VI. *Ueber das Vorkommen des vanadinsauren Kupfers und des Mangankupfers bei Friedrichsrode am Thüringer Wald; von H. Credner in Gotha.*

Von der Fundstätte des Volborthits bei Friedrichsrode erhielt ich im vorigen Sommer ein derbes regellos gestaltetes Mineral, welches in einem braunen Letten zwischen dem schaligen Philomelan des im Todtliegenden aufsetzenden Braunsteinganges inne gelegen hatte. Es war von einer schwachen Kruste kugligtraubigen Psilomelans umgeben. Der Kern bestand aus einer höchst feinkörnigen, fast dichten grauen Masse, aus welcher sich kleine Parthien eines gelblichgrünen, blättrigkörnigen, dem Volborthit ganz ähnlichen Minerals ausgeschieden hatten. Bei näherer Prüfung ergab sich, daß die ganze Masse, die graue wie die grüne, aus vanadinsauren Verbindungen, und zwar aus Vanadinsäure, Kupferoxyd, Kalkerde, Talkerde und Manganoxydul nebst Wasser besteht. Sowohl das zeisiggrüne Mineral aus der Mitte des Stückes, wie die graue und lichtzeisiggrüne Abänderung nach dem Rande zu, wurden einer näheren Untersuchung unterworfen.

a) Untersuchung des grünen Minerals.

Es ist krystallinisch kleinblättrig, nach einer Richtung sehr vollkommen spaltbar, von zeisiggrüner Farbe, in Strich und Pulver grünlichgelb in das Graue stechend; auf den Spaltungsflächen schwach perlmutterglänzend, übrigens nur schimmernd; undurchsichtig, nur in dünnen Lamellen schwach durchscheinend; von geringer Härte. Spec. Gewicht = 3,495. Ist etwas von der dichten grauen Masse beigemischt, so steigt das spec. Gewicht. Im Glaskölbchen geglüht, verliert es Wasser und wird schwarz. Vor dem Löthrohr verhält es sich ganz wie Volborthit ¹⁾. Auf der Kohle

1) Ueber Volborthit, von Dr. Volborth, mitgetheilt von Hefs in Erdmann's Journal für pract. Chemie, Bd. 14, S. 52.

schmilzt es zur schwarzen glänzenden Perle, welche sich bei längerem Blasen auf der Kohle zu einem schwarzgrauen, metallischglänzenden Ueberzug ausbreitet und ein Korn von metallischem Kupfer umgiebt.

Mit Borax bildet das Mineral in äußerer Flamme ein grünes, in's Gelbliche stechendes Glas, in der inneren Flamme wird dasselbe tief smaragdgrün und dann emailartig kupferroth. Nach länger fortgesetztem Blasen wird die Perle nicht farblos, sondern bleibt grün, selbst nach Zusatz von Zinn. — Dieselben Reactionen treten noch deutlicher bei Anwendung des Phosphorsalzes hervor.

Mit Soda auf Kohle behandelt, scheidet sich ein Kupferkorn aus.

In Salpetersalzsäure leicht und ohne Aufbrausen mit Chlorentwicklung löslich. Die Solution ist bei Säureüberschuß grün, bei völliger Sättigung tief pomeranzengelb. Aus der gesättigten Solution entsteht bei Verdünnung mit Wasser ein bräunlichgelber Niederschlag und die Solution färbt sich allmählig lichtgrün. Aus der grünen Auflösung wird das Kupfer durch Eisen niedergeschlagen, wobei sich die Flüssigkeit zugleich licht smalteblau färbt. Gleiche Färbung bringt Zucker und Weinsteinsäure in der grünen hervor. — Uebergießt man das Mineral mit concentrirter Schwefelsäure, so löst es sich ohne Chlorentwicklung auf und es bilden sich weißse nadelförmige Krystalle von Gyps.

Bei der quantitativen Untersuchung des Minerals gelang die directe Ermittlung der Menge der Vanadinsäure durch Darstellung von vanadinsaurem Ammoniak nicht, indem es schwer hielt, die Vanadinsäure vom Mangan zu trennen. Die Anwendung des schwefelwasserstoffsäuren Ammoniaks unter Beobachtung der von H. Rose ¹⁾ für Vanadin und Antimon gegebenen Vorschriften führte nicht zum Zweck; es blieb ein schmutziggrauer Rückstand von Mangan und Vanadin. Eben so erfolglos war der Versuch, das Mangan durch Sättigung mit Chlor und Zusatz von kohlen-saurem Kali in schwachem Uebermaafs vom Vanadin zu tren-

1) Handbuch der analyt. Chemie. 3. Aufl. Bd. 2, S. 369.

nen. Der anfangs gebildete grauweiße Niederschlag löste sich mit tief kohlgrüner Färbung der Solution, ohne Spur eines schwarzbraunen Rückstandes, auf. Eine der Wahrheit, wie es scheint, nahe kommende Ermittlung des Vanadiningehaltes wurde durch Fällung des Vanadinoxids mit Ammoniak erreicht.

Mit je zwei Grammen des grünen Minerals vom spec. Gewicht = 3,459 wurden zwei Untersuchungen vorgenommen; bei der einen wurde es in Salpetersalzsäure aufgelöst, bei der andern, nach Angabe von Berzelius ¹⁾, mit Schwefel und kohlensaurem Kali geschmolzen.

Erste Analyse. Das fein pulverisirte Mineral wurde in Salpetersalzsäure aufgelöst. Nach Abscheidung des geringen grauen flockigen Rückstands wurde die schwachsaure Solution mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das gefällte Schwefelkupfer wieder aufgelöst, die erhaltene Solution kochend mit Aetzkali versetzt, und der schwarzbraune Niederschlag geglüht und als Kupferoxyd berechnet.

Die kupferfreie lichtblaue Solution wurde nach vollständiger Entfernung des Schwefels mit Aetzammoniak in schwachem Uebermaas übersättigt, wodurch ein flockiger, hellbrauner Niederschlag von vanadigsaurem Ammoniak entstand. Er wurde rasch filtrirt und mit ammoniakalischem Wasser ausgesüßt. Der ausgesüßte Niederschlag wurde noch feucht vom Filter genommen, da er sich beim Trocknen auf dem Filter allmählig schmutziggrün färbt und in das letztere theilweise hineinzieht, getrocknet und in einem bedeckten, ringsum mit Kohlen umgebenen Tiegel geglüht. Die erhaltene schwarze, schwach halbmatalisch glänzende, bröcklige Masse enthielt jedoch noch Mangan. Nach erfolgter Bestimmung ihres Gewichts wurde sie in Salpetersäure aufgelöst, und die mit kohlensaurem Kali gesättigte Solution zur Trockniss eingedampft. Der getrocknete Rückstand wurde mit Salpeter geschmolzen und die schmutzigbraune geschmolzene Masse mit Wasser aufgelöst; aus der neutralisirten, concentrirten Solution wurde durch eingelegten Salmiak vanadinsaures

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 22, S. 66

Ammoniak gefällt und aus diesem die Vanadinsäure dargestellt. Es zeigte sich indessen die gefundene Menge derselben zu niedrig, indem der braune Rückstand der mit Salpeter geschmolzenen Masse außer Mangan noch Vanadin enthielt. Er wurde geglüht und nach dem Glühen mit diluirter Salpetersäure übergossen, in welcher sich derselbe bis auf eine schwarzbraune flockige Masse auflöste. Geglüht gab sie ein hellbraunes Pulver, welches sich wie Manganoxoxydul verhielt. Die Menge desselben wurde von dem durch Aetzammoniak erhaltenen geglühten Niederschlag abgezogen, und der Rest als Vanadinoxyd betrachtet und hiernach die Vanadinsäure berechnet.

Nachdem die ammoniakalische, völlig farblose, Flüssigkeit, aus welcher das Vanadinoxyd durch Ammoniak gefällt worden war, auf einen Rückhalt von Vanadin und Mangan durch schwefelwasserstoffsäures Ammoniak geprüft worden war, wurde die Kalkerde durch oxalsaures Kali gefällt, der Niederschlag nach 24 Stunden abfiltrirt, getrocknet und geglüht, und das Gewicht der kohlensauren Kalkerde nach erfolgter Prüfung mit Zusatz von kohlensaurem Ammoniak bestimmt und hiernach die Menge berechnet.

Zuletzt wurde eine geringe Menge von Talkerde durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron bestimmt, nachdem der erhaltene weisse, krystallinischkörnige Niederschlag geglüht worden war.

Der Wassergehalt wurde durch einen besonderen Versuch ermittelt. Es wurden 1,430 Grm. des pulverisirten Minerals geglüht, bis es völlig schwarz war, ohne zusammenzusintern. Nach dem gefundenen Glühverlust von 0,066 Grm. berechnet sich ein Wassergehalt von 4,62 Proc.

Zweite Analyse. Es wurden 2 Grm. des pulverisirten Minerals mit 5 Grm. kohlensaurem Kali und $1\frac{1}{2}$ Grm. Schwefel gemengt und eine Viertelstunde in Fluss erhalten. Die völlig geschmolzene schwarzbraune Masse wurde mit Wasser aufgeweicht und die erhaltene dunkelbierrothe, bei hinlänglicher Verdünnung klare durchsichtige Flüssigkeit vom schwarzbraunen Rückstand getrennt.

Aus der hierrothen Flüssigkeit wurde das Schwefelvanadin durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gefällt; dennoch färbte sich die abfiltrirte Flüssigkeit schwach bläulich. Bei Wiederauflösung des Schwefelvanadins ergab sich, dafs mit demselben eine nicht geringe Menge von Kupfer verbunden war. Eben diese Erscheinung wiederholte sich, als eine Lösung des Minerals vor Ausscheidung des Kupfers mit schwefelwasserstoffsäurem Ammoniak behandelt wurde; die purpurrothe, klare Solution enthielt aufser Schwefelvanadin auch Schwefelkupfer in Auflösung.

Da sich bei Auflösung des Rückstandes der geschmolzenen und mit Wasser aufgeweichten Masse ergab, dafs dadurch nicht alles Vanadin ausgeschieden war, so wurde diese Analyse nur zur Bestimmung des Kupfers, der Kalkerde und der Talkerde benutzt, indem, wie bei der ersten Analyse, das Kupfer durch Schwefelwasserstoff, und die Kalkerde, nach Entfernung des Vanadinoxids und Mangans, durch schwefelwasserstoffsäures Ammoniak, unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren, durch oxalsaures Kali, die Talkerde hingegen durch kohlen-säures Ammoniak und phosphorsaures Natron ausgeschieden wurde.

Nach den auf vorstehende Weise angestellten beiden Analysen enthält das untersuchte grüne Mineral:

	in 2 Grm.			in 100 Th. mit Sauerstoff	
	nach I	nach II	im Mittel		
Kupferoxyd	0,8746	0,8911	0,8829	44,15	8,91
Kalkerde	0,2519	0,2394	0,2457	12,28	3,45
Talkerde	0,0092	0,0108	0,0100	0,50	0,19
Manganoxydul	0,0080	—	0,0080	0,40	0,09
Vanadinsäure	0,7315	—	0,7315	36,58	9,49
Wasser	0,0923	—	0,0923	4,62	4,62
Rückstand	0,0020	—	0,0020	0,10	
Verlust	0,0305	—	0,0276	1,37	
	<u>2,0000</u>		<u>2,0000</u>	<u>100,00.</u>	

12,64

b) Untersuchung des grauen Minerals.

Es ist dicht bis krystallinisch feinkörnig, grünlichgrau mit einem Stich in's Bräunliche (manchen Abänderungen des derben natürlichen Schwefels ähnlich), im Strich und Pulver bräunlichgelb in's Grünliche stechend. Undurchsichtig; schimmernd, dem wachsartigen Glanz sich nähernd. Bruch uneben in's Splittrige; spröde. Härte = $3\frac{1}{2}$ (zwischen Kalkspath und Flusspath.) Spec. Gewicht = 3,860, bei Beimengung des grünen Minerals an Gewicht abnehmend. Gegen die Säuren und vor dem Löthrohr verhält es sich ganz, wie das letztere.

Dritte Analyse. 2 Grm. des grauen Minerals vom spec. Gew. = 3,860 wurden pulverisirt im Platintiegel langsam erhitzt, bis sie zu einer schwarzen Masse zu sintern begann. Der Gewichtsverlust betrug 0,101 Grm.

Nach Auflösung der schwarzen Masse in Salpetersäure und Abscheidung des unlöslichen Rückstandes von 0,015 Grm. wurde die Solution in gleicher Weise behandelt, wie bei Analyse I des grünen Minerals. Das Glühen des vanadigsäuren Ammoniaks gelang indessen weniger, so daß die geglühte Masse nicht rein schwarz war, sondern jedenfalls in Folge von Bildung von etwas Vanadinsäure einen Stich in's Braune zeigte, weshalb auch die gefundene Menge der letzteren zu hoch seyn möchte.

Durch diese Analyse wurden im grauen Mineral gefunden:

	in 2 Grm.	in 100 Th.	mit Sauerstoff.	
Kupferoxyd	0,7655	38,27	7,72	} 12,88
Kalkerde	0,3330	16,65	4,68	
Talkerde	0,0184	0,92	0,36	
Manganoxydul	0,0104	0,52	0,12	
Vanadinsäure	0,7804	39,02	10,13	
Wasser	0,1010	5,05	4,49	
Rückstand	0,0150	0,76		
	<hr/> 2,0237	<hr/> 101,18.		

Vierte Analyse. Um das untersuchte Mineral auf einen Gehalt von Phosphorsäure zu prüfen, wurden 2 Grm. des lichtzeisiggrünen Mineralen, welches vom Rand der Stufe abgeschlagen worden war, mit kohlensaurem Natron gekocht. Die klare wasserhelle Solution, welche sich bei Zusatz von Salpetersäure gelb färbte, wurde abfiltrirt, und der erhaltene Rückstand noch zwei Mal mit kohlensaurem Natron gekocht und zur Trockne eingedampft, bis die Auslaugeflüssigkeit durch Salpetersäure nicht mehr gelb gefärbt wurde.

Die erhaltene Solution wurde mit Salpetersäure neutralisirt und concentrirt. Durch eingelegten Salmiak schlug sich ein pomeranzgelbes blättrigkörniges Pulver nieder. Dieses wurde abfiltrirt und zuerst mit diluirter Salmiaklösung, dann mit Alkohol ausgesüßt. Der ausgesüßte Niederschlag wurde im offenen Platintiegel, unter fortwährendem Umrühren, erhitzt; nach Entweichung des Ammoniaks bildete er ein bräunlichgelbes Pulver. In erhöhter Temperatur geschmolzen, blieb er braungelb mit violettem Anflug auf Oberfläche und krystallinisch - sternförmigen Facetten, in Folge einer geringen Beimengung von Vanadinoxid. — Mit etwas Salpeter geschmolzen, entstand eine schön morgenrothe Masse, welche sich bei Zusatz von Aetzkali als farblose Flüssigkeit — einfach vanadinsaures Kali — auflöste. Die Menge der auf diese Weise gefundenen Vanadinsäure betrug nur 24,40 in 100 Th. Die salmiakhaltige Auslaugeflüssigkeit wurde daher nach der Berthier'schen Methode auf Phosphorsäure geprüft. Es wurde 0,130 Grm. metallisches Eisen in Salzsäure aufgelöst und durch Zusatz von Salpetersäure in Eisenchlorid verwandelt. Diese Auflösung wurde zur salmiakhaltigen Flüssigkeit gesetzt und hierauf mit Aetzammoniak gefällt. Der geglühte rothe Niederschlag wog 0,1884 Grm., während 0,130 Grm. Eisen 0,1875 Grm. Oxyd entsprechen, woraus sich eine Gewichtszunahme von 0,0009 Grm. ergibt, so daß das Mineral als frei von Phosphorsäure betrachtet werden kann.

Die geringe Menge der gefundenen Vanadinsäure gab Anlaß zur näheren Prüfung des Rückstandes von dem mit

kohlensaurem Natron gekochten Mineral. Er wurde in Salpetersalzsäure aufgelöst und nach Abscheidung eines geringen Rückstandes mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach Abfiltrirung und Bestimmung des Kupfers in der angeführten Weise zeigte sich die Flüssigkeit noch lichtblau. Sie wurde mit schwefelwasserstoffsauerm Ammoniak mit Vermeidung jedes Ueberschusses versetzt und der schwarzgraue Niederschlag abfiltrirt. Er enthielt Vanadin und Mangan, deren Trennung gleiche Schwierigkeit verursachte, wie bei der ersten Analyse. Nach mehrmaligem Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Salpeter wurde eine geringe Menge von Mangan gefunden. Die quantitative Bestimmung der Vanadinsäure gelang nicht, indem die mit Salmiak gesättigte Solution nur einen Theil der Vanadinsäure als weisses vanadinsaures Ammoniak fallen liefs, während sie tief gelb gefärbt blieb, worauf die zu grofse Menge der Alkalien einwirken mochte.

Die vom Vanadin geschiedene Solution wurde mit Salzsäure schwach sauer gemacht, vom überschüssigen Schwefel befreit und hierauf nach Zusatz von Ammoniak, Kalkerde und Talkerde in der früher angegebenen Weise bestimmt.

Als Resultat der vierten Analyse ergab sich, wenn die Menge der Vanadinsäure nach dem Verlust bestimmt wird:

	in 2 Grm.	in 100 Th. mit Sauerstoff.	
Kupferoxyd	0,7780	38,90	7,85
Kalkerde	0,3480	17,40	4,89
Talkerde	0,0174	0,87	0,37
Manganoxydul	0,0106	0,53	0,12
Vanadinsäure	0,7383	36,91	9,58
Wasser	0,0923	4,62	4,10
Rückstand	0,0154	0,77	
	<hr/> 2,0000	<hr/> 100,00.	

} 13,23

Hiernach stimmt diese letztuntersuchte Abänderung des grünen Minerals seiner Zusammensetzung noch mit dem grauen Volborthit überein.

Vergleicht man die Sauerstoffmengen in den angestellten Analysen, so verhalten sich die der Basen, der Säure und des Wassers bei allen nahebei wie 4 : 3 : 1, wonach das untersuchte Mineral als eine wasserhaltige basisch vanadinsäure Verbindung nach der Formel $R^+ \ddot{V}a + \ddot{H}$ betrachtet werden kann, in welcher R wesentlich aus Kupferoxyd und Kalkerde mit geringen Beimengungen von Talkerde und Manganoxydul besteht. In dem zuerst untersuchten grünen Mineral (Analyse I und II) ist die Menge des Kupferoxyds vorwiegender, als bei dem Mineral, welches zu den Analysen III und IV verwendet wurde, wogegen sich bei diesem mehr Kalkerde findet. Für das erstere paßt nach Analyse I und II die Formel:

mit

45,81 Kupferoxyd

13,16 Kalkerde

37,39 Vanadinsäure

3,64 Wasser

100.

Für das graue und hellgrüne Mineral paßt nach Analyse III und IV die Formel:

mit

39,29 Kupferoxyd

18,82 Kalkerde

38,18 Vanadinsäure

3,71 Wasser

105,00.

Die derartige Zusammensetzung des Minerals dürfte in

dem Vorkommen und der wahrscheinlichen Entstehungsweise desselben ihre Bestätigung finden. Es kommt als ein offenbar secundäres Gebilde auf einem $\frac{1}{2}$ bis 3 Fuß mächtigen, in Melaphyrconglomerat auf-

setzenden Braunsteingang vor. Dieser bestand ursprünglich aus Psilomelan *a* und Kalkspath *b*, welche in mehrfachen parallelen Lagen mit einander wechselten. Der Kalkspath war auf der der Gangmitte zugewendeten Seite in Skalenöndern R^3 krystallisirt. Der Psilomelan enthielt blättrigen Schwerspath, Polianit und Manganit, so wie Mangankupfer beigemengt. Durch eine spätere Einwirkung erweiterte sich theilweise die Gangspalte; der neue Raum füllte sich mit Bruchstücken des älteren Ganggesteines, mit Zersetzungsproducten derselben und mit Letten (*c*, *c* der Figur) aus. Der Zersetzung war zunächst der Kalkspath unterworfen, welcher fast ganz verschwand, so daß sich jetzt sein früheres Daseyn nur durch die zelligen Eindrücke beurkundet, welche seine Krystalle auf der äußeren Seite der Psilomelanlagen hinterließen. Der Polianit verwandelte sich in Pyrolusit mit blättrigkörnigem Gefüge und mit Drüsen kleiner Krystalle; der strahlige Manganit in strahligen Pyrolusit, häufiger noch in Hausmannit, welcher sich theils in zierlichen Krystallen, auf zerfressenem Schwerspath und Psilomelan, theils in Pseudomorphosen der Manganitkrystalle findet; das Mangankupfer endlich lieferte einen Theil des Materials zum Volborthit, der auf und zwischen ihm vorkommt, so wie zu Hausmannit. Als neuestes Ganggebilde trat bei dieser Zersetzung außer dem Letten die Vanadinsäure hinzu, welche namentlich mit dem Kupferoxyd und der Kalkerde Verbindungen einging. So entstand auch das zur Untersuchung verwendete Mineral aus dem Letten in Mitte der Gangmasse. Es mochte hauptsächlich aus der kalkerdereicheren Verbindung $3\text{Cu}^+ \text{Va} + 2\text{Ca}^+ \text{Va} + 5\text{H}$ bestehen, aus welcher sich im Inneren der Masse die kupferreichere Abänderung $5\text{Cu}^+ \text{Va} + 2\text{Ca}^+ \text{Va} + 7\text{H}$ ausschied.

Es wurde im Vorhergehenden das Vorkommen eines eigenthümlichen Mangankupfers erwähnt, über welches ich bereits bei einer anderen Gelegenheit ¹⁾ Nachricht mittheilte. Bei einer früheren Untersuchung dieses Minerals wurden in demselben

1) V. Leonhard u. Bronn. Neues Jahrb. f. Mineralogie 1847, S. 1.

43,85 Kupferoxyd

55,73 Manganoxydoxydul

gefunden. Die Analyse der mit ihm vorkommenden vana-
dinsäuren Verbindungen gab zu einer nochmaligen Unter-
suchung Anlaß. Zu derselben wurde das Material vom fri-
schesten der vorgekommenen Stücke entnommen. Das Mi-
neral ist krystallinisch-blättrig, eisenschwarz in's Stahlgraue,
metallisch glänzend, undurchsichtig. Nach einer Richtung
hin sehr vollständig spaltbar, weniger deutlich nach zwei
andern schiefwinklig sich schneidenden Richtungen. Bei
drei Bestimmungen wurde das specifische Gewicht zu 5,015,
zu 5,046 und 5,040, also im Mittel zu 5,034 gefunden.
Härte $= 4\frac{1}{2}$ zwischen Flussspath und Apatit. Das Pulver
war schwarz mit einem Stich in's Braune; diese Beifärbung
dürfte jedoch nur von einer geringen Beimengung von Vol-
borthit herrühren, welches als zarter Anflug im Mineral ein-
gesprengt war.

Es wurden 2,400 Grm. des gepulverten Minerals über
der Spirituslampe erhitzt, bis es völlig schwarz war. Es
verlor dabei 0,006 Grm. an Gewicht. Es wurde hierauf
eine Viertelstunde lang in Rothglühhitze erhalten, wobei es
dunkelbraun wurde und 0,016 Grm. an Gewicht zunahm,
so daß das geglühte Mineral in Folge höherer Oxydirung
2,410 Grm. wog. Durch längeres Glühen fand keine wei-
tere Gewichtszunahme statt.

Das geglühte Pulver wurde in Salpetersalzsäure aufge-
löst, wobei sich Chlor entwickelte. Nach Abscheidung des
Rückstandes, welcher scharf getrocknet 0,015 Grm. wog,
wurde die Solution, so lange, als sich eine Trübung be-
merklich machte, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt.
Der scharf getrocknete Niederschlag von schwefelsaurer Ba-
ryterde wog 0,019 Grm. mit 0,01247 Grm. Baryterde.

Die abfiltrirte grüne Solution wurde mit Aetzammoniak
abgestumpft, jedoch so, daß sie noch schwach sauer rea-
girte. Nach Fällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff
wurde der Niederschlag in Salpetersalzsäure aufgelöst und
aus der kochenden Solution das Kupfer durch Aetzkali nie-
dergeschlagen. Das geglühte Kupferoxyd wog $= 1,011$ Grm.

Aus der kupferfreien Solution fällte schwefelwasserstoffsaures Ammoniak im Uebermaafs das Mangan. Der fleischrothe Niederschlag wurde in Salzsäure aufgelöst und aus der kochenden Lösung durch kohlenensaures Kali das Mangan gefällt. Das geglühte zimmtbraune Manganoxoxydul wog 1,3107 Grm. Die Auslaugeflüssigkeit wurde bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit kochendem Wasser aufgelöst, wobei noch 0,0064 Grm. Manganoxoxydul, also im Ganzen 1,3171 Grm. Manganoxoxydul erhalten wurden.

Die lichtbierrothe Solution, aus welcher das Mangan geschieden war, wurde mit Salzsäure zur Fällung des Schwefelvanadins versetzt, und dieses, so wie nach erfolgter Erwärmung der Flüssigkeit der Schwefel abgeschieden. Die ohnediehs geringe Menge von Vanadin wurde als aufserwesentliche Beimengung des Minerals nicht weiter bestimmt.

Die erhaltene wasserhelle Solution wurde mit etwas Aetzammoniak versetzt und hierauf die Kalkerde durch oxalsaures Kali gefällt. Der weisse Niederschlag wog geglüht 0,0266 Grm. kohlen saure Kalkerde mit 0,01497 Grm. Kalkerde.

Bei Zusatz von kohlen saurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron zur abfiltrirten Flüssigkeit zeigte sich keine Spur von Talkerde.

Die Gewichtszunahme um 0,016 Grm. bei dem angeführten Glühversuch des Minerals erfolgte durch höhere Oxydirung des in dem Mineral enthaltenen Manganoxoxyduls. Einer Gewichtszunahme von 0,016 Gr. Sauerstoff entsprechen 0,2140 Gr. Manganoxoxydul, welche geglüht 0,2300 Gr. Manganoxoxydul geben. Die übrige Menge 1,3171 Gr. — 0,2300 Gr. = 1,0871 Gr. Manganoxoxydul enthält 0,3370 Gr. Manganoxoxydul und 0,7501 Gr. Manganoxyd, wonach sich die Summe des Manganoxoxyduls zu 0,5510 Gr. berechnet.

Sonach wurden im untersuchten Mineral gefunden:

	in 2,400 Gr.	in 100 Th.	mit Sauerstoff.	
Kupferoxyd	1,0110 -	42,13	8,50	} 13,70
Manganoxydul	0,5510 -	22,96	5,15	
Baryterde	0,0125 -	0,52	0,05	
Manganoxyd	0,7501 -	31,25	9,45	
Kalkerde	0,0150 -	0,63		
Vanadinsäure	geringe Menge			
Wasser	0,0060	0,25		
Rückstand	0,0150	0,63		
	<u>2,3606</u>	<u>98,35</u>		

Läfst man Kalkerde, Vanadinsäure und Wasser als zufällige Beimengungen aufser Betracht, und berücksichtigt man, dafs die relativen Mengen von Manganoxydul und Manganoxyd auf die angegebene Weise nur annähernd ermittelt werden konnten, so dürften sich die Sauerstoffmengen in dem untersuchten Mineral wie 4 zu 3 verhalten und für seine Zusammensetzung die allgemeine Formel R^4M passen, wo R durch Kupferoxyd, Manganoxydul und Baryterde vertreten wird. Näher noch dürfte dieselbe durch die Formel

bezeichnet werden, wonach das Mineral aus

42,74 Kupferoxyd

23,06 Manganoxydul

34,20 Manganoxyd

bestehen würde. Mit dieser Formel, deren nahe Beziehung zu der für das untersuchte vanadinsäure Mineral gefundenen auffällt, stimmen auch die Zersetzungsproducte überein; die Vanadinsäure tritt zum Kupferoxyd, während sich das Manganoxyd und Manganoxydul mit geringem Ueberschufs des ersteren zu Hausmannit vereinigen.