

SITZUNGSBERICHTE
DER
KÖNIGLICH PREUSSISCHEN
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
ZU BERLIN.

XLVIII.

25. NOVEMBER 1886.

BERLIN 1886.

VERLAG DER KÖNIGLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

IN COMMISSION BEI GEORG REIMER.

Über Caracolit und Percylit.

Von MART. WEBSKY.

Einige aus der Gegend von Caracoles, Chile, hierher gelangte Proben derber Corrosions-Producte von Bleiglanz, sparsam von Gang-Quarz begleitet, erregten durch ihre spahngrüne bis himmelblaue Farbe die Aufmerksamkeit, und ergab die nähere Betrachtung, dass diese Färbung von dem Auftreten einer seltenen Mineral-Species, Percylit, herrührt, welche in kleinen himmelblauen Hexaëdern in Gemeinschaft mit wasserhellen Krystallen auf Klüften einer dichten, bräunlich grauen Grundmasse auftritt und sich mit dieser zu dichten spahngrünen Partien mengt.

Der Percylit ist zuerst von BROOKE¹ an Exemplaren aus Mexico, neben gediegenem Golde vorkommend, beschrieben und ihm eine chemische Constitution: $\text{ClPb}_2\text{O} + \text{ClCu}_2\text{O} + x\text{H}_2\text{O}$ beigelegt worden. Doch findet sich Percylit auch zu Caracoles; es zeigte mir A. WEISSBACH in Freiberg ein bevorzugtes Exemplar von dort und theilte mir mit, dass dieses Vorkommen bereits von DOMEYKO in S. Jago erwähnt worden sei.

Die krustenartig auf den Klüften der Grundmasse sich ausbreitenden wasserhellen Krystalle verhalten sich bei qualitativer chemischer Prüfung wie die nicht grün gefärbte Grundmasse und sind beide nur durch die Aggregatform von einander verschieden; sie bestehen aus einer bisher noch nicht als Mineral verzeichneten Verbindung, welche durch den Ausdruck $\text{ClHPbO} + \text{SNa}_2\text{O}_4$ repräsentirt wird und Caracolit heissen möge.

Das Mineral wird von Wasser ziemlich schnell zersetzt; Fragmente der wasserhellen Krystalle nehmen, wenn befeuchtet, nach wenigen Minuten ein kreideartiges Ansehen an, ohne indess zu zerfallen, und das verdunstende Wasser setzt Na_2O haltende Krystalle ab. Die Zer-

¹ BROOKE, Philosophical Magazine, III. vol. XXXVI. 131. (1850).

setzbarkeit durch Wasser erschwert die Bestimmung des Volumengewichtes, welches ohngefähr auf 5.1 zu setzen ist.

Verdünnte Salpetersäure löst mehr auf, das Filtrat reagirt auf Cl, Pb, SO_3 und, wenn die Probe grün gefärbt ist, auch auf Cu.

Bringt man einen Splitter in den äusseren Rand der Flamme eines BUNSEN'schen Gasbrenners, so schmilzt der erstere sofort zu einer braunen Kugel und färbt die Flamme intensiv Natrium-gelb mit einem hellen blaulich weissen Fleck in der Nähe der Probe.

Im Kölbchen schmilzt ein Fragment zu einer später steif werden den grünlichbraunen Schlacke, giebt dabei eine kleine Menge am Kölbchenhalse sich condensirendes Wasser und in der Nähe der Probe eine Spur eines zu kleinen Tropfen schmelzenden Sublimates.

Im offenen Rohre erhitzt, wird die Probe zunächst dünnflüssig, dann steif und etwas Sublimat gebend; kehrt man das heisse Ende des Rohres am Flammenrande nach oben, so erscheint eine schwache Bleifärbung.

Erwärmte Kalilauge löst das Pulver des Minerals rasch, und zwar unter Abscheidung von etwas CuO , wenn die Probe grün war.

Schneller noch löst das Pulver eine erwärmte Lösung von essigsaurem Ammoniak und es verbleibt ein kleiner Rückstand — im Versuchsfälle 3.5 Procent — von bräunlichgrauer Farbe, der etwas Chlorsilber, Quarz und eine an Blei gebundene Metallsäure enthält, deren Natur nicht ermittelt worden ist. An vielen Stellen hat die in Rede stehende Grundmasse eigelbe Flecke, welche beim Auflösen in essigsaurem Ammoniak Antimon haltende Rückstände geben.

Aus dem Filtrat der Lösung in essigsaurem Ammoniak fällt Schwefelwasserstoff neben Pb, Cu, auch etwas Zn und Spuren von Ni. Das eingedampfte Filtrat enthält Na_2SO_4 , das man mittelst Barium-Acetat in Carbonat umsetzen kann.

Zur quantitativen Untersuchung eignet sich aber am besten ein Schmelzaufschluss mit Soda, bei welchem man indessen den Natriumgehalt des Minerals aus dem Verluste berechnen muss.

Die verwendete Probe war frei von gelben, Antimon haltenden Flecken, nicht ganz frei von grünen Einschlüssen, im Pulver licht apfelgrün, also ein Gemenge von Caracolit und etwas Percylit.

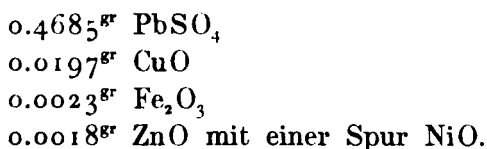
Es wurden 0.6260^{gr} der Probe mit 2.5^{gr} Soda in einem Porzellantiegel bei so niedriger Temperatur gefrittet, dass ein Anbacken nicht stattfand, und die Schmelze ausgelaugt.

Das Filtrat gab mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silber versetzt 0.2576^{gr} geschmolzenes Chlorsilber.

Der nach Beseitigung des Silber-Überschusses durch Chlorbarium erzeugte Niederschlag von BaSO_4 war sehr unrein und nach dem

ersten Glühen blasslavendelblau; er wurde durch Schmelzen mit Soda nochmals aufgeschlossen und schliesslich das gereinigte Natriumsulfat 0.3045^{gr} schwer gefunden.

Der beim Aufweichen der ersten Fritte verbliebene Rückstand löste sich in verdünnter kalter Salpetersäure bis auf 0.0115^{gr} Rückstand und gab im weiteren Verlauf



Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, sind 82.731 Procent als Cl, Pb, Cu, SO₃, FeO, ZnO aus gewogenen Producten berechnet. Da die Summe der Atomzahlen von Pb und Cu so gross ist als die Atomzahl des Cl, so sind jene wahrscheinlich als Oxychloride vorhanden und daher noch ein Sauerstoff-Aequivalent des nachgewiesenen Chlors hinzuzufügen; dann fehlen zu 100 Procent noch 14.975 Procent, welche die Menge des vorhandenen, quantitativ nicht bestimmten Na₂O und H₂O repraesentiren. Setzt man die Summe der Molecülzahlen für FeO, ZnO und Na₂O gleich der Molecülzahl der nachgewiesenen Schwefelsäure, so bleiben für H₂O noch 2.513 Procent übrig.

gr	gr	Procent	Mol. Gew.	Quot.
	0.0115 Rückstand =	1.837		
0.2576 ClAg =	0.0637 Cl	= 10.180	35.5	0.287
0.4685 PbSO ₄ =	0.3185 Pb	= 50.882	207	0.247
0.0197 CuO =	0.0158 Cu	= 2.513	63.4	0.040
0.3045 BaSO ₄ =	0.1045 SO ₃	= 16.701	80	0.209
0.0023 Fe ₂ O ₃ =	0.0021 FeO	= 0.331	72	0.005
0.0018 ZnO =	0.0018 ZnO	= 0.287	81	0.003
		<u>82.731</u>		
Sauerstoff-Aequivalent des Cl =		2.294	16	0.143
		<u>85.025</u>		
Na ₂ O-Aequivalent des SO ₃ vermindert				
um FeO-, ZnO-Aequivalent =		12.462	62	0.201
Rest: H ₂ O =		<u>2.513</u>	18	0.140
		<u>100.000</u>		

Diese Bestandtheile kann man, wie folgt, in Caracolit und Percylit theilen

Mol. Atom.	Caracolit Mol. Atom.	Percylit Mol. Atom.
287 Cl	= 209 Cl	+ 2.38 Cl
247 Pb	= 209 Pb	+ 38 Pb

Mol. Atom.	Caracolit Mol. Atom.	Percylit Mol. Atom.
40 Cu		= 40 Cu
143 O	= 104 O	+ 39 O
209 SO ₃	= 209 SO ₃	
209 (Na ₂ , Fe, Zn) O	= 209 (Na ₂ , Fe, Zn) O	
140 H ₂ O	= 104 H ₂ O	+ 36 H ₂ O

Caracolit ist demnach = ClHPbSNa₂O₅ oder = ClHPbO + SNa₂O₄
 und Percylit = Cl₂H₂PbCuO₂ oder = ClHPbO + ClHCuO.

Reiner Caracolit besteht aus

1 Atom Cl	= 35.5	=	8.84 Procent
1 Pb	= 207	=	51.56
1 S	= 32	=	7.97
2 Na	= 46	=	11.46
1 H	= 1	=	0.25
5 O	= 80	=	19.92
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		
	401.5	100.00;	ferner besteht

reiner Percylit aus

2 Atom Cl	= 71	=	18.91 Procent
1 Pb	= 207	=	55.14
1 Cu	= 63.4	=	16.89
2 H	= 2	=	0.53
2 O	= 32	=	8.53
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		
	375.4	100.00	

Ein Gemenge von 209 Molecül Caracolit, und 38 Molecül Percylit
 bei 1.837 Procent Rückstand oder von 83.900 Procent Caracolit.
 14.263 Procent Percylit und 1.837 Procent Rückstand enthält

Rückstand = 1.837 Proc., gefunden 1.837 Proc.

Cl = 10.116 Proc.	= 10.116	10.180
Pb = 51.121	= 51.121	50.882
Cu = 2.409	= 2.409	2.513
S = 6.687,	SO ₃ = 16.717	16.701
Na = 9.612		FeO = 0.331
H = 0.285		ZnO = 0.287
O = 17.933		
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		
100.000	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
	82.200	82.731
	O = 2.280	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	2.294
	84.480	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
	Na ₂ O = 12.956	85.025
	H ₂ O = 2.564	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	12.462
	100.000	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
		2.513
		<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>
		100.000

Die Krystalle des Caracolits gleichen einem flachen Dihexaëder mit der Basis und dem ersten hexagonalen Prisma, sind aber Drillinge des rhombischen Systemes nach dem Aragonitgesetz, Zwillingsaxe senkrecht auf eine Prismenfläche; die je dritte der scheinbar ein Dihexaëder bildenden Flächen ist durch eine flache Furche von Oben nach Unten getheilt.

Der äusserlichen Regelmässigkeit der Ausbildung entspricht aber keineswegs das Verhalten im polarisirten Licht; selbst sehr kleine Krystalle zeigen wirre Aggregat-Depolarisation; man muss die kleinen Krystalle zerdrücken und einzelne, in der Richtung der etwas schaalig abgesonderten Basis abgesprungene Splitter untersuchen, die dann scharf begrenzte Zwillingsfelder zeigen; diese letzteren sind aber zu klein, um das Interferenzbild im convergenten, polarisirten Licht zu entwickeln.

Die aus den Krusten einigermaassen heraustretenden und die Abmessung aneinander schliessender Bögen gestattenden Drillinge sind etwa ein Millimeter gross und die dabei erzielten Resultate etwas schwankend. Fasst man die zwischen vier nicht geknickten Flächen des scheinbaren Dihexaëders liegende Partie als die der vorderen Ecke eines rhombischen Octaëders $o = (a : b : c)$ auf, so hat die vordere Polkante desselben einen inneren Winkel von $142^{\circ} 16'$ und die Seitenkante einen solchen von $79^{\circ} 44'$. Hieraus ergibt sich das Einheits-Verhältniss der Axen

$$a : b : c = 1.3868 : 2.3735 : 1 = 0.5843 : 1 : 0.4213$$

und ein innerer Winkel in der vorderen Prismenkante = $119^{\circ} 24'$.

Diese Zahlen widerlegen die nicht allzufern liegende Vermuthung, dass die als Krystalle des Caracolits in Anspruch genommenen Krusten solche von Thenardit seien, welche sich aus einem mechanischen Gemenge von Thenardit und einer Chlorbleiverbindung ausgeschieden hätten. Für Thenardit ist nach MITSCHERLICH

$$a : b : c = 0.4734 : 1 : 0.8005$$

und der innere Winkel der vorderen Prismenkante = $129^{\circ} 21'$.

Wenn man in den für Caracolit angenommenen Elementen die Einheit der Verticalaxe verdoppelt, nähern sich die Zahlen den für Witherit angenommenen, welche $a : b : c = 0.5949 : 1 : 0.7413$ lauten.

Auf einigen mit Percylit und Caracolit ausgekleideten Klüften sind noch kleine, aber vorzüglich ausgebildete Krystalle von dunkelrauchgrauer Farbe angesiedelt, an denen eine als langes Rechteck conturirte Fläche vorherrscht. Wenngleich auf dieser die Mittellinie

eines zweiaxigen Interferenzbildes senkrecht zu stehen scheint, führt die goniometrische Ausmessung der flächenreichen Combinationen auf monoklinische Symmetrie. Auch diese Krystalle enthalten Chlor und Blei als wesentliche Bestandtheile, erfordern aber noch weitere Untersuchungen und sind hier ihrer paragenetischen Beziehung zu den beschriebenen Mineralien halber erwähnt.

Ausgegeben am 2. December.
