XV. *Analyse des Brochantits; von G. Magnus.*

Das Fossil, dessen Analyse ich hier mittheilen will, ist von Hrn. Tamnau, in Berlin, aus Siebenbürgen mitgebracht, und mir von demselben zur Analyse mitgetheilt worden. Es kommt mit Malachit und Kupferlasur auf einem Bleiglanz vor, der ganz mit Rothkupfererz gemengt und sehr selenhaltig ist. Dasselbe gleicht im Aeußern dem Malachite sehr, und unterscheidet sich von diesem nur durch seine Krystallform, seinen etwas größeren Glanz und eine etwas dunklere Farbe. Daher ist es beim Aussuchen des Fossils zur Analyse fast unvermeidlich, dasselbe frei vom Malachit, so wie vom Bleiglanz und Rothkupfererz, zu erhalten, auf dem es in einer ganz dünnen Schicht aufgewachsen ist, besonders da man, wegen der Seltenheit desselben, keine recht gut krystallisirte Stücke haben kann.

Das specifische Gewicht des Fossils ist nach zwei Versuchen, bei 19° C., 3,87 und 3,78.

Vor dem Löthrohre, für sich auf der Kohle erhitzt, schmilzt es zu einem Kupferkorn, das sich ausschmieden läßt. In einer offenen Glasröhre erhitzt, giebt es Wasser und den Geruch der schweflichten Säure. Mit Soda auf der Kohle, schmilzt es zu einer Metallkugel. Mit Ueberschuß an Soda auf einem Silberblech zusammengeschmolzen, hinterläßt es, mit verdünnter Säure befeuchtet, einen braunen Fleck von Schwefelsilber. Im Uebrigen ist das Verhalten wie das des Kupferoxyds.

Hieraus sieht man, daß die Bestandtheile dieses Minerals, Kupfer, Schwefelsäure und Wasser sind; es fand sich indeß im Verlauf der Analyse, daß dasselbe auch Zinn enthält. Um nun zunächst den Wassergehalt zu untersuchen, wurden 1,960 Grm. desselben, in kleinen Stücken, in einer kleinen Glasretorte bis zum schwachen

Glühen erhitzt. Da diese Portion nicht ganz frei von Malachit war, so entwickelte sich beim Erhitzen zugleich mit dem Wasser etwas Kohlensäure. Es war daher nicht möglich aus dem bloßen Gewichtsverlust das Wasser zu bestimmen, weshalb dasselbe in einer kleinen Röhre, die mit geglühtem Chlorcalcium gefüllt war, aufgefangen wurde. Es betrug 0,233 Grm. oder 11,887 Procent.

Von dem wasserfreien Fossile wurden 1,702 Grm. in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; sie lieferten einen geringen Rückstand von Zinnoxid, das abfiltrirt wurde. Aus der Auflösung wurde die Schwefelsäure durch Chlorbaryum bestimmt; sie lieferte 0,965 Grm. schwefelsauren Baryt, welche 0,331 Grm. Schwefelsäure enthalten, und somit 17,132 Proc. des wasserhaltigen Fossils entsprechen.

Um das Zinnoxid zu bestimmen, wurden 0,990 Grm. des Minerals in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und mit Hydrothionammoniak in Ueberschuß digerirt. Die von den präcipirten Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit, welche das Schwefelzinn aufgelöst enthielt, wurde mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und der dadurch entstandene Niederschlag heftig im Porcellantiegel geglüht. Er lieferte 0,081 Grm. oder 8,181 Procent Zinnoxid, das indeß nicht ganz weiß, sondern durch etwas Eisen gefärbt war. Die durch das Hydrothionammoniak gefällten Schwefelmetalle wurden durch rauchende Salpetersäure vollständig oxydirt, mit etwas Schwefelsäure versetzt und zur Trockne eingedampft, um die Salpetersäure zu entfernen. Darauf wurde das schwefelsaure Kupferoxyd in Wasser gelöst, und von dem zurückbleibenden schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt. Letzteres wog 0,041 Grm., und diese entsprachen 0,030 Grm. oder 0,030 Procent Bleioxyd. Aus der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds wurde das Kupferoxyd durch Kochen mit kaustischem Kali ausgefällt; es wog 0,62 Grm., welche 62,626 Procent entsprechen.

Als ich später eine größere Portion von diesem bis

jetzt sehr seltenen Fossile erhielt, stellte ich eine zweite Analyse in Stockholm an, wo ich durch die Güte des Hrn. Prof. v. Berzelius die Gelegenheit erhielt, einige Zeit in seinem Laboratorio und unter seiner Leitung zu arbeiten.

Das Wasser und die Schwefelsäure wurden jetzt von zwei verschiedenen Portionen auf dieselbe Art wie bei der früheren Analyse bestimmt; ich erhielt 17,426 Proc. Schwefelsäure und 11,917 Proc. Wasser.

Hierauf wurden 1,240 Grm. des Minerals in Essigsäure aufgelöst; es blieb dabei ein weißer Rückstand, der auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt wurde, und, nachdem er ausgewaschen war, noch feucht auf dem Filtrum mit Hydrothion-Ammoniak digerirt wurde *). Dieses löste einen Theil desselben auf und hinterließ Schwefelblei, das getrocknet 0,011 Grm. wog, und somit 0,013 Grm. oder 1,048 Proc. Bleioxyd entsprach. Das ausgewaschene Hydrothion-Ammoniak wurde eingedampft und der Rückstand gegläht; er lieferte 0,033 Grm. Zinnoxyd. Die Auflösung in Essigsäure wurde durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, die erhaltenen Schwefelmetalle, abfiltrirt, getrocknet und geröstet, wogen 0,866 Grm. Als diese in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wurden, hinterließen sie einen Rückstand von 0,006 Grm. Zinnoxyd; doch war die durch die Röstung gebildete Schwefelsäure nicht vollständig ausgetrieben, denn Chlorbaryum brachte in der Auflösung einen Niederschlag hervor, der 0,090 Grm. wog, und folglich 0,030 Grm. Schwefelsäure enthielt. Zieht man diese und die 0,006 Grm. Zinnoxyd von der gerösteten Metallmasse,

*) Der Trichter, auf welchem dies geschah, war oben abgeschliffen. Nachdem der Niederschlag ausgesüßt war, wurde der Trichter mit Hydrothion-Ammoniak gefüllt, und mit einer abgeschliffenen Glasplatte, die mit etwas Unschlitt bestrichen war, bedeckt. Hierdurch wird der Druck der atmosphärischen Luft abgehalten, und die Flüssigkeit fließt nicht ab; man kann sie daher, so lange man will, mit dem Niederschlag in Berührung lassen.

d. i. von 0,866 Grm. ab, so bleiben 0,830 Grm. Kupferoxyd, welche 66,935 Proc. entsprechen. Addirt man nun die beiden erhaltenen Quantitäten von Zinnoxid, so bekommt man 0,039 Grm. oder 3,145 Proc. Zinnoxid.

Die Resultate der beiden Analysen sind demnach folgende:

		Sauerstoff.		Sauerstoff.
Kupferoxyd . .	62,626	12,631	66,935	13,500
Zinnoxid . . .	8,181	1,745	3,145	0,670
Bleioxyd . . .	0,030	0,002	1,048	0,075
Schwefelsäure	17,132	10,255	17,426	10,431
Wasser	11,887	10,569	11,917	10,596
	<u>99,856</u>		<u>100,471</u>	

Hieraus sieht man, daß das Fossil ein basisch schwefelsaures Kupferoxyd ist, in welchem der Sauerstoff der Schwefelsäure, des Kupferoxyds und des Wassers einander gleich sind, dessen Formel also $\text{Cu}^3\text{S} + 3\text{Aq}$ ist. Da dasselbe aber mit vielem Rothkupfererz, etwas Kupfermalachit und Bleiglanz gemengt war, so fiel die Quantität des Kupferoxyds und des Wassers etwas zu hoch aus. Eben so sieht man, daß das Zinnoxid nur ein zufälliger Bestandtheil ist, da dessen Quantität in den beiden Analysen so sehr verschieden ausgefallen ist. Auffallend bleibt es, daß das Zinn, welches wahrscheinlich als Oxyd in dem Fossile enthalten ist, sich in Chlorwasserstoffsäure auflöst.

Um zu erfahren, ob auch das Nebengestein Zinn enthalte, wurde ein Theil davon in Chlorwasserstoffsäure gelöst, dann mit Hydrothion-Ammoniak in Ueberschuß digerirt, die präcipitirten Schwefelmetalle abfiltrirt und die Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Ich erhielt einen orangefarbenen Niederschlag der größtentheils aus Schwefel selenium bestand, doch auch Schwefelzinn enthielt.

Levy hat in den *Annals of Philosophy*, f. 1821,

P.

T. 8. p. 241., die Krystallform eines grünen Fossils beschrieben, das bei Ekaterinenburg in Sibirien vorgekommen ist, und welchem er den Namen Brochantit gegeben hat. Children hat zu dieser Beschreibung einige Löthrohrversuche hinzugefügt, welche zeigen, daß das Fossil Kupfer und Schwefelsäure als Hauptbestandtheil enthält. Das hier untersuchte Fossil, das zu *Retzbanya* in Siebenbürgen vorkommt, ist von Hrn. Haidinger für Brochantit erklärt, obgleich es in den Winkeln nicht ganz mit dem von Levy beschriebenen übereinstimmt.

XVI. Ueber den Einfluss der Kohlensäure auf die Zersetzung des Wassers durch Eisen.

Vor mehreren Jahren hatte Hr. Dr. Marshall Hall in London *) fast gleichzeitig mit Hrn. Guibourt in Paris **) eine Reihe von Versuchen über die Frage unternommen, ob Wasser bei gewöhnlicher Temperatur durch Eisen zersetzt werde. Die Resultate dieser beiden Untersuchungen stimmten aber nicht überein. Herr Guibourt schloß nämlich, daß das Wasser zersetzt werde, zwar nicht von kleinen, wohl aber von verhältnißmäßig großen Mengen Eisen; während Hr. Hall zu dem Schluß geführt wurde, daß keine Zersetzung statt finde, sobald das Eisen und Wasser völlig rein seyen. Dieser Ansicht trat auch Hr. Thénard ***) bei, nachdem er sich von der Richtigkeit der Hall'schen Resultate überzeugt hatte; doch glaubte derselbe auch die Guibourt'schen Versuche durch die Annahme erklären zu können, daß bei ihnen eine galvanische Kette, gebildet aus

*) *Journ. of the Royal Instit. Vol. VII. p. 55.*

**) *Journ. de pharm. T. IV. p. 241.*

***) *Ann. de chim. et phys. T. XI. p. 40. Traité de chim. Sec. edit. T. II. p. 19.*