

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

Unter Mitwirkung der
HH. *Dumas* in Paris u. *Graham* in London
herausgegeben
von
Friedrich Wöhler* und *Justus Liebig.

Band XXXIV.

Heidelberg.

Academische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1840.

Neues Mineral von Langbanshytta bei Fahlun;

beschrieben und analysirt vom Professor *O. B. Kühn*
in Leipzig.

Der ganze Vorrath, der mir zu Gebote stand, nahm in zwei Stücken etwa soviel Raum ein, als eine große welsche Nuss. Das Mineral sitzt unmittelbar auf einer grauschwarzen, metallischglänzenden Masse, welche keine Spur von Arsen, wohl aber Eisenoxyd enthält, und diese Masse sitzt wieder auf feinkörnigem, verschieden gefärbtem Bitterspath.

Die Farbe des Minerals ist an einigen Stellen blasshoniggelb, an anderen schmutzigweiß; eine bestimmte Grenze zwischen beiden verschieden gefärbten Parthien läßt sich durchaus nicht angeben. Das Mineral zeigt Wachsglanz. Sein spec. Gew. ist 2,52, in Wasser bestimmt; seine Härte zwischen 5 und 6; es ist spröde und leicht zu pulverisiren; nur nach einer Richtung konnte ich blättrige Absonderung wahrnehmen; nach dieser sind die Absonderungsstücke ziemlich eben, sonst ist der Bruch uneben.

Vor dem Blasrohre wird es, für sich erhitzt, grau, kommt aber auch an den Kanten nicht in Fluß; in der Glasröhre erhitzt, giebt es nicht die geringste Menge von Wasser ab; mit Borax und Phosphorsalz entsteht ein Aufbrausen und es entwickelt sich der Geruch nach Arsen; beide Gläser sind, auf Platin geschmolzen, durchsichtig und unter allen Verhältnissen beinahe farblos; mit Soda erfolgt ebenfalls Aufbrausen und es zeigt sich von verschiedenen Proben verschiedene starke Manganreaction.

In Salpetersäure ist es vollständig und in verschiedenen Proben, mit verschieden starkem, jedoch im Ganzen immer

unbedeutenden Aufbrausen auflöslich; in der Flüssigkeit löst sich nur Kalk, Magnesia, etwas Mangan, nebst einer Spur von Eisen und Arsensäure entdecken; auch eine Spur von Chlor. Fluor war im Minerale nicht aufzufinden.

I. quant. Analyse: 1,317 gaben $0,004 = 0,30\%$ Glühverlust. Das Geglühte löste sich jetzt ruhig in Salpetersäure auf; um keinen Verlust an Chlorine zu haben, ward die Auflösung in einer Temperatur von höchstens 30° vorgenommen, demohngeachtet gab Silberauflösung einen so geringen Niederschlag, dafs das Papierfilter nur um wenige Milligramme an Gewicht zugenommen hatte; ich unterliefs daher eine genauere Bestimmung des Chlorsilbers, und glaubte es ganz vernachlässigen zu können. Nun ward, ohne vorher das Silber zu entfernen, die Arsensäure durch essigsaures Blei niedergeschlagen; der vom Filter abgenommene und geglühte Niederschlag betrug 2,189; das Filter aber ward verbrannt und der Rückstand mit ein paar Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt; so ergaben sich 0,068 schwefelsaures Blei, welche aus 0,076 neutralem, arsensaurem Blei entstanden seyn mußten; im Ganzen sind also 2,265 arsensaures Blei erhalten worden, woraus sich 0,77064 Arsensäure berechnen $= 58,51\%$. Nach Entfernung des Bleies und Silbers durch Schwefelwasserstoff, und gehöriger Neutralisation mit Aetzammoniak, wobei kein eisenhaltiger Niederschlag entstand, erzeugte oxalsaures Ammoniak einen Niederschlag, welcher geglüht 0,575 wog, und nach Entfernung des Mangans mittelst Salpetersäure 0,735 geglühten schwefelsauren Kalk entstehen liefs; das abgeschiedene, durch Glühen zimmtfarben gewordene Manganoxyd betrug 0,030. Die vom oxalsauren Kalke befreite Flüssigkeit hinterliefs nach dem Eindampfen und Glühen des Rückstandes mit Schwefelsäure 0,608 schwefelsaure Magnesia, welche noch eine Spur von Mangan enthielt.

II. Analyse. 1,110 wurden ungeglüht in der möglich

kleinsten Menge von Salpetersäure kochend aufgelöst; es erfolgte ein schwaches Aufbrausen. Die Flüssigkeit ward nach vollständigem Erkalten mit starkem Weingeiste und concentrirter Schwefelsäure versetzt, der Niederschlag ohne Verweilen abfiltrirt, und bis zum Vereschwinden der sauren Reaction mit dem nämlichen Weingeiste ausgesüßt. Der Niederschlag wog 0,676; 0,638 davon mit kohlenurem Natron zersetzt, erzeugte, nach möglich vollständiger Entfernung der Natronsalze, mit Salpetersäure eine Flüssigkeit, aus welcher Aetzammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak keinen Niederschlag, oxalsaures Ammoniak aber soviel gab, dafs 0,396 geglühter Rückstand blieb; die vom oxalsauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit hinterliefs beim Abrauchen und Glühen mit Schwefelsäure 0,064 schwefelsaure Magnesia. (Der hier sich zeigende Verlust von fast 4 Centigrammen ist wohl durch allzulanges Auswaschen der kohlenurenen Salze herbeigeführt worden!) Die weingeistige Flüssigkeit ward eingekocht, und nach Entfernung allen Weingeistes mit Aetzammoniak im Uebermaafse versetzt; der entstandene Niederschlag, mit sehr wenig kaltem Wasser ausgewaschen, liefs bei passender Behandlung 0,434 schwefelsaure Magnesia entstehen, welche Mangan enthielt. Der Versuch, die Arsensäure in dieser Probe zu bestimmen, mißglückte. Ebenso auch die

III. Analyse, welche ich so vornehmen wollte, dafs ich das Arsen zu allererst durch Schwefelwasserstoff entfernte; indess benutzte ich doch den Versuch, um mich von der Abwesenheit der Phosphorsäure zu überzeugen: nach vollständiger Fällung des Arsens auf die angegebene Weise bewirkte Aetzammoniak aus der gehörig concentrirten und mit Salpetersäure gekochten Flüssigkeit nur die Fällung weniger Flocken von Eisenoxyd, in welchem *ich* wenigstens vor dem Löthrohre keine Anzeige auf Phosphorsäure wahrnehmen konnte.

IV. Analyse, nach der ersten Weise ausgeführt. 1,315

gaben 0,027 Glühverlust, beim Auflösen in Salpetersäure 0,003 Rückstand, aus der Flüssigkeit 2,120 arsensaures Blei (das daraus erzeugte schwefelsaure Salz wog 1,804), nebst 0,056 schwefelsaurem Blei aus dem Filter, entsprechend 0,062 arsensaurem; nach Entfernung des Bleies erschien durch Aetzammoniak und Schwefelwasserstoff-Ammoniak ein brauner Niederschlag, welcher 0,089 gelinde geglühtes, aber vollständig in Wasser auflösliches Mangansulphat entstehen liefs, durch oxalsaures Ammoniak ein weifser Niederschlag, welcher geglüht 0,516 wog, beim Auflösen in Salpetersäure aber 0,015 Manganoxyd hinterliefs; die vom oxalsauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit enthielt soviel Magnesia, dafs daraus 0,604 schwefelsaures Salz entstand; dasselbe zeigte sich frei von Mangan.

Diese Analysen haben also folgende, durch Zahlen ausdrückbare Resultate gehabt:

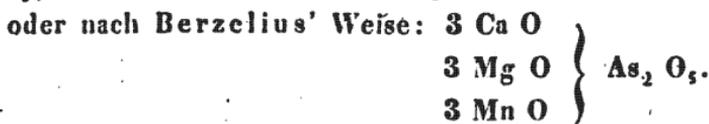
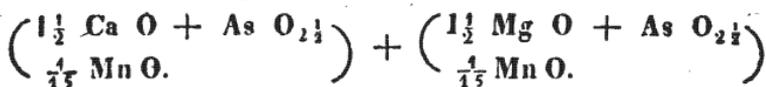
	I.	II.	III.
Kalk	23,22	21,31	20,96
Magnesia	15,68	} 17,07	15,61
Manganoxydul	2,13		4,26
Eisen eine Spur	—		—
Arsensäure	58,51		56,46
Glühverlust	0,30		2,95
Unlösliches	—		0,23
	<hr/>		<hr/>
	99,85		99,57

Wenn auch auf die letzte Analyse die meiste Sorgfalt gewendet worden ist, so darf doch hiermit nicht die grosse Verschiedenheit im Kalk- und Mangan-Gehalte erklärt werden; vielmehr ist die Menge des Mangans stellenweis verschieden, was schon das äufsere Ansehen erwarten liefs, und dann ist der Regel des Isomorphismus zufolge eine entsprechende Menge von Kalk dadurch ersetzt. Der Glühverlust ist mit Bestimmtheit als Kohlensäure anzunehmen. Mit wel-

cher Basis aber dieselbe verbunden seyn möchte, läßt sich kaum entscheiden; höchst wahrscheinlich mit allen dreien; denn in fast unmittelbarer Nachbarschaft ist ja das dreifache Carbonat vorhanden. Wenn nun die zuletzt erhaltenen Werthe als die sorgfältiger bestimmten vorzugsweise in Rechnung genommen, und mit der gefundenen Menge von Kohlensäure die drei Basen in dem Verhältnisse, als sie überhaupt gefunden worden sind, verbunden gedacht werden, so kämen darauf 1,21 Kalk, 0,90 Magnesia und 0,25 Manganoxydul. Nach Abrechnung dieser kohlensauren Salze, sowie des Unlöslichen, geben die übrigen Bestandtheile folgende Procente, denen sogleich die doppelte Berechnung nach Mischungsgewichten und nach den Sauerstoffverhältnissen beigelegt werden soll:

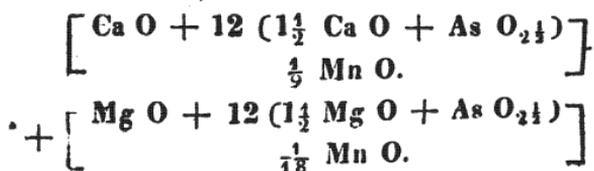
				Exp.	Sauerst.		
Ca O	. . 7	199,5	20,90	20,81	5,84	}	12,81 3
Mg O	. . 7	144,2	15,11	15,50	6,02		
Mn O	. . 1	35,7	3,74	4,22	0,95		
As O _{2½}	. . 10	575,0	60,25	59,47			20,69 5
		<hr/>					
		954,4	100,00	100,00.			

Die hieraus abgeleitete Formel ist



Das untersuchte Mineral ist also eine neue, bis jetzt noch unbekannte Verbindung. Zwar hat Stromeyer schon früher ein Mineral analysirt, was im Ganzen dieselben Bestandtheile enthält, nur statt des Manganoxyduls Kobaltoxyd, und außerdem noch Wasser; er fand nämlich: Kalk 24,65, Magnesia 3,22, Kobaltoxyd 1,00, Arsensäure 46,97 und Wasser 23,98. Allein hier stehen die Elemente in ganz anderem Verhältnisse, nämlich die Basen zu Säure, zu Wasser = 21 : 16 :

53, und man könnte meinen, das in Rede stehende Mineral, was Stromeyer bekanntlich *Pikropharmakolith* genannt hat, sey ein Pharmakolith, in welchem $\frac{1}{2}$ Kalk durch Magnesia und Kobaltoxyd ersetzt wäre, (zu $\frac{5}{8}$) vermengt oder chemisch verbunden mit den Hydraten der Basen. Die procentischen Verhältnisse wären hiernach: Kalk 25,24, Magnesia 3,12, Kobaltoxyd 0,95, Arsensäure 46,55 und Wasser 21,14. Ohne hierauf weiter eingehen und die vorgebrachte Meinung als die richtige vertheidigen zu wollen, soviel beweist die oberflächliche Berechnung jeden Falles, dafs, abgesehen vom Wassergehalte, schon nach dem Verhältnisse zwischen Basis und Säure, der Pikropharmakolith ein ganz anderes Salz sey, als das von mir untersuchte Mineral. Letzteres ist vielmehr sehr bestimmt und zwar aus Sesquiarseniaten zusammengesetzt, und dürfte seinen Platz demgemäfs neben den Grünbleierzten und Apatiten erhalten, von welchen es jedoch wieder dadurch abweicht, dafs die dort hinzutretenden einfachen Verbrennungsproducte (Chloride, Fluoride) hier so gut wie verschwinden. Selbst bei Annahme von nur $\frac{1}{4}$ soviel Chlorid, als in der angenommenen Apatitformel angezeigt wird, müfste $\text{Cl}-\text{O}$ 1,17% betragen, d. i. fast dreimal soviel, als beim Versuche Verlust erlitten worden ist! Man könnte jedoch auch die Idee wahrscheinlich finden, dafs an die Stelle des Chlorides oder Fluorides hier einmal ein Oxyd träte; dann liefse die Analyse, wofern man nicht auch auf sie den unverdienten Verdacht der Lüderlichkeit wüfse, höchstens die Formel zu:



woraus sich die Procente berechnen:

Ca O 20,68 Mg O 15,83 Mn O 4,57 As O_{2½} 58,92.

So gut diese Zahlen auch mit denen, welche die Analyse

gegeben hat, übereinstimmen, so wenig ist doch die Formel durch deutliche Analogien unterstützt, und Her oben angeführten gebührt daher vor der Hand, auch schon wegen ihrer größeren Einfachheit, der Vorzug.

Dieses Mineral verlangt nun als eine neue Verbindung einen besondern Namen. Weder die Mischung noch die äußeren Eigenschaften des Minerals geben unter den jetzigen Umständen zu seiner Benennung eine Veranlassung. Ich nehme daher den in der Mineralogie gebräuchlichen Ausweg, und nenne den Körper nach einem um die Mineralogie verdienten Manne; und da es gewiß höchst auffallend wäre, wenn Berzelius, ein Mann, der durch die Ausbildung der Proportionslehre und die Einführung der Formeln; sowie durch seine zahlreichen, höchst genauen Analysen von Mineralkörpern soviel wahre Verdienste um die Mineralogie hat, nicht wenigstens eine gleiche Ehre erführe, wie Manchen, deren Namen nur aus Freundschaft oder durch irgend eine Begünstigung eines Mineralogen in die Wissenschaft eingeführt werden, so stehe ich nicht an, für diese zuerst in *Schweden* aufgefundene *neue* Verbindung den Namen *Berzeliit* in Vorschlag zu bringen. Diesen Vorschlag habe ich gethan, nicht aus gemeiner Schmeichelei, die mir von Herzensgrunde verhafst ist, sondern durchdrungen von wahrer, aufrichtiger, aber nicht *blinder* Hochachtung und Verehrung für Berzelius; ich habe ihn schon vor zwei Jahren gethan, wie solches die Protocolle der hiesigen naturforschenden Gesellschaft ausweisen können. Wenn ich jetzt erst mit der gegenwärtigen Mittheilung hervortrete, so habe ich nur die mich niederdrückenden ungünstigen Verhältnisse zu beklagen, welche die Beschleunigung und Vollendung einer ziemlich ausgedehnten Reihe von Untersuchungen von Mineralkörpern, in welcher der *Berzeliit* einen Theil bildete, bisher verhindert haben und wahrscheinlich noch lange Zeit

verhindern werden. Um jedoch die Priorität der Untersuchung vor dem größeren wissenschaftlichen Publicum mir zu sichern, glaubte ich mit der Veröffentlichung nicht länger zaudern zu dürfen, und hierzu mußte noch die Anzeige meiner Stöchiometrie in Berzelius's Jahresbericht noch besonders veranlassen. Dieselbe macht zwar eine Vertheidigung in wissenschaftlichem Interesse von meiner Seite nicht nothwendig, da leider kein einziger der von mir vorgebrachten Gründe gehörig gewürdigt oder widerlegt ist; aber sie macht eine Protestation nothwendig; ich protestire nämlich feierlich dagegen, daß mir völlig fremde *Absichten* bei meinen Bestrebungen, welche *rein der Wissenschaft gewidmet sind*, untergeschoben werden. Uebrigens theile auch ich das Bedauern Berzelius's über die irrige Art, verschiedene Meinungen auszuwechseln, und gebe sein Gleichniß dem Urtheile der Zeit anheim.

Phosphorsaures Kupferoxyd

von Hirschberg an der Saale im Reuß. Voigtlande;

analysirt von *Demselben*.

Dieses Mineral kommt in kugeliger Gestalt vor; das innere Gefüge ist concentrisch faserig, mit schaaliger Absonderung; in der Farbe dem Malachit gleich. Sein spec. Gewicht konnte wegen Mangel an reinem Material nicht bestimmt werden. Das Muttergestein ist ein Brauncisenstein, von Quarzadern durchzogen, auch hier und da Gruppen von Quarzkrystallen enthaltend.

Die Analyse ward auf folgende Weise vorgenommen: so viel als möglich reine Stücke, 0,407 betragend, gaben 0,031 Glühverlust. Nach dem Auflösen in verdünnter Salpetersäure hinterblieben 0,030. Der ganze Glühverlust betrug also $7,62\frac{1}{2}\%$;