

feinsten künstlichen Ultramarin gefertigten Malereien Abnahme und Veränderung der Farbe wahrgenommen haben. Wahr ist es, dass Firmenschilder, Wagen etc., deren Farbe aus blauem Ultramarin bestand, nach einem gewissen Zeitraume sich ganz in schmutzig-blau verzogen. Die allenthalben in Baiern auf höhere Verordnung mit Ultramarinfarbe angestrichenen Wegsäulen, wozu freilich die beste Sorte nicht genommen worden sein mag, verloren bald alles Ansehen, eben so sah ich selbst, dass das Ultramarin in gemalten Zimmern bald auswitterte und verdarb. Ich will damit keineswegs dieser schönen Farbe ihren Werth abstreiten, denn es ist wohl möglich, dass bei der Fertigung oder Anwendung gefehlt sein konnte, da man bei der Neuheit des Gegenstandes doch noch nicht alle Kenntnisse in jeder Beziehung des Verbrauchs haben konnte.

Dass das grüne Nürnberger Ultramarin zur Zeit noch wenig in Anwendung kam und andere grüne Farben nicht verdrängen konnte, ist bekannt; doch sollen diese Bemerkungen nur dazu dienen, auf dem Wege der Verbesserung und mit Beseitigung alles Geheimhaltens fortzuschreiten, um der Sache ihren wahren Werth zu geben.

XXXVI.

Untersuchungen russischer Mineralien.

Von

R. Hermann.

(3. Fortsetzung.)

Ueber die Zusammensetzung der natürlichen Verbindungen der Thonerde mit Phosphorsäure.

10) *Ueber die Zusammensetzung des orientalischen Türkises.*

Der ächte orientalische Türkis soll in der Nähe von Muschad (oder Mesched) zwischen Teheran und Herat in Persien vorkommen. Er wird nicht selten als Handelsartikel von bucharischen Kaufleuten nach Moskau gebracht und hier zu den bekannten Schmucksteinen verschliffen.

Die Formen, in welchen der rohe Türkis im Handel vorkommt, sind gewöhnlich aus dem Muttergesteine herausgeschlagene glatte, auch nierenförmige und körnige Stücke. Doch bringen die Bucharen auch hin und wieder Türkis im Muttergestein. Die Angaben der Mineralogen über die Beschaffenheit dieses Muttergesteins sind sehr abweichend. Dasselbe wurde als Thoneisenstein, Thonschiefer, Kieselschiefer und Porphyrt bezeichnet. Es ist allerdings nicht leicht, seine Natur aus einzelnen Proben zu bestimmen; doch habe ich mich überzeugt, dass dasselbe zum *Kieselschiefer* gehöre. Derselbe nimmt aber, je nachdem der Quarz, der Thon oder das Eisenoxyd in seiner Mischung vorwaltet, das Ansehen der oben angeführten Gesteine an. Nur Porphyrt habe ich nicht in Begleitung von Türkis bemerkt.

Der Türkis durchsetzt diese Gesteine gewöhnlich in Adern von der Dicke einer bis mehrerer Linien. Mitunter bildet er auch mächtigere Ausscheidungen; diese sind dann aber selten rein; sie bilden einen Teig, in dem scharfkantige Bruchstücke des Muttergesteins eingeknetet sind. An anderen Stellen überkleidet der Türkis die Klüfte des Gesteins als ein rauher, mit warzenförmigen Auswüchsen bedeckter Ueberzug. Auf den dem Wetter ausgesetzten Stellen ist diese Art von Türkis gewöhnlich ausgeblühen. Er erscheint dann mit einer schmutzig weissen Rinde überkleidet, die wahrscheinlich dadurch entstanden ist, dass die Atmosphärlinien die färbende Kupferoxyd-Verbindung aufgelöst und ausgewaschen haben.

Die Farbe des Türkises ist wechselnd, gewöhnlich grün und blau in sehr verschiedenen Abstufungen. Zu Schmucksteinen werden nur die blauen verschliffen. Grössere und reine Stücke von blauem Türkis finden sich sehr selten, ihr Preis ist daher sehr hoch, in ähnlichem Verhältnisse wie edler Opal. Dagegen haben die geschliffenen kleinen Steinchen, unter Erbsengrösse, nur einen geringen Werth. Man bezahlt hier in Moskau gegenwärtig ungefähr 5 Rbl. Silber für 1000 Stück.

Die äusseren Charaktere des Türkises und sein Verhalten vor dem Löthrohre sind hinreichend bekannt, weshalb ich mich nur auf einige Bemerkungen in dieser Beziehung beschränken werde.

Beim Erhitzen zerspringt der Türkis mit Heftigkeit und giebt viel Wasser von brenzlichem Geschmack, aber weder Ammoniak,

noch Flusssäure. Der geprühte Türkis hat seine Farbe verändert und erscheint nun als eine fleckige, schmutzig bräunlich-grüne Masse.

Das Verhalten der Türkise gegen Natronhydrat ist sehr verschieden. Es giebt welche, die nach dem Zusammenschmelzen mit Natronhydrat eine Masse geben, die sich bis auf einen sehr geringen Rückstand in Wasser löst; andere lassen dabei einen bedeutenden Rückstand.

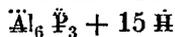
Ich habe zu nachstehenden Analysen a) einen schönen 60 Gran schweren, rein himmelblauen Türkis, der sich bis auf 7 Proc. Rückstand in Natronhydrat löste und ein spec. Gewicht von 2,621 besass, und b) einen grünen Türkis, der nach der Behandlung mit Natronhydrat 25,48 Proc. Rückstand liess, verwandt. Sie enthielten:

	a.	b.
Thonerde	47,45	50,755
Phosphorsäure	27,34	5,640
Wasser	18,18	18,125
Kupferoxyd	2,02	1,420
Eisenoxyd	1,10	1,100
Manganoxyd	0,50	0,600
Kieselerde	—	4,260
phosphorsauren Kalk } (Ca ₃ P ₂)	3,41	18,100
	100,00	100,000.

Der in Natronhydrat löslichere blaue Türkis a. hatte also eine Zusammensetzung, die der des schlesischen Türkises oder des Kalaits von der Jordansmühle sehr nahe kommt. Dieser besteht nämlich nach John aus:

Thonerde	44,50
Phosphorsäure	30,90
Wasser	19,00
Kupferoxyd	3,75
Eisenoxyd	1,80
	99,95.

Die Mischung beider Mineralien kann durch die Formel:



ausgedrückt werden. Diese Formel giebt nämlich:

	In 100 Theilen:
6 Äl = 3853,98	46,89
3 P = 2676,84	32,57
15 H = 1687,50	20,54
<hr/>	<hr/>
8218,32	100,00.

Dagegen ist der grüne Türkis, wenn er nach der Behandlung mit Natronhydrat einen bedeutenden Rückstand hinterlässt, ein Gemenge aus basisch-phosphorsaurer Thonerde, Thonerde-Silicat, Thonerde-Hydrat und basisch-phosphorsaurem Kalk. Beide Arten von Türkis sind durch blaue oder grüne Kupferoxyd-Verbindungen gefärbt. Es lässt sich nicht leicht sagen, wie diese Kupferoxyd-Verbindungen zusammengesetzt sind. Es können phosphorsaure oder kieselsaure Kupferoxydsalze, oder auch Verbindungen von Kupferoxyd mit Thonerde und Wasser sein. Dagegen muss ich der ziemlich verbreiteten Meinung widersprechen, dass die Türkise ihre Farbe kohlen-sauren Kupferoxydsalzen, also der Kupferlasur oder dem Malachite verdanken; der Türkis entwickelt nämlich beim Glühen keine Spur von Kohlensäure, was der Fall sein müsste, wenn jene Meinung gegründet wäre.

11) Ueber *Fischerit*, ein neues Mineral.

Ich wurde auf dieses Mineral von dem Hrn. Prof. Tschuroffsky aufmerksam gemacht, der auch die Güte hatte, mir dasselbe zur Untersuchung zu überlassen. Hierbei fand es sich, dass es aus gewässerter phosphorsaurer Thonerde bestehe, aber in Proportionen, die mit keiner bekannten Art von natürlicher phosphorsaurer Thonerde übereinstimmte.

Ich habe dieses Mineral *Fischerit* genannt, zu Ehren meines um die Naturwissenschaften hochverdienten Freundes, des Herrn wirklichen Staatsrathes und Vice-Präsidenten der kaiserlichen Moskau'schen naturforschenden Gesellschaft, Fischer v. Waldheim.

Der Fischerit scheint auch schon von anderen Mineralogen bemerkt, aber für Gibbsit, auch für Hydrargillit gehalten worden zu sein. Es wäre möglich, dass er sich unter den Benennungen von Gibbsit oder Hydrargillit von Nischnei Tagilsk in einigen Sammlungen eingeschlichen hätte.

Der Fischerit findet sich in der Gegend von Nischnei Tagilsk in Gesteinen von verschiedener Natur, namentlich in Klüften auf Sandstein und auf Thoneisenstein. Er überzieht diese Gesteine als krystallinische Rinden, die sich ziemlich leicht und als zusammenhängende, schimmernde, durchscheinende Platten von dem Muttergesteine ablösen lassen.

Der Fischerit kommt auch krystallisirt vor in kleinen prismatischen Krystallen, die sechsseitige Säulen zu sein scheinen, deren Form sich aber wegen ihrer Kleinheit nicht mit Sicherheit ausmitteln lässt. Die Krystalle sind durchsichtig, von Glasglanz.

Die Farbe des Minerals ist grün, gewöhnlich lichte grasgrün in's Olivengrüne und Spangrüne.

Der Fischerit ist nicht sehr hart, Härte des Apatits.

Spec. Gew. 2,46.

Das Mineral ist spröde und ziemlich leicht zerreiblich. Beim Erhitzen verliert der Fischerit seine Durchsichtigkeit und grüne Farbe. Er wird dabei schmutzig weiss, stellenweise schwärzlich. Hierbei giebt er viel brenzliches Wasser, aber keine Flusssäure.

Von Soda wird er nicht gelöst. Er schwillt damit auf zu einer bräunlichen Masse.

Mit Borax und Phosphorsalz giebt der Fischerit Gläser, die, so lange sie heiss sind, eine schwache Eisenreaction zeigen; nach der Abkühlung bekommen sie eine deutliche Kupferfarbe.

Mit Kobaltsolution gebrannt, wird der Fischerit schön blau.

Von Salz- und Salpetersäure wird das Mineral nur wenig angegriffen; dagegen wird es durch concentrirte Schwefelsäure vollständig gelöst.

Natronhydrat zersetzt dasselbe ebenfalls vollständig. Wasser löst das damit gebrannte Mineral grösstentheils auf. Hierbei blieben nur 5 Proc. ungelöst. Dieser Rückstand bestand aus 3 Proc. Gangart mit phosphorsaurem Kalk, 1,2 Proc. Eisenoxyd, mit einer geringen Beimengung von Manganoxyd, und 0,8 Proc. Kupferoxyd. In der alkalischen Lösung fanden sich 29,03 Proc. Phosphorsäure und 38,47 Proc. Thonerde. Beim Glühen verlor das Mineral 27,5 Proc. Wasser. Hiernach bestand der Fischerit aus:

Thonerde	38,47 Th.
Phosphorsäure	29,03 -
Wasser	27,50 -
Eisenoxyd	} 1,20 -
Manganoxyd	
Kupferoxyd	0,80 -
phosphorsaurem Kalk	} 3,00 -
Gangart	
	<hr/> 100,00 Th.

Diese Mischung entspricht der Formel $\text{Äl}_6 \text{P}_3 + 24 \text{H}$.

Diese giebt nämlich:

		Für 100 Theile:
6 Äl =	3853,98	41,79
3 P =	2676,84	28,98
24 H =	2700,00	29,23
	<hr/> 9230,82	<hr/> 100,00.

12) Ueber die Zusammensetzung des Peganits.

Der Peganit wurde bekanntlich von Breithaupt entdeckt und beschrieben. Er findet sich als dünner grüner Ueberzug auf Kieseliefer bei Strigis in Sachsen. So viel ich weiss, besitzen wir noch keine chemische Untersuchung desselben, auch scheint seine Eigenthümlichkeit noch nicht allgemein anerkannt zu sein, indem ihn noch viele Mineralogen zum Wawellit rechnen. Da der Peganit grosse Aehnlichkeit mit Fischerit hat, so hielt ich es für nöthig, denselben näher zu untersuchen. Hierbei fand es sich, dass er, wie auch schon seine äusseren Eigenschaften vermuthen lassen, in der Mitte stehe zwischen Kalait und Fischerit.

In Betreff der äusseren Charaktere des Peganits verweise ich auf Breithaupt's Beschreibung.

Sein Verhalten vor dem Löthrohre stimmt ganz mit dem des Fischerits überein; nur die Kupferreaction des Peganits ist weniger deutlich als beim Fischerit und Kalait.

Beim Glühen verlor das Mineral 22,82 Proc. Wasser.

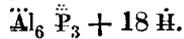
Beim Lösen in Natronhydrat blieben 2,20 Proc. Gangart, mit sehr geringen Mengen Kupferoxyd und Eisenoxyd, ungelöst.

In der alkalischen Lösung fanden sich 44,49 Proc. Thonerde und 31,28 Proc. Phosphorsäure.

Der Peganit bestand also aus:

Thonerde	44,49
Phosphorsäure	30,49
Wasser	22,82
Gangart	} 2,20
Kupferoxyd	
Eisenoxyd	
	100,00.

Diese Mischung entspricht der Formel:



Diese giebt nämlich:

	Für 100 Theile:
6 $\ddot{\text{Al}}$ = 3853,9	45,06
3 $\ddot{\text{P}}$ = 2676,9	31,28
18 $\ddot{\text{H}}$ = 2025,0	23,66
$\ddot{\text{Al}}_6 \ddot{\text{P}}_3 + 18 \ddot{\text{H}}$ = 8555,8	100,00.

13) Ueber die Zusammensetzung des Wawellits.

Obgleich wir viele und ausgezeichnet genaue Untersuchungen des Wawellits besitzen, so wollte ich meine Arbeit über die natürlichen Verbindungen der Thonerde mit Phosphorsäure doch nicht schliessen, ohne einen Blick auf dieses ausgezeichnetste Glied dieser Mineralgruppe geworfen zu haben.

Zu nachstehender Analyse habe ich den schönen Wawellit von Zbirow bei Beraun in Böhmen verwandt.

Die Flusssäure wurde durch Glühen des Minerals mit seiner doppelten Menge zuvor glühend geschmolzenen sauren schwefelsauren Kali's in einem Glasrohre, Auffangen des kieselflusssauren Gases in Wasser, Sättigen der Flusssäure mit Ammoniak und Fällen mit salzsaurem Kalk bestimmt. Man erhielt ein Aequivalent von 1,78 Proc., vom Gewichte des Wawellits, Flusssäure.

Beim Glühen verlor das Mineral 28,12 Proc. Flusssäure und Wasser, oder nach Abzug der Flusssäure 26,34 Proc. Wasser.

Beim Lösen des Minerals in Aetznatronlauge blieben 1,20 Proc. Eisenoxyd ungelöst.

In der alkalischen Lösung fanden sich 36,39 Proc. Thonerde und 34,29 Proc. Phosphorsäure.

Der Wawellit von Zbirow bestand also aus:

Thonerde	36,39
Phosphorsäure	34,29
Flusssäure	1,78
Wasser	26,34
Eisenoxyd	1,20
	100,00.

Andere Wawellite bestanden aus:

	Von Barnstappel.		Von Amberg.		Von Strigis.
	Berzelius.	Fuchs.	Fuchs.		Erdmann.
		a.	b.		
Thonerde	35,35	37,16	37,20	36,56	36,600
Phosphorsäure	33,40	34,84	35,12	34,72	34,064
Flusssäure	2,06	28,00	28,00	28,00	27,400
Wasser	26,80				
Eisenoxyd	1,25				1,000
Kalkerde	0,50				
	99,36	100,00	100,32	99,28	99,064.

Man sieht, dass diese Untersuchungen so gut wie möglich unter einander übereinstimmen. Dagegen erlaube ich mir zu bemerken, dass die von Berzelius für den Wawellit aufgestellte Formel, nämlich: $Al Fl_3 + 3 (Al_4 P_3 + 18 H)$, dessen Mischung nicht ganz genau ausdrückt. Diese Formel giebt nämlich 3,06 Proc. Fluor oder 3,23 Proc. Flusssäure, eine Quantität, die fast doppelt so gross ist, als die Analysen ergaben. Man könnte vielleicht einwenden, dass die Bestimmung der Flusssäure nicht leicht ohne Verlust ausführbar sei; dem ist aber nicht so, da diese Bestimmung mit keinen besonderen Schwierigkeiten verbunden ist. Uebrigens stimmen auch die so leicht und sicher ausführbaren Glühverluste der Wawellite nicht mit obiger Formel. Da nämlich die flusssäure Thonerde beim Glühen an der Luft ihre Säure vollständig fahren lässt, so muss der Glühverlust der Wawellite der Summe ihres Gehaltes an Flusssäure und Wasser entsprechen. Nach obiger Formel müsste der Glühverlust der Wawellite

29,79 Procent betragen. Derselbe betrug aber nur folgende Grössen:

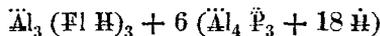
Glühverl. d. Wawellit v. Barnstapel n. Berzelius	=	28,86 Proc.
- - - - - Fuchs a.	=	28,00 -
- - - - - b.	=	28,00 -
- - - - - Amberg	=	28,00 -
- - - - - Strigis - Erdmann a.	=	27,40 -
- - - - - b.	=	27,09 -
- - - - - Zbirow nach meinem Vers.	=	28,12 -
		195,47 Proc.

Also im Mittel von 7 Versuchen:

$$7 = 27,924\%$$

Der Glühverlust der Wawellite differirt also von den nach obiger Formel berechneten um 1,866 Proc., eine Grösse, welche die gewöhnlichen Beobachtungsfehler bei Bestimmungen der Art weit übersteigt.

In Folge dieser Betrachtungen erlaube ich mir für den Wawellit die Formel:



vorzuschlagen. Dieselbe giebt:

	In 100 Theilen:	
27 $\ddot{\text{Al}}$	=	17364
18 $\ddot{\text{P}}$	=	16061
3 Fl H	=	739
108 $\ddot{\text{H}}$	=	12150
		46314
		37,49
		34,68
		1,59
		26,24
		100,00.

Der Glühverlust der Wawellite würde also nach dieser Formel 27,83 Procent betragen müssen, was mit dem gefundenen von 27,924 Proc. hinreichend nahe übereinstimmt.

Wir kennen also folgende natürliche Verbindungen der Thonerde mit Phosphorsäure:

Wawellit	=	$\ddot{\text{Al}}_3 (\text{Fl H})_3 + 6 (\ddot{\text{Al}}_4 \ddot{\text{P}}_3 + 18 \ddot{\text{H}})$.
Kalait	}	= $\ddot{\text{Al}}_6 \ddot{\text{P}}_3 + 15 \ddot{\text{H}}$.
zum Theil auch Türkis)		
Peganit	=	$\ddot{\text{Al}}_6 \ddot{\text{P}}_3 + 18 \ddot{\text{H}}$.
Fischerit	=	$\ddot{\text{Al}}_6 \ddot{\text{P}}_3 + 24 \ddot{\text{H}}$.

Ausserdem ist mir noch eine natürliche krystallisirte Verbindung von Thonerde mit Phosphorsäure bekannt, welche der Formel. $\ddot{\text{Al}}_{12} \ddot{\text{P}}_3 + 36 \ddot{\text{H}}$, oder wenn man lieber will, der Formel:

$6\text{Äl}_6 \text{P}_3 \text{H}_{18} + 6 \text{Äl} \text{H}_3$ entspricht. Ich muss die nähere Beschreibung derselben aber noch verschieben, da mir zu dieser Arbeit noch einige Data fehlen.

Ueber die natürlichen Verbindungen der Arseniksäure mit Kupferoxyd.

14) *Olivenit. Sogen. Olivenitspath, krystallinischer Olivenit.*

Wir besitzen neuere Untersuchungen dieses Minerals von v. Kobell und von Richardson. Hiernach besteht er aus:

	v. Kobell.	Richardson.	
		a.	b.
Kupferoxyd	56,43	56,2	56,65
Arseniksäure	36,71	39,9	39,80
Phosphorsäure	3,36		
Wasser	3,50	3,9	3,55
	100,00	100,0	100,00.

Zu Richardson's Untersuchungen ist zu bemerken, dass er den Phosphorsäure-Gehalt des Olivenits übersehen hat; übrigens sind seine Bestimmungen der anderen Bestandtheile dieses Minerals sehr genau.

Zu nachstehender Analyse habe ich Olivenit aus Cornwall verwandt. Derselbe bestand aus dunkel olivengrünen, bündelförmig vereinigten prismatischen Krystallen von der Härte des Kalkspaths. Spec. Gew. 4,135.

Im Kolben erhitzt, knisterte das Mineral etwas, ohne zu zerfallen oder Glanz und Form zu verändern. Dagegen wurde seine Farbe dabei etwas lichter und reiner grün; auch entwickelte es eine geringe Menge reines Wasser.

Auf Kohle erhitzt, schmilzt der Olivenit und reducirt sich unter schäumender Entwicklung von Arsenikdämpfen zu leicht schmelzbarem weissem Arsenikkupfer, das nach längerer Erhitzung endlich reines rothes Kupfer hinterlässt.

Beim Glühen verlor das Mineral 4,16 Proc. Wasser.

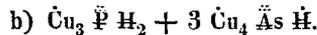
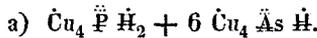
Mit Natronhydrat glühend zusammenschmolzen und mit Wasser ausgewaschen, blieben 56,38 Proc. Kupferoxyd ungelöst. Dasselbe löste sich in Salzsäure zu einer ganz klaren grünen Flüssigkeit. Mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, löste sich das anfänglich ausgeschiedene Kupferoxydhydrat wieder vollständig

auf; erst nach einiger Zeit setzten sich einige unwägare Flocken von Eisenoxydhydrat aus dieser Lösung ab. Die natronhaltige alkalische Lösung wurde mit Salzsäure übersäuert, die Arseniksäure durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und das ausgeschiedene Schwefel-Arsenik abgeschieden. In der klaren sauren Flüssigkeit verursachte Aetz-Ammoniak keine Spur von Fällung; dagegen gab salzsaurer Kalk einen reichlichen Niederschlag von basisch-phosphorsaurem Kalk, dessen Gehalt an Phosphorsäure 5,96 Proc. vom Gewichte des Minerals betrug.

Man erhielt also aus 100 Theilen Olivenit:

Kupferoxyd	56,38
Arseniksäure	33,50
Phosphorsäure	5,96
Wasser	4,16
Eisenoxyd	Spur.
	<hr/>
	100,00.

Vergleicht man dieses Resultat mit den vorstehend mitgetheilten Analysen von v. Kobell und Richardson, so wird man bemerken, dass der Olivenit in zwei verschiedenen Mischungen vorkommt und dass sein Wassergehalt zunimmt mit seinem Gehalte an Phosphorsäure. Letzterer Umstand deutet darauf hin, dass das in dem Olivenit enthaltene phosphorsaure Kupfersalz mehr Wasser enthalte als das arseniksaure. Von diesen Beobachtungen geleitet, habe ich für den Olivenit folgende Formeln entworfen:



a) giebt:

		in 100 Theilen: v. Kobell. Richardson.			
28 Cu	= 13879,6	57,08	56,43	56,65	
6 As	= 8640,5	35,54	36,71	}	39,80
1 P	= 892,3	3,67	3,36		
8 H	= 900,0	3,71	3,50		3,55
	<hr/>				
	24312,4	100,00	100,00		100,00.

b) giebt:

	in 100 Theilen:		nach meinen	nach
			Versuchen.	Richardson.
15 Cu =	7435,5	56,28	56,38	56,20
3 As =	4320,2	32,70	33,50	39,90
1 P =	892,3	6,75	5,96	
5 H =	562,5	4,27	4,16	
	13210,5	100,00	100,00	100,00.

15) *Holzkufererz. Sogen. faseriger Olivenit, Wood-Copper.*

Wir besitzen Untersuchungen dieses Erzes von Klaproth und Chenevix. Darnach soll es bestehen aus:

	Klaproth.	Chenevix.
Kupferoxyd	50,62	50,0
Arseniksäure	45,00	29,0
Wasser	3,50	21,0
	99,12	100,0.

Zu Chenevix's zahlreichen Untersuchungen arsenikalischer Kupfererze muss ich bemerken, dass derselbe theils eine sehr fehlerhafte Methode der Analyse angewandt, theils unrichtig bestimmte Mineralien unter Händen gehabt zu haben scheint. Unter seinen Angaben findet sich auch nicht eine Zahl, die der Wahrheit nahe käme.

Zu nachstehender Untersuchung wurde Holzkufererz aus Cornwall verwandt.

Dasselbe war auf Quarz aufgewachsen, in kugeligen Massen, die aus excentrischen Fasern zusammengesetzt waren. Auf der Oberfläche war das Mineral zu einem lockeren grauen Pulver verwittert. Im Innern hatte es festen Zusammenhang, matten Seidenglanz und lichte bräunlich-grüne Farbe.

Spec. Gew. 3,913.

Im Kolben erhitzt, gab das Mineral wenig Wasser, dabei wurde es dunkler und reiner grün, ohne dabei zu decrepitiren oder seine Form und seinen Glanz zu verändern. Auf Kohle erhitzt, wurde es mit schwacher Explosion und unter Entwicklung von Arsenikdämpfen zu Arsenikkupfer reducirt, welches nach längerem Erhitzen reines Kupfer hinterliess.

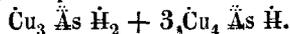
Bei der Analyse, die auf vorstehende, beim Olivenit beschriebene Weise angestellt wurde, erhielt man aus 100 Theilen Holzkupfererz:

Kupferoxyd	51,03
Arseniksäure	40,50
Phosphorsäure	1,00
Eisenoxydul	3,64
Wasser	3,83
	<hr/>
	100,00.

Geht man von der Annahme aus, dass Eisenoxydul Kupferoxyd und Phosphorsäure Arseniksäure ersetzen, und rechnet man beide auf ihre entsprechenden Aequivalente um, so erhält man für 100 Theile reines Mineral:

Kupferoxyd	54,54
Arseniksäure	41,66
Wasser	3,80
	<hr/>
	100,00.

Diese Mischung entspricht der Formel:

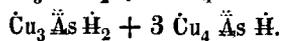


Diese Formel giebt nämlich:

	berechnet.	gefunden.
15 Cu = 7435,5	54,04	54,54
4 As = 5760,3	41,87	41,66
5 H = 562,5	4,09	3,80
	<hr/>	
13758,3	100,00	100,00.

Man sieht also, dass das Holzkupfererz nichts Anderes ist als ein Olivenit, der seinen Gehalt an Phosphorsäure gegen ihr Aequivalent Arseniksäure ausgetauscht hat.

Aus: $\text{Cu}_3 \ddot{\text{P}} \ddot{\text{H}}_2 + 3 \text{Cu}_4 \ddot{\text{As}} \ddot{\text{H}}$ wurde:



16) Kupferglimmer aus Cornwall.

Das von mir untersuchte Mineral bestand aus drusig und zellig verbundenen glimmerähnlichen, glasglänzenden, smaragdgrünen, dem Ansehen nach gleichwinkligen sechsseitigen Tafeln.
Spec. Gew. 2,435.

Im Kolben erhitzt, decrepitirte das Mineral mit Heftigkeit und wurde dabei in feinen staubartigen Theilen umhergestreut. Hierbei veränderte es seine grüne Farbe in Schwarz und gab viel reines Wasser.

Das zuvor entwässerte Mineral schmilzt auf der Kohle, giebt Arsenikdämpfe und reducirt sich endlich zu einem schlackigen Kupferkorn.

In Salzsäure löst sich das Mineral leicht und ohne Entwicklung von Gas zu einer grünen Flüssigkeit auf.

Beim Glühen verlor das Mineral 31,19 Proc. Wasser.

Mit Natronhydrat glühend zusammengeschmolzen und ausgewaschen, blieben 44,45 Proc. Kupferoxyd und eine Menge von Eisenoxyd, deren Aequivalent an Oxydul 2,92 Proc. vom Gewicht des Minerals betrug.

In der alkalischen Flüssigkeit fanden sich 3,93 Proc. viertel-phosphorsaure Thonerde ($\text{Al}_4 \text{P}_3$) und 17,51 Proc. Arseniksäure.

Man erhielt also aus 100 Theilen Kupferglimmer:

Kupferoxyd	44,45
Eisenoxydul	2,92
Arseniksäure	17,51
viertel-phosphorsaure Thonerde	3,93
Wasser	31,19
	100,00.

Betrachtet man das Eisenoxydul als sein Aequivalent Kupferoxyd vertretend und zieht man die phosphorsaure Thonerde als fremdartige Beimengung von der Mischung des Minerals ab, so würde man für 100 Theile reines Mineral erhalten:

Kupferoxyd	49,31
Arseniksäure	18,22
Wasser	32,47
	100,00.

Diese Mischung entspricht der Formel: $\text{Cu}_8 \ddot{\text{As}} + 24 \text{H}$.

Dieselbe giebt nämlich: für 100 Theile.

8 Cu =	3965,6	48,9
$\ddot{\text{As}}$ =	1440,8	17,8
24 H =	2700,0	33,3
	$\text{Cu}_8 \ddot{\text{As}} + 24 \text{H} =$	8106,4
		100,0.

17) *Linsenerz aus Cornwall.*

Wir besitzen zwei Analysen dieses Minerals, die eine von Chenevix, die andere vom Grafen Trolle-Wachtmeister. Von diesen Analysen kann nur die letztere auf das ächte Linsenerz bezogen werden. Darnach besteht es in 100 Theilen aus:

Kupferoxyd	35,19
Thonerde	8,03
Eisenoxyd	3,41
Arseniksäure	20,79
Phosphorsäure	3,61
Wasser	22,24
Kieselerde	4,04
Gangart	2,95
	<hr/>
	100,26.

Von diesen Bestandtheilen sind 2,95 Proc. Gangart und 4,04 Proc. Kieselerde als fremdartige Beimengungen abzurechnen. Ausserdem ersetzt das Eisenoxyd sein Aequivalent Thonerde. Nach diesen Correcturen erhält man für die Zusammensetzung von 100 Theilen reinen Linsenerzes nach der Analyse des Grafen Trolle-Wachtmeister:

Kupferoxyd	38,22
Thonerde	11,14
Arseniksäure	22,57
Phosphorsäure	3,92
Wasser	24,15
	<hr/>
	100,00.

Das von mir untersuchte Linsenerz bestand aus himmelblauen, durchscheinenden, glasglänzenden, flachen, linsenförmigen Octaedern von 2,985 spec. Gewicht.

Die Krystalle waren drusig verwachsen und bildeten Gruppen in einer aus Eisenocher, Malachit und Kupferkies gemengten Gangart.

Im Kolben langsam erhitzt, giebt das Linsenerz reines Wasser, ohne dabei zu decrepitiren oder seine Form und seinen Glanz zu verändern. Bei schnellem Erhitzen schwillt es etwas auf und bekommt Risse. In beiden Fällen verliert es seine schöne blaue Farbe und wird dunkel olivengrün.

Auf Kohle erhitzt, entwickelt das Linsenerz Arsenikdämpfe und hinterlässt eine aufgeschwollene Masse, in der sich einzelne Kupferkörner zeigen, die aber nicht zusammenschmelzen.

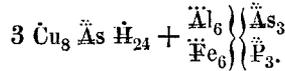
Durch Glühen verlor das Mineral 25,01 Proc. Wasser.

Mit Natronhydrat glühend zusammenschmolzen und ausgewaschen, blieben 36,38 Proc. Kupferoxyd und 0,98 Proc. Eisenoxyd. In der alkalischen Lösung fanden sich 10,35 Proc. Thonerde, 3,73 Proc. Phosphorsäure und 23,05 Proc. Arseniksäure.

Man erhielt also aus 100 Theilen Linsenerz aus Cornwall:

Kupferoxyd	36,38
Thonerde	} 10,85
Eisenoxyd	
Arseniksäure	} 23,05
Phosphorsäure	
Wasser	25,01.

Diese Mischung entspricht der Formel:



Diese Formel giebt:

	berechnet.	gefunden.	Graf Trolle- Wachtmeister.
24 Cu = 11896,56	36,61	36,38	38,22
6 Al = 3853,98	11,87	$\left\{ \begin{matrix} \text{Al} & 10,85 \\ \text{Fe} & 0,98 \end{matrix} \right.$	$\left\{ \begin{matrix} \text{Al} & 8,69 \\ \text{Fe} & 3,69 \end{matrix} \right.$
6 As = 8640,48	26,59	$\left\{ \begin{matrix} \text{As} & 23,05 \\ \text{P} & 3,73 \end{matrix} \right.$	$\left\{ \begin{matrix} \text{As} & 22,57 \\ \text{P} & 3,92 \end{matrix} \right.$
72 H = 8100,00	24,93	25,01	24,15
32491,02	100,00	100,00	101,24.

Das Linsenerz ist also ein Doppelsalz aus 3 Atomen Kupferglimmer mit 1 At. sechstel-arsenik-phosphorsaurer Thonerde.

18) Kupferschaum.

Unter der Benennung Kupferschaum fasst man offenbar sehr verschiedenartige Mineralien zusammen.

Ein Kupferschaum meiner Sammlung, von unbekanntem Fundorte, wahrscheinlich vom Altai, hatte folgende Beschaffenheit:

Büschelförmig und kugelig gruppirte, perlmutterglänzende, lichtgrüne, weiche, sehr mild anzufühlende Blättchen von 3,01 spec. Gewicht. Das Mineral kleidet Höhlungen aus in einer aus Zinkspath, mit beigemengtem Rothkupfererz und Malachit, bestehenden Gangart.

Auf Kohle erhitzt, gab das Mineral Zinkrauch, nach dem Wegblasen des Zinks blieb ein Kupferkorn. Von Arsenikgeruch liess sich bei dieser Operation keine Spur bemerken. In Säuren löste sich das Mineral unter Entwicklung von Kohlensäure zu einer grünen Flüssigkeit, die nichts weiter als Salze von Kupfer- und Zinkoxyd enthält.

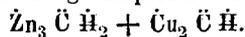
Dieser Kupferschaum bestand also aus einer Verbindung von kohlensaurem Kupferoxyd mit kohlensaurem Zinkoxyd. Von Arsensäure war keine Spur zu finden.

Dieselbe Beschaffenheit hatte ein von Brooke (*Instit. Journ.* XVI. 274) untersuchter Kupferschaum.

Zu dem Kupferschaum gehört ferner Böttiger's Aurichalcit vom Altai. Derselbe bestand aus:

Zinkoxyd	45,63
Kupferoxyd	28,35
Kohlensäure	16,07
Wasser	9,95
	100,00.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:



Dieselbe giebt:

3 Zn =	1509,69	44,56
2 Cu =	991,40	29,26
2 C =	550,00	16,23
3 H =	337,50	9,95
	3388,59	100,00.

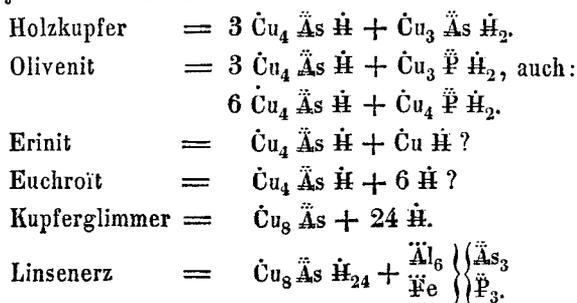
Der Aurichalcit wäre also ein Doppelsalz aus gleichen Atomen drittel-kohlensaurem Zinkoxyd und Malachit.

Der von Döbereiner untersuchte Kupferschaum von Campiglia bei Piombino bestand aus Kohlensäure, Kupferoxyd, Kalk und Wasser. In diesem Minerale wurde also das Zinkoxyd durch Kalk vertreten. Man könnte es einen Kalk-Kupferschaum nennen.

Ganz anders ist dagegen der Kupferschaum aus Tyrol zusammengesetzt; derselbe enthält, neben Kohlensäure, Kupferoxyd und Kalk, auch noch Arseniksäure. Nach v. Kobell hinterlässt das Mineral nach der Digestion mit Ammoniak 13,65 Proc. kohlen-sauren Kalk. In der Lösung fanden sich 43,88 Proc. Kupferoxyd und 25,01 Proc. Arseniksäure. Als Verlust ergaben sich 17,46 Proc. Wasser. Es ist wohl nicht wahrscheinlich, dass das Mineral ein Gemenge aus kohlen-saurem Kalke mit basischem arseniksau-rem Kupferoxyd sei, da eine so bedeutende Einmischung eines so leicht erkennbaren fremdartigen Körpers dem Augenscheine nicht hätte entgehen können. Dagegen scheint das Mineral aus einem Gemenge von basischem arseniksau-rem Kupferoxyd mit Kalk-Kupferschaum zu bestehen. Gegen die Annahme einer che-mischen Verbindung beider Mineralien spricht der Umstand, dass bei der Digestion des Minerals mit Ammoniak *kohlensaurer* Kalk ungelöst bleibt. Bei einer chemischen Verbindung hätten sich die Bestandtheile nach den Verwandtschafts-Gesetzen ordnen müs-sen, wobei sich der kohlen-saure Kalk in arseniksau-rem Kalk um-gebildet haben würde; bei jener Digestion hätte also arseniksau-rer Kalk ungelöst bleiben müssen.

Es bleibt übrigens wünschenswerth, dass der Kupferschaum der bekannteren Fundorte einer neuen Bearbeitung unterworfen werde, um seine Beziehungen zum Aurichalcit und zu den arseni-kalischen Kupfererzen besser kennen zu lernen, als diess bisher der Fall ist.

Wir kennen also folgende natürlichen Verbindungen des Kupferoxyds mit der Arseniksäure:



Von allen diesen arsenikalischen Kupfererzen findet sich in Russland nur das Holzkupfererz, oder der Faser-Olivenit, und auch

dieser nur sehr sparsam, als einzelne Krystallfasern auf Ziegelerz und kupferhaltigem Letten in den Turginski'schen Gruben bei Bogoslawsk.

19) *Ueber das Vorkommen von gediegenem Zinn in den Ural'schen Goldseiffen.*

Schon vor längerer Zeit erhielt ich von Hrn. v. Fischer ein Metallkorn zur Untersuchung, welches derselbe von dem Hrn. Major v. Wangenheim unter der Bezeichnung eines eigenthümlichen Metalles vom Ural erhalten hatte. Dieses Metallkorn bestand aus einem weissen ductilen Metalle, dem einige kleine Goldkörnchen anhängen. Bei näherer Untersuchung fand es sich, dass das weisse Metall aus Zinn mit einer geringen Menge Blei bestand. Da ich nichts Näheres über das Vorkommen jenes Metalles erfahren konnte, so hielt ich es für ein Kunstproduct und glaubte, dass jene Goldkörnchen künstlich mit Schnellloth zusammengelöthet worden wären. Kürzlich erhielt ich aber von Hrn. v. Wagner aus Slatoust eine Probe der dem dortigen Waschgolde beigemengten fremden Metalle. Dieselben bestanden grösstentheils aus Osmium-Iridium. Doch fielen mir einige Körnchen dadurch auf, dass sie grau angelaufen waren. Bei näherer Prüfung ergab sich, dass diese Metallkörner dieselbe Beschaffenheit hatten wie das obige. Sie bestanden nämlich grösstentheils aus Zinn, mit einer geringen Beimischung von Blei. Das Gold der Seiffenwerke der Umgegend von Miask wird also von geringen Mengen *gediegenen* Zinns begleitet.

XXXVII.

Einige Notizen über rothes und blaues Glas.

Vom

Prof. Dr. *Schubarth*.

(Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbweisses in Preussen. 1844. 3. Lieferung.)

I. Dass die Alten die Kunst verstanden, Glas durch Kupferoxydul roth zu färben, ist bekannt. Plinius in seiner *Hist. natural.* 36. Buch, Cap. 66 u. f. erzählt vom Glase Folgendes: