gallertartiger, in Wasser unlöslicher Körper ab, der noch etwas Oxyliczarsäure eingemengt enthält. Eine Analyse von dieser Substanz gab folgendes Resultat :

0,098 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,222 Grm. Kohlensäure und 0,043 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	60,78
Wasserstoff	4,87.

Wenn man die ursprüngliche Lösung der Oxyliczarsäure zu weit verdunsten läßt, so sind die Krystalle dieser Säure von der eben angeführten Substanz sehr verunreinigt, eine Thatsache, welche mit dazu beitragen würde, um die Differenzen zwischen meinen und Schiel's Analysen zu erklären.

Es haben noch verschiedene Chemiker den Krapp zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht, deren Erörterung jedoch ohne Interesse seyn würde.

Soeben erhalte ich eine Arbeit über die Krappwurzel von Dr. Schunck, welche theilweise andere Resultate gegeben hat, als meine Beobachtungen. Später werde ich Gelegenheit haben, über diese Differenzen einige Worte zu bemerken.

Ueber den Ursprung und die Zusammensetzung des Condurrit's ;

von Dr. med. *J. Blyth.*

(Gelesen vor der Chemical Society).

In dem Philosophical Magazin, Jahrgang 1827, beschreibt Phillips ein in dem Condurrow Bergwerk, in der Nähe von Camborne in Cornwall, aufgefundenes Mineral, dem er den Namen Condurrit gab. „Es wurde in einer Masse von einigen

hundert Pfunden gefunden, 65 Faden unter der Oberfläche des Bergwerks, allein in dem Gang oder fast unvermischt mit anderen Erzen; neben ihm lag eine Masse von gediegenem Kupfer und viel gelbes Kupfererz fand sich in dem Gange ostwärts davon; etwa 8 Faden über demselben fand sich eine geringe Menge eines grauen Kupfererzes.“ Im Allgemeinen war das Mineral bräunlich schwarz gefärbt, zuweilen zeigte es einen blauen Schein. Es beschmutzte die Finger, war zerbrechlich und liefs sich mit dem Messer schneiden, wodurch ein polirter metallähnlicher Schnitt von fast bleigrauer Farbe entstand. Faraday analysirte das Mineral und fand darin in 100 Theilen :

HO	8,987	} Legirt.
AsO ₃	25,944	
Cu	60,498	
S	3,064	
As	1,507	
Spur von Eisen.		

Die auffallende Zusammensetzung dieses Minerals, das nach der Ansicht von Faraday nur ein mechanisches Gemenge wäre, veranlafste mich, die Analyse zu wiederholen. Es standen mir hierbei einige sehr schöne Stücke des Minerals zu Gebote, welche ich der Güte der Hrn. Warrington und Tennant verdanke. Ich habe die Untersuchung schon vor sehr langer Zeit begonnen, wurde aber durch meine Verhältnisse genöthigt, sie liegen zu lassen. In der Zwischenzeit erschienen die Analysen von Kobbell und Rammelsberg, die wesentlich von meinen Resultaten abwichen und ich setzte daher die Untersuchung, sobald es mir möglich war, wieder fort.

Eine sorgfältige Prüfung überzeugte mich bald von der Richtigkeit der Ansicht Faraday's, dafs das Mineral nur ein Gemenge sey. Die von mir analysirten Stücke besafsen eine bräunlich-schwarze Farbe, mit einem blauen Schein auf der Oberfläche, waren sehr zerbrechlich und beschmutzten leicht

die Finger. Durch Schneiden mit einem Messer oder durch Reiben mit einem harten Körper nahm die Oberfläche eine gewisse Politur an. Einige Stücke waren mit fremden Substanzen vermischt, welche in der Masse vertheilt waren. Die reineren Stücke bestanden aus Klümpchen von bläulichem Schein auf der Oberfläche und von gleichförmig bräunlich schwarzer Farbe im Innern; zuweilen fand sich auf der Oberfläche eine dünne Schichte einer gelblich aussehenden Substanz, die in sehr geringer Menge mehr gleichförmig vertheilt zwischen den einzelnen Klümpchen sich zeigte und eine Art von Kitt bildete. Löste man die kleineren Klümpchen in Salpetersäure auf und filtrirte, so färbte sich das Filter häufig mit dieser Substanz. Das innere der gröfseren Massen war vollkommen frei von derselben. Das specifische Gewicht des Minerals wechselte bei verschiedenen Proben von 4,29—4,20.

Auf der Kohle vor dem Löthrohr behandelt, zeigten sich reichliche Dämpfe von arseniger Säure und es blieb eine kupferfarbene metallische Kugel. Dieselben Erscheinungen zeigten sich beim Erhitzen in einer Röhre in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Wasser zog arsenige Säure aus. Nach dem Sieden mit Kalilauge und Neutralisiren mit Salpetersäure entstand mit salpetersaurem Silberoxyd ein brauner Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd und der Rückstand enthielt Kupferoxydul. Kochte man das Mineral mit kohlensaurem Natron, filtrirte und neutralisirte mit Salpetersäure, so liefs sich nun arsenigsaures Silberoxyd fällen. Durch Behandlung des gepulverten Minerals mit starker Salzsäure in der Kälte und schneller Filtration entstand mit Ferrocyankalium ein weifslicher Niederschlag mit einem starken Stich in Rosenroth, der schnell dunkler und endlich ganz braun wurde. Wenn man die Lösung indessen kurze Zeit an der Luft stehen liefs, so zeigte sich keine Wirkung auf Zusatz von Wasser, Ferrocyankalium gab einen braunen Niederschlag. Durch Anwendung von kochender Salzsäure erhielt man die-

selben Reactionen auf Kupferoxydul, der Niederschlag mit Ferrocyankalium war in diesem Falle reiner weifs, als bei der Lösung in kalter Salzsäure. Die Zusammensetzung des unlöslichen Rückstandes wechselt je nach der Dauer des Kochens mit Salzsäure. Wenn das Kochen nicht lange fortgesetzt wird, so besteht der Rückstand aus Schwefel, Kupfer, Eisen und metallischem Arsenik. Nach längerer Dauer verschwindet sämmtliches Kupfer, Eisen und Schwefel und es bleibt nur metallisches Arsenik, das später gleichfalls aufgelöst wird. Die quantitative Prüfung zeigte daher die Gegenwart eines oxydirten und eines nicht oxydirten Theils, ersterer hauptsächlich aus arseniger Säure und Kupferoxydul bestehend, mit einer geringen Beimengung von Kupferoxyd, letzter aus Schwefelkupfer und — Eisen nebst Arsenik — Kupfer bestehend. Nach den Analysen von Faraday betrachtete Kobell die Hauptmasse des Minerals als arsenigsaures Kupferoxyd, von der Formel: $6 \text{ CuO}, \text{ AsO}_3 + 4 \text{ HO}$. Es ist hierbei auf den unoxydirten Theil keine Rücksicht genommen. Obgleich viele Mineralien bekannt sind, welche unter ihren Bestandtheilen Arsensäure enthalten, so kennt man doch bis jetzt noch keines mit Bestimmtheit, worin arsenige Säure vorhanden ist. Die in dem Harz, in Begleitung von Silbererzen, Arsenik und Blei gefundene arsenige Säure ist wahrscheinlich nur ein Product der Zersetzung. Der einzige in mineralogischen Werken angeführte Fall eines arsenigsauren Salzes ist eine Art von Kobaltblüthe, die beim Erhitzen in einer Röhre ein Sublimat von arseniger Säure gab, und welche man als arsenigsaures Kobaltoxydul betrachtete. Spätere Untersuchungen (Pogg. Ann. LX. S. 262) von Kersten haben indessen gezeigt, dafs dasselbe nicht eine chemische Verbindung, sondern ein blofses Gemenge von Kobaltblüthe (arsensaures Kobaltoxydul) und arseniger Säure ist, da letztere Substanz sich leicht durch Wasser ausziehen liefs. Die qualitative Prüfung zeigte, dafs diefs gleich-

falls bei dem Condurrit der Fall war. Die auf diese Art ausgezogene Menge von arseniger Säure betrug :

I.	II.	III.
13,00	12,47	13,69 pC.

Die Ansicht Thomson's scheint wahrscheinlicher zu seyn, als die von Kobell angegebene. Nach ersterem Chemiker stammt Condurrit von einer Substanz ab, welche ursprünglich auf ein Atom Schwefelkupfer drei Atome Arsenkupfer enthielt. Der durch die verschiedenen Analysen gefundene mittlere Gehalt an Schwefelkupfer scheint diese Ansicht zu unterstützen. In diesem Falle müßte indessen Schwefeleisen gleichfalls als ein Bestandtheil angesehen werden, da der Gehalt daran ebenso constant als der des Schwefelkupfers ist. Wenn wir indessen diese reichlich vorkommenden Schwefelmetalle als bloße Beimengungen ansehen, so kann man die ursprüngliche Form des Condurrit's für ein Arsenkupfer ansehen, das durch theilweise Oxydation des letzteren in die nun vorkommende Form überging. Es ist kaum möglich, die Zusammensetzung der ursprünglichen Arsenikverbindung durch die Analyse genau kennen zu lernen, weder durch die des oxydirten Theils, noch durch die des nicht oxydirten Theils für sich. Im ersteren Falle befinden sich die Bestandtheile nicht in chemischer Verbindung, und da der eine von ihnen eine gewisse Löslichkeit in kaltem Wasser besitzt, so wird die Zusammensetzung wechseln, je nachdem das Mineral mehr oder weniger der Wirkung dieses Lösungsmittels ausgesetzt war. Das Verhältniß zwischen Arsen und Kupfer, sowohl im oxydirten als im nicht oxydirten Zustand, kann daher selbst in den am wenigsten angegriffenen Theilen nur als eine Annäherung zu den wirklich vorhandenen Mengen des ursprünglichen Arsenikmetalls angesehen werden. Wegen der geringen Löslichkeit des Kupfers in kalter Salzsäure schien mir dieses Reagens das beste Mittel, die beiden Theile des Minerals von einander zu trennen. Es ist indessen sehr schwer,

die ganze Menge der arsenigen Säure in kalter Salzsäure zu lösen und die Anwendung von Wärme ist durchaus nicht zulässig. Die Menge des von kochender Salzsäure aufgelösten Kupfers hängt durchaus von der Dauer der Behandlung ab. Kocht man nämlich das durch Reduction aus Kupferoxyd mittelst Wasserstoff dargestellte, feinzertheilte Kupfer mit Salzsäure, so löst sich eine geringe Menge davon als Chlorür auf und es entsteht eine farblose Lösung, welche an der Luft gelblich grün wird. $\text{Cu}_2 \text{Cl} + \text{HCl} + \text{O} = 2 \text{CuCl} + \text{HO}$. Durch abermaliges Kochen dieses Chlorids mit metallischem Kupfer geht es wieder in Chlorür über. Dieselbe Reaction findet bei dem Arsenkupfer statt. Dreizehn Gran Kupfer, durch Reduction des Oxyds mittelst Wasserstoff dargestellt, wurden sorgfältig mit 5 Gran metallischen Arsens vermischt, das vollkommen frei von arseniger Säure war, und die Mischung in eine an beiden Enden etwas ausgezogene Röhre gebracht. Während ein Strom von Wasserstoffgas durch die Röhre geleitet wurde, schmolz man die Röhre an beiden Enden mittelst des Löthrohrs zu und vereinigte hierauf das Gemenge der Metalle durch Anwendung von Wärme. Das hierdurch erhaltene Arsenmetall liefs sich leicht pulverisiren und besafs eine stahlgraue Farbe. Beim Kochen der Verbindung mit Salzsäure löste sich eine geringe Menge davon ohne Färbung auf und erst beim Aussetzen der Flüssigkeit an die Luft wurde dieselbe gelblich grün. In der farblosen Lösung entstand durch Kali ein gelblich rother Niederschlag, durch Ferridcyankalium ein brauner, durch Ferrocyankalium ein weifser Niederschlag, der schnell durch rosenroth in braun überging. Die gelblich grüne Lösung gab nur die Reactionen von Kupferoxyd. Nach wiederholtem Kochen und Erkalten löste sich endlich das Arsenikmetall vollständig auf. Auf Zusatz von Kupferoxyd fand die Auflösung weit schneller statt. Kocht man Arsenkupfer im Ueberschufs mit einer Lösung von Kupferchlorid, so wird letzteres vollständig zu Oxydul reducirt. Durch Zusatz einer

neuen Menge von Kupferchloridlösung wird das Arsenikmetall beim Kochen vollständig aufgelöst. Dieselben Reactionen finden beim Kochen von Condurrit mit Kupferchlorid statt. Bei obigen Versuchen nimmt sowohl das Arsenik als das Kupfer Theil an der Reaction. Durch Kochen von reinem metallischen Arsenik mit Kupferchlorid habe ich eine farblose Lösung erhalten, welche nur die Reactionen des Kupferoxyduls gab. Ein Theil der Lösung wurde nach dem Kochen und Erkalten mit salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure versetzt, das Chlorsilber durch Filtration getrennt, worauf die Lösung bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak einen braunen Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd gab.

Rammelsberg fand, indem er den in kochender Salzsäure löslichen Theil von dem unlöslichen trennte, die Zusammensetzung des letzteren :

$\text{Cu}_2 \text{ S}$	10,85
Cu	4,16
As	13,89.

Kobell bemerkt, daß der von ihm bei gleicher Behandlung erhaltene Rückstand aus feinertheiltem Arsenik bestanden habe. — Die Zusammensetzung des Rückstandes hängt von der Dauer des Kochens ab. Bei den angeführten Versuchen mit künstlichem Arsenikkupfer zeigte es sich, daß das Kupfer sich weit schneller auflöste als das Arsenik. Eine Probe Condurrit, welche zur Bestimmung des unlöslichen Rückstandes mit Salzsäure gekocht worden war, wurde einige Tage auf dem Sandbade stehen gelassen. Beim Auflösen der geringen Menge des gebliebenen Rückstandes in Salpetersäure fand sich, daß derselbe nur aus Arsenik, ohne eine Spur von Kupfer bestand. Die relativen Mengen von Arsenik und Kupfer, welche Rammelsberg in dem ungelösten Theil fand, und woraus er die Formel des Arsenmetalls berechnet, das durch Oxydation den Condurrit lieferte, mußten durch das Kochen mit Salzsäure wesentlich von

dem ursprünglichen verschieden seyn. Ein gutes Mittel zur Trennung der beiden Theile des Minerals, ohne Anwendung von Salzsäure, ist das kohlensaure Ammoniak. 0,5065 Grm. feingepulverter Condurrit wurden 20 Minuten lang mit einer starken Lösung von kohlensaurem Ammoniak digerirt, hierauf auf ein gewogenes Filter geworfen und solange rasch mit kohlensaurem Ammoniak ausgewaschen, bis das Filtrat farblos war. Der unlösliche Rückstand wog 0,089 Grm. oder 17,57 pC. Das Verhältniß zwischen dem löslichen und dem unlöslichen Theil war, wie sich erwarten liefs, bei keiner andern Probe dasselbe. 0,272 Grm. auf gleiche Weise behandelt, hinterliefsen 0,033 Grm. Rückstand = 12,1 pC. und 0,4175 Grm. gaben 0,101 Grm. = 24,2 pC.

Die Analyse des mittelst kohlensauren Ammoniaks getrennten unlöslichen, sowie die des löslichen Theils von 0,5065 Grm. gaben :

	Löslicher Theil		Unlöslicher Theil (= 0,089)
Cu	0,225	Cu	0,058
As	0,080	As	0,014
		Fe	0,002
		S	0,014
			<hr/> 0,088.

Das Verhältniß zwischen Arsenik und Kupfer in 100 Theilen des löslichen und des unlöslichen Theils läßt sich nicht durch directe Berechnung finden, nachdem beide durch kohlensaures Ammoniak getrennt sind. Der lösliche Theil enthält außer Arsenik und Kupfer noch andere Bestandtheile und in dem unlöslichen sind stets Schwefeleisen und Schwefelkupfer vorhanden. Die relativen Mengen müssen daher nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile, als Arsenikkupfer berechnet werden. In dem löslichen Theil wurde gefunden 0,225 Kupfer auf 0,080 Arsenik, oder in 100 Theilen :

Kupfer	73,7
Arsenik	26,3.

In dem unlöslichen Theil ist dieses Verhältnifs, wenn man das Eisen als Schwefeleisen ($\text{Fe}_2 \text{S}_3$) und den übrigen Schwefel als Schwefelkupfer ($\text{Cu}_2 \text{S}$) in Rechnung bringt, wodurch 0,047 Kupfer als mit Schwefel verbunden in Abzug kommen,

Kupfer	0,011
Arsenik	0,047,

oder in 100 Theilen des Arsenikkupfers :

Kupfer	44
Arsenik	56.

Der Kupfer- und Arsenikgehalt des oxydirten und des nicht oxydirten Theils stehen daher nicht in gleichem Verhältnifs. Der nach der Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak bleibende Rückstand läßt sich folglich nicht als die wahre Zusammensetzung des ursprünglichen Arsenikmetalls besitzend, ansehen. Wäre dieses der Fall, so müßte Arsenik und Kupfer in gleichem Grade der Oxydation unterworfen seyn und die relativen Verhältnisse beider Elemente müßten in dem oxydirten und dem nicht oxydirten Theil dieselben seyn. Man wird daher wahrscheinlicher zu dem Ziele kommen und das Verhältnifs der in dem ursprünglichen Arsenikkupfer enthaltenen Bestandtheile ausfindig machen können, wenn man den ganzen Arsenik- und Kupfergehalt des Condurrit's bestimmt und von letzterem nur diejenige Kupfermenge in Abrechnung bringt, welche als Schwefelkupfer vorhanden ist. Bei dieser Art der Berechnung entsteht indessen eine Quelle des Irrthums, indem wahrscheinlich ein Theil der arsenigen Säure durch Einwirkung des Wassers weggenommen wurde, wodurch die Rechnung zu einem Arsenikmetall führen würde, das weniger Arsenik als das ursprüngliche enthielte. Die Oxydation des Schwefelkupfers kann keinen Irrthum veranlassen. Wenn die vorhandenen Schwefelmetalle, wie es wahrscheinlich der Fall ist, die gewöhnlich vorkommenden Verbindungen $\text{Cu}_2 \text{S} + \text{Fe}_2 \text{S}_3$ sind, so werden sich dieselben durch Oxydation in 2CuO SO_3 und 2FeO SO_3 umwandeln. Der ganze

Schwefelgehalt, sowohl der des oxydirten als des nicht oxydirten Theils wird auf einmal bestimmt. Die große Löslichkeit der schwefelsauren Salze von Kupfer und Eisen würde die schnelle Entfernung derselben, im Falle sie nur in kleiner Menge vorhanden sind, gestatten, bevor irgend ein bemerkenswerther Verlust an arseniger Säure durch das Wasser stattgefunden hätte. Durch Behandlung von 2 oder 3 Gramm aus dem Inneren eines Stückes Condurrit mit kaltem Wasser, habe ich nach schneller Filtration eine Flüssigkeit erhalten, welche auf Zusatz von Chlorbarium und Salzsäure nur eine äußerst schwache Trübung zeigte, so daß der Gehalt an Schwefelsäure nicht wägbare war. Zu den folgenden Analysen wurden die inneren Theile der härtesten und gleichförmigsten Stücke von Condurrit angewendet, welche ich besaß. Die erhaltenen Zahlen lassen sich indessen nur als Annäherung zu der Wahrheit betrachten.

I. 1,665 Grm. Condurrit gaben bei der Analyse durch Auflösung in Königswasser :

Kupfer	0,9605
Arsenik	0,3690
Eisen	0,0057
Schwefel	0,0370.

Eine Probe aus einem anderen Stück wurde durch Schmelzen mit Soda und Salpeter analysirt. Die Arsensäure wurde durch schweflige Säure reducirt, hierauf als Schwefelarsenik gefällt und gewogen und darin der Schwefelgehalt bestimmt. Es wurde erhalten aus :

II. 0,500 Grm. gaben 0,285 Grm. Kupfer und 0,1128 Grm. Arsenik.

III. 0,5065 Grm. gaben 0,283 Grm. Kupfer, 0,094 Grm. Arsenik, 0,002 Grm. Eisen und 0,014 Grm. Schwefel.

IV. Dieselbe Probe wie bei I. gab von 1,4235 Grm. 0,8335 Grm. Kupfer, 0,0043 Grm. Eisen.

V. 0,7235 Grm. gaben 0,4013 Grm. Kupfer, 0,0024 Grm. Eisen.

VI. Von derselben Probe gaben 0,745 Grm. 0,1294 Grm. Arsenik.

VII. 0,5785 Grm. gaben 0,344 Grm. Kupfer, 0,1117 Grm. Arsenik, 0,002 Grm. Eisen.

VIII. 0,480 Grm. gaben 0,292 Grm. Kupfer, 0,0954 Grm. Arsenik, 0,0007 Grm. Eisen.

Die 3 letzten Analysen wurden mit demselben sehr dichten Stück angestellt. Vier Schwefelbestimmungen, von den Proben 2, 5 und 7 genommen, gaben in Procenten : 2,22 — 2,47 — 2,31 — 2,70, im Mittel 2,42 pC. Schwefel. Der mittlere Eisen-gehalt derselben Proben wurde in 5 Analysen = 0,37 pC. gefunden. Die vorhergehenden Analysen geben in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Cu	57,65	57,00	55,87	58,55	55,47	„	59,44	60,83	60,53
As	22,22	22,56	18,56	„	„	17,37	19,30	19,88	19,35
Fe	0,34	„	0,41	0,31	0,33	„	0,40	0,15	0,21
S	2,22	„	2,75	„	„	„	„	„	„

Faraday's Analyse gibt, wenn man die verschiedenen Elemente für sich berechnet, in 100 Theilen :

Kupfer	60,50
Arsenik	21,16
Schwefel	3,06.

In den vorstehenden Analysen waren mit demselben Stücke angestellt Nro. I und IV; mit einem zweiten Nro. II; mit einem dritten Nro. III; mit einem vierten Nro. V und VI; mit einem fünften Nro. VII, VIII und IX. Zieht man von dem ganzen Kupfergehalt denjenigen ab, der in der Verbindung $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ enthalten ist, so bleiben für Arsenik und Kupfer folgende Verhältnisse:

	I.	II.	III.	IV.	Vu.VI.	VII.	VIII.	IX.
Cu	50,05	48,69	46,38	50,80	47,04	51,21	51,77	51,67
As	22,22	22,56	18,56	22,22	17,37	19,30	19,88	19,35

oder in 100 Theilen berechnet :

	I.	II.	III.	IV.	Vu.VI.	VII.	VIII.	IX.
Cu	69,25	68,33	71,42	69,57	73,03	72,62	72,25	72,75
As	30,74	31,66	28,58	30,43	26,96	27,37	27,74	27,24

Das Mittel dieser Analysen beträgt :

Kupfer 71,15

Arsenik 28,84.

Faraday's Analyse giebt, auf gleiche Weise berechnet :

Kupfer 70,11

Arsenik 29,88.

Diese Zahlen entsprechen einem Arsenikkupfer, das auf 6 Aeq. Kupfer ein Aeq. Arsenik enthält ($\text{Cu}_6 \text{As}$), oder in 100 Theilen :

Kupfer 71,69

Arsenik 28,30.

Dieses Arsenikkupfer besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie ein in Chili gefundenes, von Domeyko (*Annales des Mines* 4me sér. III. 9) analysirtes Mineral, das in beträchtlicher Tiefe in einem Bergwerk von gediegenem Silber und Kupferoxyd gefunden wurde. Es fand sich in Adern von etwa 3 Linien Dicke. „Es ist amorph, dicht, körnig, von metallischem Glanz; die Farbe des frischen Bruches gleicht dem des natürlichen Arsenikeisens, ist aber glänzender als dieses und besitzt einen gelblichen Schein, der bei längerem Luftzutritt immer brauner wird. Der Bruch ist unregelmäßig, zuweilen unvollkommen muschlig. Beim Schneiden mit einem Messer nimmt es eine Politur wie Silber an. Es wird begleitet von arsensaurem Kupferoxydul. Niemals findet sich Kupferoxyd bei diesen Arsenikmetallen *). Die reineren Stücke fand Domeyko bestehend aus :

*) Arsenikkupfer, sowohl rein als mit Kupferkies gemischt, findet sich „dans une seconde chaîne de filons cuivreux beaucoup rapprochés du centre de Cordilleres. Leur gisement est déjà dans le même terrain secondaire stratifié auquel se rapportent les mines d'argent; les roches sont presque toujours des porphyres stratifiés alternant avec des brèches et schistes porphyroïdes.“ Loc. cit.

Kupfer	71,65
Arsenik	28,36.

Ein anderes Stück aus dem Bergwerk San Antonio, in dem District Copiapo in Chili, war mit denselben Schwefelmetallen vermischt, welche sich auch im Condurrit finden und enthielt :

Kupfer	61,93
Arsenik	20,39
Eisen	0,46
Schwefel	3,39
Muttergestein	12,39.

Zugleich mit diesen Erzen wurde gediegen Kupfer gefunden, das zuweilen 4 bis 5 pC. Arsenik enthielt. Die ersten Entdecker des Condurrits fanden in Berührung damit etwa wallnufs-große Stücke eines Minerals, das in manchen Punkten dem Arsenikkupfer von Domeyko gleicht. Es war „eine zinn-weiße metallische Substanz, die zwar hart ist, aber sich schneiden läßt und unter dem Hammer dehnbar. Es ist mit Condurrit überzogen und begleitet von gediegen Kupfer, das selbst an manchen Stellen damit vermenget ist. An der Luft wird ein frischer Schnitt gelb.“ Faraday fand, daß diese Substanz beim Erhitzen in einer grünen Glasröhre arsenige Säure ausgab. „Ihre Menge war jedoch gering und der zurückbleibende Theil des Minerals schmolz bei Rothglühhitze zu einer Substanz, die erkaltet zerreiblich und grau war und aus Arsenik, Kupfer und einer geringen Menge von Schwefel, nebst einer Spur Eisen bestand.“ Vielleicht wird eine sorgfältige Aufmerksamkeit in den Condurrowbergwerken sich durch Entdeckung eines Arsenikkupfers belohnen, das die im Vorhergehenden angegebene Zusammensetzung besitzt.

Anhang.

Außer Kupfer, Arsenik, Eisen und Schwefel enthält der Condurrit eine beträchtliche Menge von Wasser, das erst bei 100° C. entfernt werden kann, und eine stickstoffhaltige organische Substanz, die mit allen Theilen des Minerals innig ver-

menget ist. Die Menge des in dem Mineral vorhandenen Sauerstoffs ist, sonderbar genug, gerade hinreichend, um sämtliches Arsenik, die organische Substanz und einen Theil des Schwefels zu oxydiren.

Der Wassergehalt wurde in einer Liebig'schen Trockenröhre bei 100° C. mit einer feingeriebenen Portion des Minerals bestimmt. Damit keine arsenige Säure von dem Wasserdampf fortgeführt würde, wurde sowohl der horizontale als der vertikale Theil der weiteren Glasröhre lose mit Baumwolle gefüllt und zur Controle mit einem Chlorcalciumrohr verbunden. Die mittelst eines Aspirators durchgesaugte Luft wurde durch Schwefelsäure und ein langes Chlorcalciumrohr vollständig getrocknet.

- I. 2,06 Grm. verloren beim Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raum 0,011 Grm. = 0,53 pC. hygroskopisches Wasser.
- II. 1,0845 Grm. frisches Mineral verloren in der Trockenröhre bei 100° 0,027 Grm. (übereinstimmend mit der Gewichtsvermehrung der Chlorcalciumröhre) = 2,49 pC. Wasser.
- III. 0,7315 Grm. verloren 0,017 = 2,33 pC. Wasser.

Diese Menge erscheint, weit geringer als der von Faraday gefundene Wassergehalt, 8,99 pC. Ein Theil dieses letzteren stammt indessen von der organischen Substanz, wie die folgenden Analysen zeigen. Es wurde eine Portion des feinzerriebenen Minerals in eine an beiden Enden verengte Verbrennungsröhre gebracht und trockne Kohlensäure durchgeleitet. Mit der Röhre stand ferner eine andere 10 Zoll lange, mit wohlgetrocknetem Asbest gefüllte Röhre in Verbindung, woran endlich eine Chlorcalciumröhre und ein Aspirator angebracht war. Nachdem die atmosphärische Luft durch Kohlensäure ausgetrieben war, wurde die Verbrennungsröhre möglichst stark über der Berzelius'schen Lampe erhitzt. Nach Beendigung der Verbrennung wurde das Wasser aus der Röhre mit Asbest durch einen Strom trockener und warmer Kohlensäure in die Chlorcalciumröhre überge-

trieben. Durch Wägen der Asbeströhre und der Chlorcalciumröhre vor und nach dem Versuch ergab sich die Menge des Wassers und der arsenigen Säure.

I. 0,5785 gaben 0,046 Wasser und 0,1475 Arsenik *). Der Rückstand in der Verbrennungsröhre wog 0,347; durch Auflösen desselben in rauchender Salpetersäure wurde bei der Analyse gefunden :

Kupferoxyd . . . 0,432 oder Kupfer . 0,344
Eisenoxyd . . . 0,003 „ Eisen . 0,002
schwefelsaurer Baryt 0,023 „ Schwefel 0,003.

II. 0,480 gaben 0,045 Wasser, 0,126 arsenige Säure. Der Rückstand enthielt nur eine Spur Schwefel und bestand aus 0,292 Kupfer und 0,0007 Eisen.

III. 0,489 gaben 0,039 Wasser und 0,125 arsenige Säure; Rückstand 0,298 enthielt Kupfer 0,296, Eisen 0,001; Spur von Schwefel.

Diese Analysen geben in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kupfer	59,44	60,83	60,53
Arsenik	19,30	19,88	19,35
Eisen	0,39	0,14	0,21
Wasser, entfernt bei 100° . . .	2,41	2,41	2,41
Wasser, aus organischer Substanz	5,54	6,96	5,66.

Die vollständige Reduction des Kupferoxyduls zu metallischem Kupfer rührt theilweise von dem Arsenik und Schwefel, theils von der organischen Substanz her. Durch Erhitzen von metallischem Arsenik oder Arsenikkupfer mit Kupferoxyd wird letzteres erst zu Kupferoxydul und zuletzt zu metallischem Kupfer reducirt, während arsenige Säure gebildet wird.

Zur Bestimmung der organischen Substanz wurde das Mineral mit chromsaurem Bleioxyd und Kupferspähen verbrannt, und ich erhielt : I. 2,046 Grm. gaben 0,121 Grm. Kohlensäure

*) Die arsenige Säure wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und als Schwefelarsen bestimmt, wodurch genau die Menge gefunden wurde, die der Gewichtszunahme der Asbeströhre entsprach.

und 0,132 Grm. Wasser; II. 2,13 gaben 0,127 Grm. Kohlensäure und 0,136 Grm. Wasser; III. 2,881 Grm. gaben 0,026 Grm. Platinsalmiak = 0,057 pC. Stickstoff.

Wenn man den bei 100° entfernbaren Wassergehalt (2,41 pC.) in Abrechnung bringt, so enthält der Condurrit nach vorstehenden Analysen in 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	1,61	1,63	„
Wasserstoff	0,45	0,44	„
Stickstoff	„	„	0,057.

Nach dem Mittel der Analysen besteht demnach der Condurrit in 100 Theilen aus :

Kupfer	60,21
Arsenik	19,51
Eisen	0,25
Schwefel	2,33
Wasser	2,41
Kohlenstoff	1,62
Wasserstoff	0,44
Stickstoff	0,06
Sauerstoff	13,17
	<hr/> 100,00.

Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Kohlen- säure; von H. Vohl. (Fortsetzung).

Bestimmung der Kohlensäure dem Volumen nach.

Sehr oft kommt es vor, dafs man in einer Verbindung nur sehr geringe Mengen von Kohlensäure hat. Die Bestimmung ist alsdann dem Gewichte nach direct unmöglich; man ist daher genöthigt, dieselbe dem Volumen nach quantitativ zu ermitteln, woraus man dann das Gewicht zu bestimmen im Stande ist.

Das frühere Verfahren, das darin bestand, dafs man die Asche oder überhaupt den Körper, der zu untersuchen war,