IX.

Chemische Untersuchungen über die Analcime, die Kupferkiese und den Wismuthglanz;

von

Dr. HEINRICH ROSE in Berlin.

I. A n a l c i m.

Vauquelin hat zuerst den Analcim untersucht *). Er fand darin

Kiefelerde	58 Th.
Thonerde	18
Wasser	8,5
Natron	10
Kalk	2
Eisen eine Spur	
	<hr/>
	96,5

Betrachtet man den Kalk als unwesentlich, so verhalten sich die Sauerstoff - Mengen dieser Bestandtheile der Reihe nach wie 12 : 3 : 5 : 1; und es stimmt daher das Resultat von

Vauquelin's Analyse ziemlich überein mit der mineralogischen Formel $NS^3 + 5AS^3 + 5Aq$. Diese Zusammenfetzung hat indessen wenig Wahrscheinliches, da sie ganz die eines Albits mit Kry stallwasser wäre. Geglüh ter Analcim und Albit müßten sich, wäre Vauquelin's Formel die richtige, vor dem Löthrohre ganz gleich verhalten, dieses ist aber nicht der Fall **).

Der Analcim, den ich zur Untersuchung angewen-

*) Annales du Musée de l'hist. nat. T. IX. p. 249.

**) Om Bläsörörets Användande af Berzelius, p. 273.

det habe, stammte aus dem *Fassathale* in Tyrol her, und war, wie dieses fast immer der Fall ist, in der Form krySTALLISIRT, in der der Lencit vorkommt. Die KrySTALLE waren an manchen Stellen rÖthlich gefärbt, dessen ungeachtet zeigte die Analyse nur unwägbare Spuren von Eisenoxyd. Uebrigens waren die KrySTALLE rein und *durchsichtig*.

Wurde der Analcim gepulvert und auf der Kapelle stark getrocknet, so verlor er durchs Glühen 8,27 Procent Wasser, das etwas alkalisch reagirte. In Stücken betrug seine Gewichts-Abnahme durch das Glühen in verschiedenen Versuchen 8,80; 8,86; und 8,96 Procent. Seine Durchsichtigkeit ging dabei verloren, und er wurde email-weiß.

Die Analyse des Analcims ist höchst einfach, da er gepulvert und ungeglüht sehr leicht von Säuren zerlegt wird. Daher bedarf es bei demselben nicht der umständlichen und mit Verlust verknüpften Zerlegungsart der Alkali-enthaltenden Fossilien durch salpeterfauren Baryt, deren sich Vauquelin bedient hat. Mit Salzsäure digerirt bildet er eine Gelatina, die eingetrocknet wurde, um die *Kieselerde* zu trennen. Nach der Behandlung mit verdünnter Salzsäure wurde die Kieselerde abgesehieden, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit, die weder Kalk noch Magnesia enthielt, durch kohlensaures Ammoniak die *Thonerde* gefällt, welche durch kauftische Kalilauge bis auf eine geringe Spur von Kieselerde und Eisenoxyd aufgelöst wurde. Die von der Kieselerde und Thonerde abgesehiedne Flüssigkeit wurde abgedampft, der Rückstand bis zur gänzlichen Verflüchtigung des Salmiaks geglüht. Das zurückbleibende salzsaure fixe Alkali krySTALLISIRTE in

Würfeln, und verhielt sich wie salzsaures Natron ohne Kali. Das Resultat der Analyse war

		Sauerstoffgehalt
Kiefelerde	55,12	27,72
Thonerde	22,99	10,73
Natron	13,53	3,46
Wasser	8,27	7,35
	<hr/>	
	99,91	

Von gleicher Zusammensetzung fand ich den *weißen durchsichtigen Analcim von Catanea* in Sicilien, der in einer Lava vorkommt *). Ich hatte indeß davon nur eine zu geringe Menge, die überdem noch mit Kalkspath verunreinigt war, um die Analyse mit vollkommener Schärfe durchzuführen.

Der sogenannte *Sarcolith*, oder die großen undurchsichtigen Kryalle des Analcims, ist auch von Vauquelin untersucht worden. Seine Analyse aber des Sarcoliths, welche ihm gab

Kiefelerde	50 Th.	weicht so sehr von der des Analcims ab, daß man nach diesen keinen Analysen bei- de Fossilien, ungeachtet sie gleiche Form haben, doch als völlig verschieden anse- hen mußte.
Thonerde	20	
Wasser	21	
Natron mit Kali	4,5	
Kalk	4 5	
Eisen eine Spur		
	<hr/>	
	100	

Ich habe den *Sarcolith von Fassa* analysirt, aber gefunden, daß seine Zusammensetzung völlig mit der des Analcims übereinstimmte. Das Resultat meiner Analyse war nemlich folgendes:

*) Vergl. diese Annal. B. 66 S. 200. G.

		Sauerstoffgehalt
Kiefelerde	56,47	28,40
Thonerde	21,98	10,27
Natron	13,78	3,51
Wasser	8,81	7,83
	<hr/>	
	100,99	

Die große Verschiedenheit meiner Analyse von der des Hrn Vanquelin kann ich nicht erklären; doch möchte ich vermuthen, der Sarcolith, den er zur Analyse verwandte, sey mit Apophyllit vereinigt gewesen. Denn die großen undurchsichtigen Analcim-Kryrstalle von Fassa sind auf eine höchst merkwürdige Art so theils mit großen, theils mit kleinen völlig ausgebildeten Apophyllit-Kryrstallen durchwachsen, daß sie eben so viel oder noch mehr von der Masse der Sarcolith-Kryrstalle ausmachen, als die Substanz des Analcims selbst. In dem von mir zur Analyse angewandten Analcim-Kryrstall fand ich einen Apophyllit-Kryrstall von $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge. Es ist sehr schwer die Analcim-Masse von diesen Apophyllit-Kryrstallen zu trennen; man erkennt jedoch letztere sehr gut an ihrem Glanz, und vorzüglich an ihrem deutlich blättrigen Bruche, parallel der Hauptfläche der Tafel. Daß die Stücke Analcim, die ich zur Analyse anwandte, völlig rein waren, folgt übrigens schon daraus, daß ich keinen Kalk und auch nicht Kali in ihnen entdecken konnte.

In meinen Analysen des Analcims verhält sich die Sauerstoff-Menge des Natrons, zu der der Thonerde, wie 1 : 5; zu der der Kiefelerde wie 1 : 8; und zu der des Wassers wie 1 : 2. Die Sauerstoff-Menge des Wassers ist wohl ein wenig mehr als das Doppelte der des

Natrons; dieser kleine Ueberflufs besteht aus Decrepitations-Wasser, denn der Analcim decrepitiert beim Erhitzen. Die mineralogische Formel für den Analcim wäre also $NS^2 + 3AS^2 + 2Aq$.

Die Formel des Leucits ist nach Klaproth's und Arfvedson's Analysen $KS^2 + 3AS^2$. Vergleicht man die Formeln des Leucits und Analcims, so sieht man, daß statt eines Atoms Kali-Bisilicat im erstern, ein Atom Natron-Bisilicat im letztern sich findet, und noch zwei Atome Wasser. Da nun Leucit und Analcim gleiche KrySTALLISATION haben, so könnten wir daraus den Schluß ziehen, daß in Verbindungen ein Atom Kali durch ein Atom Natron mit 2 Atomen Wasser ersetzt werden könne, ohne daß dadurch die Form der Verbindung geändert werde. Dieser Schluß wird zwar schon durch die Zusammensetzung des Natron-Alauns einigermaßen gerechtfertigt, muß indessen noch erst durch andere Facta bestätigt werden, da die KrySTALLISATION jener beiden Fossilien und der Alaune zum regulären Systeme gehört, — einer Form, die eine ganz allgemeine seyn kann. Bis jetzt kennen wir außer diesen Substanzen keine natürliche oder künstliche Salze, in welchen ein Atom Kali durch ein Atom Natron mit 2 Atomen Wasser ersetzt wird.

2. K u p f e r k i e s.

Man hat viele Analysen des Kupferkieses, die aber alle keine wahrscheinliche Formel geben, und alle untereinander sehr abweichen. Ich habe drei krySTALLISIRTE Kupferkiese analysirt, und in allen dasselbe Verhältniß der Bestandtheile gefunden.

Die Analyse des Kupferkieses ist zwar einfach; ich bekam indessen im Anfange nie Resultate, die einer wahrscheinlichen Formel entsprachen, so lange ich das Eisenoxyd vom Kupferoxyd durch kautistisches Ammoniak trennte. Das gefällte Eisenoxyd enthielt, wenn es auch durchaus ganz ausgewaschen worden war, immer eine bedeutende Menge Kupferoxyd, beinahe oft 3 Procent, die ich nur dadurch abschcheiden konnte, daß ich aus der salzsauren Auflösung des Eisenoxyds das Kupfer durch Schwefel-Wasserstoffgas fällte.

Bei jeder einzelnen Analyse löste ich immer zwei verschiedene Quantitäten Kupferkies in Königswasser auf. Die eine fällte ich durch salzsauren Baryt, um aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt die Menge des Schwefels zu berechnen; zu der andern setzte ich kautistisches Ammoniak in Ueberschuß, glühte das erhaltene Eisenoxyd, löste es in Salzsäure auf, wobei jedesmal Kieseelerde unaufgelöst zurückblieb, und behandelte es erwählter maßen mit Schwefel-Wasserstoffgas. Aus der ammoniakalischen Auflösung schlug ich das Kupferoxyd warm durch einen Ueberschuß von kautistischem Kali nieder *).

Es haben mir, zwei in Zwillingen krySTALLisirte Kupferkiese, der *eine* von *Ramberg* im Saynschen, der *andere* aus dem *Fürstenbergischen*, folgende Resultate gegeben:

*) Das erhaltene Kupferoxyd enthielt nie Spuren von Kieseelerde. Diese fand ich, selbst bei Analysen von Erzen, die viele verschiedenartige Metalle enthalten, wie z. B. die Graugültigerze, nur bei dem gefällten Eisenoxyde. R.

	1) der von Ramb.	2) der aus d. Fürstbergischen
Kupfer	34,40	33,12 Th.
Eisen	30,47	30,00
Schwefel	35,87	36,52
Kieselerde	0,27	0,39
	101,01	100,03

Ein gleiches Resultat gab mir die Analyse eines *dritten* krySTALLINISCHEN Kupfererzes von *Freiberg*.

Die Menge des Schwefels in den angeführten Resultaten reicht gerade hin, um mit beiden Metallen Schwefel-Verbindungen von zwei Atomen Schwefel zu bilden; denn 34,40 Th. Kupfer nehmen 17,48 Th. Schwefel, und 30,47 Th. Eisen 18,07 Th. Schwefel auf, ersteres um CuS_2 , letzteres um FeS_2 zu bilden. Nun ist zwar die Quantität des Eisens gegen die des Kupfers ein wenig zu groß, wenn der Kupferkies die chemische Formel $\text{FeS}_2 + \text{CuS}_2$ haben sollte; alle Kupferkiese indessen enthalten größere oder geringere Spuren von *Eisenoxyd*, die, wie die Kieselerde, ihnen mechanisch beigemischt ist. Man kann sich davon überzeugen, wenn man gepulverten Kupferkies in einem verschlossnen Glase mit Salzsäure digerirt; letztere enthält nach der Digestion immer Eisenoxyd, das sich bekanntlich nicht durch Auflösung von Schwefel-Eisen bilden kann. Die Menge des Oxydes ist zwar vorzüglich bei den derben Kupferkiefen bedeutend, sie fehlt indessen auch bei den krySTALLISCHEN nie.

Die Formel $\text{FeS}_2 + \text{CuS}_2$ kann paradox erscheinen, da wir weder ein reines FeS_2 , noch CuS_2 , in der Natur finden. Denn wir wissen aus *Stromeyer's* Un-

terfuchungen, daß der Magnetkies kein reines Schwefel-Eisen im Minimum ist, was auch meine Analysen eines sehr reinen Magnetkieses bestätigen; und CuS^2 kann bekanntlich nur auf nassem Wege bereitet werden, und findet sich ebenfalls nicht in irgend einer Verbindung in der Natur. Wir sehen indessen oft, daß Verbindungen in der Natur als Doppelsalze vorkommen können, die wir einzeln nicht antreffen. So finden wir z. B. daß der Feldspath aus einem Trisilicate der Thonerde mit Trisilicat des Kalis verbunden besteht, obgleich weder ein einfaches Trisilicat der Thonerde noch des Kalis in der Natur vorkommt.

Vielleicht ist indessen für den Kupferkies die Formel $CuS + FeS^3$ *) wahrscheinlicher, als die Formel $CuS^2 + FeS^2$. Denn der Kupferkies ist nicht magnetisch, welches er doch seyn müßte, wenn er FeS^2 enthalten sollte **). Auch scheint es, sowohl wegen der Farbe, als auch wegen der Verwandtschaft des Eisens wahrscheinlicher, daß dieses im Kupferkiese in einem höhern Schwefelungsgrade enthalten ist. Eine Verbindung von Kupferoxyd und Eisenoxydul müßte, wenn beide auf einander wirken können, in Kupferoxydul und Eisenoxyd umgewandelt werden. Man

*) Die Verbindung FeS^3 erhält man nach Berzelius, wenn die Auflösung eines Eisenoxydsalzes in Schwefel-Wasserstoffsaures Alkali getropfelt wird. R.

**) Entscheidend indessen ist dieser Grund nicht, da auch viele Verbindungen, die Eisenoxydul enthalten, nicht magnetisch sind, wie z. B. der Eisenvitriol und überhaupt die künstlichen Eisenoxydsalze. R.

sieht leicht ein, daß in beiden Fällen die Menge des sublimirten Schwefels, den man erhält, wenn man den Kupferkies in einer Retorte erhitzt, die nämliche seyn müsse.

Ich hatte geglaubt, daß die deutlich blättrigen Magnetkiese aus reinem FeS^2 beständen. Hr. Stromeyer hat, wie ich glaube, nur dichte, nicht blättrige Magnetkiese untersucht. Indessen auch bei allen blättrigen Magnetkiesen, die ich prüfte, fand ich, daß sie bei der Auflösung in Salzsäure Schwefel absetzten, wenn gleich die Menge desselben gering war. Ich analysirte den schönen blättrigen *Magnetkies von Bodenmais*, und fand ihn zusammengesetzt aus

Eisen	60,52
Schwefel	38,78
Kieselerde	0,82
<hr/>	
	100,12

Dieses Resultat nähert sich bedeutend mehr der Zusammensetzung des Schwefel-Eisens im Minimum, das aus 62,77 Eisen und 37,23 Schwefel besteht, als das von Hrn Stromeyer gefundene *).

*) Als diese Abhandlung schon geschrieben war, habe ich in der Neuen Folge der *Annales of Philosophy* eine Analyse von zwei verschiedenen Kupferkiesen von Hrn Richard Phillips gefunden, welche nicht ganz mit meinen hier mitgetheilten Resultaten übereinstimmt. *Rosa.*

[Folgendes ist ein kurzer Auszug aus diesem und einem nahe damit verwandten Aufsätze des englischen Chemikers und Mineralogen. Die von ihm zerlegten Kupferkiese waren beide aus Cornwall, der eine krytallisirt, der andere traubig; und zwar ist der letztere der von dem Graf Bournon in den Phi-

3. Wismuthglanz.

Nicht alles, was man in den Mineralien-Sammlungen unter Wismuthglanz aufbewahrt, ist reiner Schwefel-Wismuth. In dem königlichen Kabinette der Berliner Universität befindet sich aus der Klaproth'schen Sammlung ein Fossil mit der Etiquette: *Wismuthglanz von Deutsch Pilsen*, das indessen

1801, Transact. f. 1801 unter dem Namen „gelbes hematitiches Kupfererz“ beschrieben, und von Hrn Chenevix (jedoch wie es scheint nicht richtig) analysirte Kupferkies. Hr. Phillips erhielt bei seinen Analysen Resultate, die denen der Analyse des Herrn Gueniveau von zwei französischen Kupferkiesen nahe kommen, und schloß aus ihnen, der Kupferkies bestehe aus 2 Atomen erstem Schwefel-Eisen und 1 Atom zweitem Schwefel-Kupfer ($2. FeS + CuS^2$), und also aus 4 At. Schwefel (4. 16), 2 At. Eisen (2. 28) und 1 Atom Kupfer (64, zusammen 184), welches auf 100 Theile geben würde: Kupfer 34,78, Eisen 30,44, Schwefel 34,78 Theile. Sein Verfahren beim Zerlegen scheint jedoch minder genau als das des Hrn Rose zu seyn: — Zugleich weist Hr. Phillips durch Winkelmessung mittelst des Reflexions-Goniometers an Cornwall'schen Kupferkiesen nach, daß die primitive Gestalt des Kupferkieses, nicht das reguläre Tetraeder ist, wie die frühern Krystallographen angenommen hatten, obgleich der Kupferkies am häufigsten die tetraedrische, der regulären sehr nahe kommende Gestalt hat, — sondern ein Octaeder mit quadratischer Basis und den Seitenflächen parallelem Blätterdurchgange, wie Mohs angiebt, und zwar ein spitzwinkligeres als das reguläre, indem die Seitenkanten Winkel von $101^{\circ} 52'$, die Kanten an der Basis der beiden Pyramiden aber Winkel von $126^{\circ} 30'$ mit einander machen. Es entsteht daraus, durch allgemeine Entkantung bis zum Verschwinden der ursprünglichen Seitenflächen, das gewöhnliche Tetraeder des Kupferkieses, das

nach Versuchen mit dem Löthrohre, die ich mit sehr kleinen Bruchstücken dieses Exemplars aufstellte, hauptsächlich eine Verbindung von Tellur-Wismuth und Tellur-Silber, mit Spuren von Selenium und Antimon ist.

Ich habe den *Wismuthglanz von Riddarhyttan* in Schweden analysirt, und gefunden, daß er eben so zusammengesetzt ist, wie reiner künstlicher Schwe-

immer enteckt ist. In Derbyshire kömmt das primitive Octaeder mit bloßer Seiten-Entkantung, aber unverletzten Kanten der Grundfläche vor. — Auch das *Buntkupfererz* hat Hr. Richard Phillips analysirt. Es kömmt in Cornwall schön krytallisirt, in Würfeln vor, die vollständig enteckt sind, mit unvollkommenen Blätterdurchgängen den Enteckungsflächen parallel; (Messungen mit dem Reflexions-Goniometer gaben die Winkel der Seitenflächen mit einander $89^{\circ} 30'$ bis $90^{\circ} 22'$, die Winkel einer Enteckungsfläche mit den drei Seitenflächen $125^{\circ} 0'$ bis $125^{\circ} 35'$, und die Winkel zweier Enteckungsflächen eine mit der andern $109^{\circ} 40'$). Dieses weise, sagt Hr. Phillips, auf das reguläre Octaeder als Kerngestalt hin, und widerlege dadurch Haüy's Meinung, das Buntkupfererz sey aus Schwefelkies auf ähnliche Art entstanden, wie zu Chessy das grüne und blaue Kupfererz durch Umwandlung aus rothem Kupfererze. In 6seitigen Säulen, Tafeln, oder Doppelpyramiden dem Schein nach krytallisirtes Buntkupfererz, sey bloßer Ueberzug von Buntkupfererz auf so krytallisirtem Kupferglaserz. Aus seiner Analyse eines reinen Buntkupfererzes von krytallinischem Gefüge, doch ohne regelmäßige Krytall-Gestaltung, von der Ross Insel im See Killarney, folgert Hr. Phillips, daß das Buntkupfererz eine feste Mischung 1 Atoms Schwefel-Eisen ($16 + 28$) mit 2 Atomen Schwefel-Kupfer ($2 \cdot (16 + 64)$), also von Magnetkies mit Kupferglaserz sey, und in 100 Theilen aus 62,74 Th. Kupfer, 13,73 Th. Eisen und 23,53 Th. Schwefel bestehe. *Gilbert.*]

fel - Wismuth. Das gepulverte Fossil wurde mit Salpeterlauge übergossen, die schon kalt stark darauf wirkte. Es wurde nun so lange mit der Säure digerirt, bis aller abgeschiedener Schwefel vollständig oxydirt worden war. Die Auflösung versetzte ich mit kohlensaurem Ammoniak und glühte das erhaltene Wismuthoxyd. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch salzsauren Baryt die Schwefelsäure gefällt, und aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt der Gehalt an Schwefel berechnet. Ich erhielt so 18,72 Procent

18,72 Theile Schwefel und

80,98 Th. Wismuth

99,70

welches Resultat ziemlich mit der Zusammensetzung des künstlichen Schwefel-Wismuths übereinstimmt, das aus 18,49 Th. Schwefel und 81,51 Th. Wismuth besteht.