot}{\text{As}} + 7 \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ Euchroit.
- 3) $\text{Cu}^5 \overset{\cdot\cdot}{\text{As}}$ (?) Erinit.
- 4) $\text{Cu}^5 \overset{\cdot\cdot}{\text{As}} + 10 \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ Kupferschaum,
- 5) $\text{Cu}^8 \overset{\cdot\cdot}{\text{As}} + 12 \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ Kupferglimmer.
- 6) $\text{Cu}^{10} \overset{\cdot\cdot}{\text{As}} + 30 \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}$ Linsenerz.

Ausser diesen werden aber noch mehrere Mischungen angegeben, welche indessen mit weniger Sicherheit berechnet werden können. Dass sich übrigens die Zahl dieser Verbindungen noch bedeutend vermehren kann, ergibt sich aus der Mannigfaltigkeit der uns bis jetzt bekannten Verbindungen der Arseniksäure mit Basen von 1 At. Sauerstoff überhaupt. Es verhalten sich nämlich darin die Sauerstoffmengen der Säure zu den Sauerstoffmengen der Basen wie

$$1 : 0,2 : 0,4 : 0,6 : 0,8 : 1,0 : 1,6 : 2,0$$

und es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch die Verhältnisse 1 : 1,2 : 1,4 : 1,8 noch vorkommen. Da wir auch bei den phosphorsauern Verbindungen eine ähnliche, wenn gleich bis jetzt kleinere Reihe haben, so ist sehr zu wünschen, dass diese Verbindungen von Mineralogen und Chemikern ganz besonders beachtet werden.

3) K i e s e l m a l a c h i t.

Von den kieselsauern Verbindungen des Kupferoxyds kommen zwei in der Natur vor, welche wesentlich verschieden sind. Die eine ist krystallisirt und unter dem Namen Dioptas oder Kupfer-

smaragd bekannt, die andere ist dicht und heist Kupfergrün (z. Thl.) Kieselkupferhydrat oder Kieselmalachit. Von letzterem sind mehrere Analysen bekannt, welche ausser kieselsauerm Kupferoxyd auch kohlen-saures Kupferoxyd und Wasser angeben, doch in so wechselnden Verhältnissen, dass dafür keine chemischen Formeln aufgestellt werden können. Eine neue Analyse von Bowen giebt für den Kieselmalachit von Sommerville in Neu-Jersey kein kohlen-saures Kupferoxyd an und bestimmt dieses Mineral als $\text{CuSi}^2 + 2 \text{Aq}$. Eben diese Formel giebt Berzelius für den Dioptas an. Die neueste Analyse von Hess aber zeigt, dass der Dioptas, bei übrigens gleichen Verhältnissen des Silicats nur ein Mischg. Wasser enthält, dass also seine Formel $\text{Cu Si}^2 + \text{Aq}$ ist. Dagegen ist die Mischung des Kieselmalachits aus Sibirien nach Berzelius $\text{Cu Si} + \text{Aq}$.

Da sich in der hiesigen akademischen Sammlung mehrere schöne Varietäten des sibirischen Kieselmalachits befinden, so unternahm ich eine Analyse davon, um über diese Species einigermaßen in's Reine zu kommen.

Die analysirte Varietät ist von Bogoslofsk und kommt mit Rothkupfererz und Malachit vor. Die Farbe ist himmelblau, doch nicht überall von gleicher Intensität, an einigen Stellen geht sie in's Spangrüne über. Die Stücke sind an dünnen Kanten etwas durchscheinend.

Vor dem Löthrohre verknistert der Kieselmalachit. Feine Splitter werden bei der ersten Einwirkung der Flamme dunkel graugrün, dann röthlichbraun und färben die Flamme grün, ohne zu schmelzen. Im Kolben giebt er Wasser.

Mit kohlen-sauerm Natrum schmilzt er mit Brausen zusammen zu einem glänzenden Glase, welches ein reines Kupferkorn einschliesst.

Von Säuern wird er leicht zersetzt, ohne zu gelatiniren, wodurch er sich wesentlich von dem Dioptas unterscheidet, welcher eine vollkommene Gallerte bildet.

Die Analyse gab:

Kieselerde	36,54	„	„	18,993
Kupferoxyd	40,00	„	„	8,070
Wasser	20,20	„	„	17,965
Eisenoxyd	1,00			
Quarz	2,10			
	<hr/>			
	99,84			

Vergleicht man die Sauerstoffmengen dieser Mischungstheile, so findet sich, dass sie die Formel $\text{CuSi}^2 + 2\text{Aq}$ geben, wenn ein Theil der Kieselerde als eingemengt betrachtet wird. Bei der Auflösung der Kieselerde in Kalilauge blieben 2,1 pct. Quarz zurück, welche auf Einmischung hindeuten. Es konnte sich aber leicht von diesem Quarz etwas in der Kalilauge mit aufgelöst haben, wodurch die Quantität der Kieselerde, die der Mischung wesentlich ist, etwas zu gross gefunden wurde. Corrigirt man nach der Formel die Analyse, so ergibt sich:

Kieselerde	34,82
Kupferoxyd	44,83
Wasser	<hr/> 20,35
	100,00

Dieses Mineral ist demnach identisch mit dem Kieselmalachit von Sommerville, aber verschieden von dem Dioptas.

Um aufzufinden, in wie weit die frühern Analysen des sibirischen Kieselmalachits von den neuern wesentlich abweichen, habe ich dieselben in der Voraussetzung berechnet, dass, wo eine Angabe von Kohlensäure sich findet, diese von Malachit herrühre, welcher öfters damit vorkommt und dessen mechanische Einmischung leicht übersehen werden kann.

Die Klaproth'sche Analyse giebt:

Kieselerde	26
Kupferoxyd	50
Wasser	17
Kohlensäure	7
	<hr/>
	100

Da nach der Formel $\text{Cu}^2 \text{C} + \text{H}$ für 7 Thl. Kohlensäure 25,14 Kupferoxyd und 2,86 Wasser erforderlich sind, um Malachit zu bilden, so bleiben noch für die kieselsaure Verbindung:

für 100: Sauerstoffgehalt:

Kieselerde	26,00	—	40,00	—	20,792
Kupferoxyd	24,86	—	38,25	—	7,716
Wasser	14,14	—	21,75	—	10,244
	<hr/>		<hr/>		
	65,00		100,00		

Diese Mischung nähert sich der Formel $\text{CuSi}^3 + 3 \text{Aq}$, doch stimmen die Quantitäten der Kieselerde und des Wassers nicht genau, für $\text{CSi}^2 + 2 \text{Aq}$ ist aber zuviel Kieselerde vorhanden, welche vielleicht beigemengt ist.

John hat zwei Varietäten, ebenfalls aus Siberien, analysirt. Die eine gab:

Kieselerde	28,37
Kupferoxyd	49,63
Wasser	17,50
Kohlensäure	3,00
Schwefelsauren Kalk	1,50
	<hr/>
	100,00

Sind hier 3 Th. Kohlensäure mit 10,773 Kupferoxyd und 1,227 Wasser zu Malachit verbunden, so bleiben für das Silicat:

für 100: Sauerstoffgehalt:

Kieselerde	28,370	—	34,0	—	17,67
Kupferoxyd	38,857	—	46,5	—	9,38
Wasser	16,273	—	19,5	—	17,34
	<hr/>		<hr/>		
	83,500		100,0		

Diese Verbindung giebt offenbar die Formel $\text{Cu Si}^2 + 2 \text{Aq}$ und ist also mit dem Kieselmalachit von Sommerville identisch. Die zweite von John analysirte Varietät gab:

Kieselerde	29,00	„ „	15,07
Kupferoxyd	45,45	„ „	9,15
Wasser	21,80	„ „	19,38
Schwefelsaurer Kalk	3,00		
	99,25		

Hier ist der Sauerstoffgehalt der Kieselerde zu gering, um Cu Si^2 zu bilden, doch auch zu gross für Cu Si . Wenn man aber das Vorkommen des Kieselmalachits und seinen Formationszustand berücksichtigt, so wird nicht unwahrscheinlich, dass alle diese Silicate nur Varietäten einer Species des $\text{Cu Si}^2 + 2 \text{Aq}$ sind und dass ihre chemischen Verschiedenheiten nur von zufälligen Einmengungen von Quarz, Malachit, Rothkupfererz, Kupferlasur etc. herrühren.

Von diesen Verbindungen wesentlich verschieden scheint aber ein Kupfersilicat zu seyn, welches sich in Chili (Amarilla?) findet. Es bildet körnige Massen von himmelblauer, dem Spangrünen sich nähernder Farbe.

Die Körner zeigen flachmuschligen Bruch und sind stark durchscheinend.

Vor dem Löthrohre in der Pincette schmelzen sie mit geringem Aufblähen und Austreiben von Luftblasen zu einem wenig durchscheinenden bräunlichgelben Glase. Auf Kohle geben sie eine blasige Schlacke, welche zum Theil Kupferfarbe hat und unter dem Hammer zu Pulver zerfällt.

Mit kohlensauerem Natrum erhält man ein glänzendes schwärzliches Glas, welches ein reines Kupferkorn einschliesst.

In Borax sind sie leicht zu einem von Kupfer gefärbtem Glase

auflöslich, vom Phosphorsalz werden sie mit Ausscheidung eines Kieselskelets zersetzt. Vor dem Glühen wird das Pulver leicht von der Salpetersäure zersetzt, ohne zu gelatiniren. Nach dem Glühen aber wird es merklich schwerer angegriffen.

Da mir nur eine sehr geringe Quantität dieses Minerals zur Analyse zu Gebote stand, so beschränkte ich mich auf die Bestimmung der Kieselerde, des Kupferoxyds und des Wassers.

Von diesen sind in 100 Theilen enthalten:

Kieselerde	34,78
Kupferoxyd	28,70
Wasser	25,70
	<hr/>
	89,18

Was der noch fehlende Bestandtheil sey, konnte ich nicht genau ausmitteln, doch scheint keine alkalische Erde vorhanden zu seyn.

Dieses Mineral kommt mit Quarz und einem andern kupferhaltigen, bräunlichschwarzen, fettigglänzenden Mineral vor, welches mit dem seltenen Kupfermangan von Breithaupt identisch zu seyn scheint*).

*) S. Breithaupts Charakteristik p. 99 und 259.
