Mit diesem untersuche ich nun die ternären und auch binären Mischungen in der Nähe der chemischen Legirungen mit größt möglicher Genauigkeit, indem ich die Zusammensetzung von Procent zu Procent abändere.

Zum Schluß muß ich noch bemerken, daß das angewandte Thermometer nicht calibriert war, und keinen richtigen Nullpunkt besaß. Da aber dieses nur die Werthe der Erstarrungstemperatur der Metalle und der chemischen Legirungen fehlerhaft macht, ohne auf das Allgemeine der in diesem Aufsätze angeführten Resultate von Einfluß zu seyn, so habe ich die Resultate gerade so in der Tabelle aufgeführt, wie sie am Thermometer beobachtet worden sind, und nichts an ihnen corrigirt. Es kam mir nur darauf an, zu ermitteln, ob das Thermometer wirklich auf demselben Punkt stehen geblieben sey oder nicht, und überdies halte ich eine Correction nur erst dann für nöthig, wann die Temperaturen mit der erforderlichen Genauigkeit bestimmt worden sind.

IX. *Zerlegung des Olivenits, des Kupferschaums und des Kieselmalachits; von F. v. Kobell.*

1. Olivenit.

Das Exemplar von Olivenit, welches ich analysirte, besteht in einer krystallinischen Masse, deren Oberfläche mit kleinen Krystallen bedeckt ist, welche aber da, wo sie mehr mit dem Quarz, der damit vorkommt, verwachsen ist, allmählig vom Fasrigen ins Dichte übergeht.

Vor dem Löthrobre zeigt dieser Olivenit, so wie mehrere andre Varietäten, welche ich geprüft habe, ein ganz eigenthümliches Verhalten, wenn man kleine Stücke in einer Pincette in die Flamme bringt. Er schmilzt leicht,

färbt die Flamme bläulich, und krystallisirt beim Abkühlen eben so schön, wie das phosphorsaure Bleioxyd. Man erhält aber keine Perle mit großen Facetten, wie bei letzterem, sondern eine strahlige Masse, deren Oberfläche mit prismatischen Krystallen netzförmig bedeckt ist. Die Masse hat eine bräunliche oder schwarze Farbe, und die Flächen besitzen starken Glanz, der dem diamantartigen Metallglanz nahe kommt. Da weder das phosphorsaure Kupferoxyd, noch eine andere Species des arseniksauren ein ähnliches Verhalten zeigt, so ist dieses für den Olivenit sehr charakteristisch.

Ich habe mehrere Versuche angestellt, um auszumitteln, ob dieses Mineral neben der Arseniksäure auch arsenichte Säure enthalte; ich konnte aber von der letztern keine Spur auffinden. Gleichwohl zeigte sich im Anfange meiner Untersuchung eine Erscheinung, welche die Gegenwart dieser Säure vermuthen liefs. Ich löste nämlich etwas Olivenit in Salpetersäure auf und fällte die Arseniksäure mit essigsauerm Bleioxyd. Der Präcipitat zeigte vor dem Löthrohre neben der Arseniksäure auch die Gegenwart von Phosphorsäure. Ich wollte nun diese beiden Säuren im möglichst freien Zustande darstellen, um noch einige Versuche damit zu machen. Ich löste deshalb den Präcipitat in verdünnter Salpetersäure auf, fällte das Bleioxyd durch Schwefelsäure, und dampfte die Flüssigkeit langsam ab. Dabei wurde ich durch das Erscheinen von mehreren glänzenden Oktaëdern überrascht, welche sich in Gruppen auf dem Boden der Schaaale gebildet hatten. Diese Krystalle hielt ich anfangs für arsenichte Säure, und da ihre geringe Menge nur wenige Versuche zuliefs, welche ich auf nassem Wege anstellte, ohne bestimmte Resultate zu erhalten, so suchte ich durch die nämliche Behandlung mir neue zu verschaffen. Bei zwei deshalb angestellten Versuchen konnte ich sie aber nicht mehr erhalten. Ich überzeugte mich endlich, dafs

diese Krystalle nichts anderes, als salpetersaures Bleioxyd gewesen seyn konnten. Das arseniksaure Bleioxyd erfordert nämlich zur Auflösung eine Menge von Salpetersäure, welche hinreicht, die vollkommene Ausfällung des Bleioxyds durch Schwefelsäure zu verhindern, wenn von letzterem nicht ein Ueberschufs zugesetzt wird. Beim Abdampfen konnte etwas salpetersaures Bleioxyd herauskrystallisirt seyn, und diese Krystalle erhielten sich, was vorzüglich dem Umstande zuzuschreiben ist, dafs ihre Gruppen in der etwas weiten Schaaale über die sich concentrirende Arseniksäure hervorragten. Da zugleich Schwefelsäure vorhanden war, so hat zwar die ganze Vorstellung dieses Processes anfangs wenig Wahrscheinliches, doch verhält es sich wirklich nicht anders.

Wenn man nämlich schwefelsaures Bleioxyd in Salpetersäure auflöst, und die Auflösung langsam verdunsten läfst, so erhält man Krystalle von schwefelsaurem Bleioxyd und Krystalle von salpetersaurem Bleioxyd. Sie bilden sich schon, wenn die Auflösung ungefähr zur Hälfte abgedampft ist. Bei meinen Versuchen bedeckten erstere als feine kurze Nadeln den Boden des Gefäßes, letztere waren in sehr niedlichen, ziemlich grofsen Octaëdern einzeln darüber angeschossen. Ich habe diese Krystalle des schwefelsauren Bleioxyds nicht weiter untersucht, vielleicht haben sie eine andere Zusammensetzung, als der gewöhnliche Präcipitat dieser Verbindung. Die Krystalle von salpetersauren Bleioxyd 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. Dafs ich bei den übrigen zwei Versuchen, wo das arseniksaure Bleioxyd vom Olivenit zersetzt wurde, diese Krystalle nicht erhielt, hat seinen Grund darin, dafs bei der Auflösung weniger Salpetersäure und bei der Fällung des Bleioxyds daher die mehr entsprechende Quantität Schwefelsäure angewendet

wurde, denn ich vermied unnöthigen Ueberschuß von diesen Säuren, um die arsenichte Säure, welche ich darzustellen hoffte, nicht zu oxydiren.

Zur quantitativen Analyse wurde das Mineral in Salpetersäure aufgelöst, Kupferoxyd und Arseniksäure durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelmetalle gefällt, die Flüssigkeit hinlänglich erwärmt, um den Präcipitat vollkommen auszuschcheiden, und dieser mit Wasser wohl ausgesüßt. Das Waschwasser wurde durch Abdampfen auf ein kleines Volumen gebracht und die Phosphorsäure durch Kalkwasser gefällt. Der Präcipitat wurde gewogen, dann in Salzsäure aufgelöst, durch Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol der Kalk als Gyps abgeschieden, daraus berechnet, und durch Abziehen seines Gewichtes von dem Gewicht des Phosphats die Phosphorsäure bestimmt.

Der Präcipitat von Schwefelkupfer und Schwefelarsenik wurde mit Kalilauge digerirt und so das Schwefelarsenik vom Schwefelkupfer getrennt. Letzteres wurde dann mit Königswasser oxydirt und aus der Auflösung das Kupferoxyd kochend durch kaustisches Kali gefällt. Der Wassergehalt wurde durch Glühen gefunden. Die Menge der Arseniksäure ergab sich durch Abzug der übrigen Mischungstheile.

Auf diese Weise wurde folgendes Resultat erhalten:

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

Nimmt man das Wasser als zufällig an, so gilt dafür die Formel

oder auch $\text{Cu}^4 \ddot{\text{P}} + 6 \text{Cu}^4 \ddot{\text{A}}^{\text{s}}$

Ist aber das Wasser wesentlich, so kann man folgende Formel schreiben:

2. Kupferschaum.

Die analysirte Varietät ist von Falkenstein in Tyrol, sie besitzt eine ausgezeichnete strahlig blättrige Struktur, und kommt mit Malachit und schwefelsaurem Baryt vor. Die qualitative Analyse zeigte einen Gehalt von arseniksaurem Kupferoxyd, kohlensaurem Kalk und Wasser, ohne eine merkliche Spur von Phosphorsäure.

Zur quantitativen Analyse wurde das Pulver des geglähten Minerals angewendet. Es wurde in einem Cylinderglase mit einem Gemeng von Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniak digerirt, und so das arseniksaurer Kupferoxyd aufgelöst. Nach zweimaligem Abgießen der Flüssigkeit wurde das zugesetzte Ammoniak nicht mehr gefärbt, und der Rückstand hatte eine gelblich weiße Farbe angenommen. Er wurde gewogen und bestand in kohlensaurem Kalk. In die ammoniakalische Auflösung wurde ein hinreichender Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, und die Flüssigkeit, welche den Schwefelarsenik aufgelöst enthielt, nach einiger Zeit von dem Präcipitat des Schwefelkupfers abgegossen. Dieses wurde ausgesüßt, mit Königswasser oxydirt und aus der Auflösung das Kupferoxyd kochend durch kaustisches Kali gefällt.

Das Resultat der Analyse war:

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

Ist der kohlensaurer Kalk zufällig, so gilt die Formel:

Im Falle er aber wesentlich zur Mischung gehört, kann diese durch folgende Formel bezeichnet werden:

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

3. Kieselmalachit.

Die verschiedenen Angaben über die Mischung des Kieselmalachits bestimmten mich, eine Varietät zu analysiren, welche in Begleitung von Rothkupfererz und Malachit zu Bogoslofsk in Sibirien vorkommt.

Das Mineral wird leicht von Säuren zersetzt, ohne zu gelatiniren. Die Analyse gab:

Kieselerde	36,54	18,993
Kupferoxyd	40,00	8,070
Wasser	20,20	17,966
Eisenoxyd	1,00	
Quarz	2,10	
	<u>99,84</u>	

Diese Mischung ist also $\text{Cu}^{\text{Si}} + 6\text{H}$, gemengt mit etwas Kieselerde, vielleicht Opal. Sie kommt überein mit dem von Bowen analysirten Kieselkupferhydrat von Sommerville in Neu-Jersey. Bei einer Berechnung der ältern Analysen dieses Minerals fand ich, daß, wenn man die angegebene Kohlensäure, als von eingemengtem Malachit herrührend, betrachtet, und diesen abzieht, jene Mischungen der hier angegebenen wenigstens theilweise nahe kommen.