VII. *Ueber das Mangankupfererz von Friedrichsrode, Zusatz zu der vorhergehenden Abhandlung; von C. Rammelsberg.*

Von Hrn. Bergmeister Credner in Gotha erhielt ich schon vor längerer Zeit das von ihm in dem vorstehenden Aufsatze beschriebene und untersuchte Mineral, welches nach seinen äußeren Eigenschaften und seiner Zusammensetzung ein neues und eigenthümliches, und wegen seiner Beziehungen zu den übrigen Manganerzen, besonders dem Psilomelan, von nicht geringem Interesse ist.

Der Beschreibung füge ich nichts weiter hinzu, als dafs ich das spec. Gewicht in zwei Versuchen = 4,959 und 4,977 gefunden habe.

Vor dem Löthrohr schmelzen nur sehr dünne Blättchen in starker Hitze an den Kanten. Mit Borax erhält man ein dunkel violettes, mit Phosphorsalz ein grünes Glas, welches beim Abkühlen blau, und in der inneren Flamme kupferroth wird.

Von Chlorwasserstoffsäure wird es unter Chlorentwicklung zu einer grünen Flüssigkeit aufgelöst.

Beim Erhitzen blieb das Gewicht entweder unverändert, oder es fand anfangs ein geringer Verlust (1,04 Proc.) und später eine noch geringere Gewichtszunahme (von 0,59 Proc.) statt.

Glüht man das Pulver in Wasserstoffgas, so erfolgt eine Reduction, es wird hellbraun, enthält metallisches Kupfer, und verliert 13,50 bis 13,58 Proc. am Gewicht ¹⁾. Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, entwickelt es nun kein Chlor mehr, enthält also das Mangan als Oxydul; ein Theil löst sich auf, und diese Auflösung enthält sämtliches Mangan, und, einem Versuch zufolge, etwa $\frac{1}{3}$ des Kupfers, nebst dem gröfsten Theil des Baryts. Das Ungelöste besteht fast nur aus reducirtem Kupfer.

1) No. 3 und 5 der nachfolgenden Analysen.

In der ersten Analyse wurde der Sauerstoff durch Einleiten des beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure frei gewordenen Chlors in eine mit schwefliger Säure gesättigte Barytauflösung aus dem entstandenen schwefelsauren Baryt berechnet.

	1.	2.	3.	4.	5.
Baryterde	2,01	3,08	2,71	1,04	1,48
Kupferoxyd	23,73	32,35	34,65	40,02	40,65
Manganoxydul	64,24	56,29	54,72	51,69	52,55
Sauerstoff	8,83	8,58	6,51	nicht best.	5,78
	<u>98,81</u>	Ca 0,76	<u>98,59</u>		<u>100,46.</u>
		99,06.			

Diese Resultate stimmen nicht überein, wohl aber 2 und 3, so wie 4 und 5, mit denen auch Credner's Analyse harmonirt, welche 42,13 Cu gegen 51,06 Mn gegeben hat. Bei allen diesen war das Material möglichst rein ausgesucht.

Spuren von Vanadin habe ich gleichfalls immer gefunden, auch etwas Kalk, der indessen nur in 2 bestimmt wurde.

Es fragt sich nun zunächst, welche Oxydationsstufe des Mangans ist vorhanden?

Die in 2, 3 und 5 angegebenen Sauerstoffmengen sind diejenigen, welche durch Glühen des Minerals in Wasserstoffgas, nach Abzug der für das Kupferoxyd erforderlichen, sich ergeben. Nun ist der Sauerstoffgehalt des Manganoxyduls

in 1.	=14,41	$\frac{1}{2}$ = 7,20
2.	=12,62	= 6,31
3.	=12,27	= 6,13
4.	=11,59	= 5,79
5.	=11,78	= 5,89.

Daraus scheint unzweifelhaft zu folgen, daß das Mangan als Oxyd, Mn, in dem Mineral enthalten ist. Nun ist der Sauerstoff des Kupferoxyds (und des Baryts)

und dieses zu dem des $\ddot{\text{Mn}}$

in 1.	=4,90	:	21,61	=1	: 4,33
2.	=7,06	:	18,93	=1	: 2,68
3.	=7,27	:	18,40	=1	: 2,53
4.	=8,18	:	17,38	=1	: 2,12
5.	=8,35	:	17,67	=1	: 2,11.

Das einfachste Verhältniß zeigen hiernach die beiden letzten Analysen, zu denen auch das reinste und frischeste Material angewandt worden war. Sie stimmen zugleich mit Credner's Analyse, denn diese giebt:

		Sauerstoff.	
Mn $\ddot{\text{Mn}}$	54,88 = $\ddot{\text{Mn}}$	56,79	17,18 = $\ddot{\text{Mn}}$ 51,06
	Cu	42,13	} 8,73.
	Ba	0,52	

Ich halte demnach dafür, daß das Mineral eine Verbindung von 2 At. Manganoxyd und 3 At. Kupferoxyd (Baryt) sey, $\text{Cu}^3 \ddot{\text{Mn}}^2$, welche bestehen muß aus:

Kupferoxyd	42,85		
Manganoxyd	58,15	= Manganoxydul	51,39
	<u>100.</u>	Sauerstoff	5,76

Diese Verbindung scheint in den minder reinen Parthien mit Manganoxyd gemischt zu seyn.

Credner hat aus der 0,67 Proc. betragenden Gewichtszunahme beim Glühen den Schlufs gezogen, daß das Mineral eine gewisse Menge Manganoxydul enthalte, und ist so zu dem Ausdruck $(\text{Ca}, \text{Mn})^4 \ddot{\text{Mn}}$ gelangt. Indessen kann ich diesem Schlufs deshalb nicht beitreten, weil die von mir bestimmten Sauerstoffmengen selbst noch etwas mehr betragen, als zur Bildung von $\ddot{\text{Mn}}$ nöthig ist, wogegen sie nach jener Formel geringer seyn müßten. Wären z. B. in Analyse 5, welche mit Credner's ziemlich übereinstimmt, nach Analogie der letzteren 32,15 $\ddot{\text{Mn}}$ und 23,65 Mn enthalten, so hätte die Reduction in Wasserstoffgas nur 11,44 Verlust an Sauerstoff geben können, statt des-

sen sie 13,58 gegeben hat. Selbst dieß bleibt, wie aus dem früheren zu ersehen, noch um 0,1 unter der berechneten Zahl, weil, wie auch aus dem Verhalten der reducirten Masse zu Chlorwasserstoffsäure folgt, entweder nicht alles Kupfer oder nicht alles Manganoxyd reducirt wurde. Eine beim Glühen des Minerals stattfindende Gewichtszunahme habe ich nur einmal beobachtet, in allen anderen Fällen aber Unveränderlichkeit oder geringe Verluste.

Da dieß Mineral passend weder Mangankupfer noch Kupfermangan genannt werden kann, so schlage ich dafür den Namen *Crednerit* vor. Es ist ohne Zweifel das Material für die Bildung von secundären Erzeugnissen, von Kupfermanganerz und Psilomalan, in welchen das Kupfer mehr oder weniger ausgeschieden, dafür aber Sauerstoff und Wasser aufgenommen sind.

VIII. *Ueber die Anwendung des Salmiaks in der analytischen Chemie; von Heinrich Rose.*

Vor einiger Zeit suchte ich zu zeigen, daß das Chlorammonium ein vortreffliches Mittel sei, um manche Metalle, namentlich Arsenik, Antimon und Zinn aus ihren Verbindungen vollständig zu verflüchtigen, worauf man dann die Basen, namentlich die Alkalien, mit denen die Säuren jener Metalle verbunden waren, als Chlormetalle mit großer Genauigkeit ihrer Menge nach bestimmen kann. Ich machte zu gleicher Zeit darauf aufmerksam, daß sich die Anwendung des Salmiaks bei quantitativen analytischen Untersuchungen auf trockenem Wege nicht auf die Verbindungen der genannten Metalle beschränken würde. In der That kann das Chlorammonium auf mannigfaltige Weise bei quantitativen Untersuchungen von Verbindungen metallischer Säuren mit Basen benutzt werden, und auch selbst bei der Untersuchung von solchen Salzen, deren Metalle durch das