VIII. *Ueber Kupfermanganerz, schwarzen Erdkobalt und Psilomelan, als Glieder einer besonderen Gruppe von Mineralien;*
von C. Rammelsberg.

Schon die äußere Beschaffenheit und das Vorkommen dieser drei in der Ueberschrift genannten Mineralien zeigt eine unverkennbare Uebereinstimmung. Sie erscheinen als durchaus unkrystallinische Bildungen, in Gestalt kugeliger und traubenförmiger Massen, und eine nähere Untersuchung der einzelnen Zusammensetzungstheile lehrt, daß das Innere derselben nicht, wie die Mineralien von Glaskopfstructur, eine auseinanderlaufend faserige Textur besitzt, sondern aus concentrischen Schalen besteht, die auf eine allmähliche Bildung, auf ein successives Fortwachsen hindeuten. Körper dieser Art sind ohne Zweifel keine primitiven Erzeugnisse, sondern verdanken ihren Ursprung anderen in der Nähe befindlichen Substanzen, aus deren Bestandtheilen sie sich unter Einfluß von Luft und Wasser gebildet haben. Diese Ansicht wird um so wahrscheinlicher, wenn man findet, daß die in Rede stehenden Mineralien sämtlich wasserhaltige Verbindungen sind, welche die Metalle, woraus sie bestehen, zum größten Theil in einem sehr oxydirten Zustande enthalten.

Bei Substanzen dieser Art ist es im Allgemeinen weniger wahrscheinlich, in ihnen einzelne chemische Verbindungen zu finden; vielmehr darf man voraussetzen, daß die Zersetzung, der sie ihren Ursprung verdanken, einerseits in ihren einzelnen Theilen ungleich vorgeschritten sey, und daß sie selbst Antheile der ursprünglich veränderten Substanzen einschließen, welche sich von der übrigen Masse nicht trennen lassen. Indessen haben

sowohl die Analysen, welche ich mit jenen drei Mineralien angestellt hatte, als auch die Untersuchungen Anderer, zu dem Resultat geführt, daß sie sämtlich eine entsprechende und selbst ziemlich einfache Mischung besitzen, wodurch ihre Gruppierung auch von chemischer Seite gerechtfertigt ist.

I. Kupfermanganerz.

Beim Glühen giebt es viel Wasser, welches geringe Spuren von Ammoniak enthält. Vor dem Löthrohr schmilzt es in der äußeren Flamme zu einer Kugel, und färbt jene dabei grün; auf Kohle schmilzt es zu einer schlackigen Masse. Mit den Flüssen giebt es die Reactionen des Kupfers und Mangans.

Von Chlorwasserstoffsäure wird es schon in der Kälte, schneller jedoch beim Erwärmen unter Chlorentwicklung zu einer braunen, später grünlichen Flüssigkeit aufgelöst.

Nach Kersten giebt das Kupfermanganerz von Schlackenwalde beim Glühen keine Spur Ammoniak, und auf Kohle verändert es sich vor dem Löthrohr, mit Ausnahme einer dunkleren Farbe, nicht.

Kersten ¹⁾ fand in dieser Varietät:

Manganoxyd	74,10
Kupferoxyd	4,80
Eisenoxyd	0,12
Gyps	1,05
Kieselsäure	0,30
Wasser	20,10
	<hr/> 100,47.

Er betrachtete es als ein mit Kupferoxyd gemengtes Manganoxydhydrat von der Formel $\text{Mn} + 2\text{H}$, während Berzelius ²⁾ mit Recht bemerkte, daß das Kupferoxyd

1) Schweigg. Journ. Bd. LXVI S. 3.

2) Jahresbericht, No. XIII S. 163.

darin ohne Zweifel in chemischer Verbindung mit dem Manganoxyd enthalten sey, und die Formel

in Vorschlag brachte (nicht $\text{Cu}\ddot{\text{Mn}}^3$, wie a. a. O. in Folge eines Druckfehlers steht, worauf v. Kobell zuerst aufmerksam gemacht hat).

Die sogleich mitzutheilenden Versuche mit dem Kupfermanganerze von Kamsdorf weichen indessen, obwohl sie unter sich sehr gut stimmen, von jenen Zahlen bedeutend ab, und fand sich der Kupfergehalt 3 bis 4 Mal gröfser. Aufserdem aber ergab sich ein gröfserer Sauerstoffgehalt, so dafs sie keine Vergleichung mit Karsten's Analyse zulassen.

Analyse des Kupfermanganerzes von Kamsdorf bei Saalfeld.

Ueber das Vorkommen dieses Minerals hat Herr Bergamtsassessor Tantscher zu Kamsdorf nähere Nachricht gegeben, demzufolge es im Jahre 1838 auf dem vorzugsweise Kupfererze führenden Kronprinzgange des Kamsdorfer Reviers sich zuerst fand. Dieser Gang gehört zu denjenigen gangartigen Lagerstätten des älteren Flötzkalkgebirges, welche Hr. Tantscher bereits in Karsten's Archiv, Bd. XIX der älteren Reihe, und Bd. VII der neueren Folge, beschrieben hat. Er führt hauptsächlich Kupferkies, aufserdem Malachit und Kupfergrün, Rothkupfererz, Ziegelerz, Kupferbraun und in kleinen Parthien selbst gediegen Kupfer. Diese Erze kommen jedoch nicht sämmtlich mit und unter einander vor, sondern sind an gewisse Schichten des Flötzgebirges und an gewisse Teufen gebunden. Zu unterst am bituminösen Mergelschiefer und einige Lachter über demselben, werden die Kupferkiese, in höheren Teufen, im Eisensteinflötz oder den dasselbe vertretenden Schichten, die Kupfersalze und Oxyde gefunden, und mit diesen war auch das Vorkommen des Kupfermanganerzes in der Art verbunden, dafs es für sich, von den anderen Erzen g⁴,

trennt, in kleinen flachen Höhlen lag, welche im Hangenden des Ganges aufsetzten. Dieses relativ höhere oder tiefere Vorkommen der genannten Fossilien ist so constant, daß es selbst beim Betrieb des dortigen Bergbaues leitet, indem man, wenn beim Ortsbetriebe oder Abbau die oxydirten Verbindungen sich zeigen, mit Bestimmtheit darauf rechnen kann, dem Ende des Ganges oder wenigstens der Niederziehung der Schichten nach der Höhe zu nahe zu seyn.

Aehnliche Verhältnisse zeigen die übrigen Gänge des Kamsdorfer Reviers, wie z. B. die Kobaltgänge des Rothenbergs, in denen der schwarze und braune Erdkobalt die oberen Teufen, Speiskobalt die unteren einnimmt.

Es ist klar, daß die Entstehung des Kupfermanganerzes nicht allein im Kupferkies zu suchen ist, sondern es müssen außerdem noch Manganerze oder überhaupt Manganverbindungen vorhanden seyn.

Außerdem führt der Kronprinzgang auf einem, jedoch im Streichen von dem Hauptgange sehr abweichenden Nebentrumm, außer den genannten Kupfererzen auch Kobalt, Kupfernickel, Arsenik- und Schwefelkies, so wie ferner *Schwefelnickel* (Haarkies) in dünnen, büschelförmig auseinanderlaufenden Nadeln, und *Arseniknickel* (NiAs^2), welche ich beide der Güte des Hrn. Tantscher verdanke, und die sich bei der vollständigen quantitativen Untersuchung als solche ergeben haben.

-
- A. Beim Trocknen über Schwefelsäure verliert das Kupfermanganerz schon einen Theil Wasser, der in einem Versuch 7,69 Proc. betrug, und bei Anwendung des Vacuums bis auf 9,33 Proc. stieg.
 - B. Im Wasserbade betrug der Verlust in drei Versuchen 7,22 — 8,03 — 8,65 Proc., aber beim Stehen an der Luft zieht das getrocknete Erz einen Theil des Wassers wieder an.

- C.* Beim Glühen an offener Luft in einem Platinschälchen nimmt das Pulver eine bläulichschwarze Färbung an, und verliert dabei 20,57 Proc. (Wasser und Sauerstoff) an Gewicht.
- D.* Das gepulverte Erz, in einer kleinen Retorte geglüht, lieferte 14,46 Proc., und in einem anderen Versuche 15,13 Proc. Wasser, welches in einer Vorlage, die zum Theil mit Chlorcalcium gefüllt war, aufgesammelt wurde.
- E.* In einem Strom von Wasserstoffgas über der Lampe mit doppeltem Luftzuge geglüht, hinterliess es eine durch reducirtes Kupfer braunroth gefärbte Masse, am Gewicht 68,55 Proc. des Erzes. In drei verschiedenen Versuchen wurde die dabei entwickelte Wassermenge direct bestimmt, und = 28,89 — 28,96 — 28,85 Proc. gefunden.
- F.* Ein Theil feines Erzpulver wurde nach der Methode von Fuchs mittelst Chlorwasserstoffsäure und metallischen Kupfers untersucht, wobei sich eine Portion des Letzteren auflöste, welche 9,14, und in einem zweiten Versuche 9,74 Proc. des Erzes an Sauerstoff entsprach.
- G.* Zu gleichem Zwack wurde eine andere Portion in einem Kolben mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, und das Chlorgas in eine mit schwefliger Säure gesättigte Chlorbaryumlösung geleitet. Aus dem gebildeten schwefelsauren Baryt ergaben sich 8,91 Proc. Sauerstoff, natürlich weniger als im vorigen Versuche, weil dort ausser dem Sauerstoff des zu Oxydul reducirten höheren Manganoxys auch der hinzukommen mußte, welchen das im Erze enthaltene Kupfer- und Eisenoxyd mehr enthält als die Oxydule dieser beiden Metalle.
- H.* Bei der ausführlichen Untersuchung des Erzes wurde folgendes Resultat erhalten, dem ich zwei Analysen anreihen will, welche Hr. Dr. Böttger,

der sich mit dem Kupfermanganerz gleichfalls beschäftigt hat, ausführte und mir freundschaftlichst mittheilte:

		Böttger	
		1.	2.
Manganoxydul	49,99	53,21	54,22
Kupferoxyd	14,67	16,85	16,04
Eisenoxyd	4,70	1,87	1,87
Kalkerde	2,25	2,85	4,41
Baryterde	1,64	1,69	1,90
Talkerde	0,69	—	—
Kobalt- und Nickeloxyd	0,49	0,14	0,13
Kali	0,52	0,64	0,64
Kieselsäure	2,74	—	—
Sauerstoff	8,91 (nach G.)	—	—
Wasser	14,46	16,94	16,94
		<hr/> 101,06.	

Ohne Zweifel sind nicht alle diese Bestandtheile wesentlich, insbesondere die Kieselsäure und das Eisenoxyd, welches als Brauneisenstein das Erz durchzieht, und sich nicht vollkommen davon trennen liefs. Der Kalk ist indessen nicht als kohlenaurer Kalk vorhanden, eben so wenig als Gyps, wegen Anwesenheit des Baryts.

Zieht man nun für 4,7 Eisenoxyd 0,81 Wasser ab, um Fe^2H^3 zu bilden, so bleiben noch 13,65 Wasser übrig.

Die Sauerstoffmenge beträgt mehr, als 50 Manganoxydul erfordern, um sich in Oxyd zu verwandeln (nämlich nur 5,7 Proc.) und weniger als zur Umwandlung in Superoxyd gehören (wozu 11,2 Proc. erforderlich sind). Nimmt man indessen an, es sey 1 At. Manganoxydul gegen 9 At. Mangansuperoxyd vorhanden, und berechnet man die Sauerstoffmengen in dem ersteren, so wie in den übrigen, 1 At. Sauerstoff enthaltenden Oxyden,

indem man sie mit dem Sauerstoffgehalt des Superoxyds und des Wassers vergleicht, so erhält man:

	Sauerstoff.	
5,00 Manganoydul	= 1,12	} 5,32
14,67 Kupferoxyd	= 2,95	
2,25 Kalkerde	= 0,63	
1,64 Baryterde	= 0,17	
0,49 Kobaltoxydul	= 0,10	
0,69 Talkerde	= 0,27	
0,52 Kali	= 0,08	
55,09 Mangansuperoxyd	=	20,18
13,65 Wasser	=	12,13

Diese Sauerstoffmengen verhalten sich fast wie 1 : 4 : 2, besonders wenn etwas Wasser, wie nicht zu zweifeln, hygroskopisches ist, und dann erhält man für das Kupfermanganerz die Formel:

worin R vorzugsweise = Manganoxydul, Kupferoxyd, Kalk und Baryt ist.

II. Schwarzer Erdkobalt.

Außer den älteren unvollständigen Analysen von Klaproth und von Döbereiner scheinen keine bekannt geworden zu seyn.

Ich benutzte zu der Untersuchung die Varietät von Kamsdorf, von welcher Hr. Tantscher mir möglichst reine Stücke mitgetheilt hatte.

Von Chlorwasserstoffsäure wird das gepulverte Fossil schon in der Kälte angegriffen; die Flüssigkeit ist braun, nach dem Erhitzen, wobei viel Chlor entweicht, blau, und nach dem Verdünnen mit Wasser rosenroth. Dabei blieb etwas Kieselsäure zurück.

A. Beim Stehen über Schwefelsäure erlitt das Mineral einen Verlust von 4,28 Proc., der beim Glühen

25,14 Proc., betrug, und dann außer in Wasser auch in etwas Sauerstoffgas bestand.

- B.* Beim Glühen in einer Retorte ergaben sich 21,24 Proc. Wasser, welche in einer Vorlage und Chlorcalciumröhre gesammelt worden waren.
- C.* Ein Theil des Minerals wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, wobei etwas Kieselsäure zurückblieb. Aus der Auflösung fällte Schwefelsäure etwas schwefelsauren Baryt. Schwefelwasserstoffgas schlug sodann Schwefelkupfer nieder, welches Spuren von Zinn, Antimon und Blei enthielt, und auf die gewöhnliche Art, durch Auflösen in Salpetersäure und Fällern mit Kali, in Oxyd verwandelt wurde. Die mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit wurde sodann mit Ammoniumsulfhydrat ausgefällt, und in dem Filtrat Talkerde und Kali nach bekannten Methoden bestimmt.

Um Mangan, Kobalt und Eisen besonders zu bestimmen, wurde eine neue Portion des Erzes in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch Schwefelwasserstoffgas vom Kupfer befreit. Die Flüssigkeit wurde sodann mit kohlensaurem Natron gekocht, und der blafsrothe, jene drei Metalle enthaltende Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und das Ganze zur Trocknifs gebracht. Von den trocknen Chlormetallen wurde ein Theil in einem Strom von trockenem salzsauren Gas erhitzt, und da weder das Ganze noch der Rest sich wägen liefs, so wurde dieser in schwefelsaure Salze verwandelt, aus deren Totalgewicht sich später die Menge der einzelnen Metalle berechnen liefs, da dieselbe in der mit salzsaurem Gas behandelten Portion bestimmt wurde, in sofern man die Chlorüre nämlich in Wasserstoffgas erhitze und dann mit Wasser behandelte, wobei Manganchlorür sich löste, welches durch kohlensaures Natron gefällt wurde, während Kobalt und Eisen metallisch zurückblieben, welche

in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und mittelst kohlensaurem Baryt getrennt wurden.

D. Der Sauerstoffgehalt des Erzes wurde durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und Einleiten des Chlors in eine mit schwefliger Säure gesättigte Chlorbaryumlösung zu 9,47 Proc. bestimmt.

Auf solche Art fanden sich, nach Abzug der Kieselsäure:

		Sauerstoff.	
Manganoxydul	40,05	8,98	
Kobaltoxydul	19,45	4,14	} 5,01
Kupferoxyd	4,35	0,87	
Eisenoxyd	4,56		
Baryterde	0,50		
Kali	0,37		
Sauerstoff	9,47		
Wasser	21,24	18,88	
	<hr/>		
	99,99.		

Bringt man 4,56 Proc. Eisenoxyd = 5,08 Eisenoxydhydrat in Abzug, so bleiben 20,72 Wasser = 18,42 Sauerstoff. Das Mangan ist, der angeführten Sauerstoffbestimmung zufolge, ganz als Superoxyd vorhanden. Sieht man von den geringen Mengen der Erden und des Kalis ab, so verhalten sich die Sauerstoffmengen vom Wasser, Superoxyd und den 1 At. Sauerstoff enthaltenden Oxyden fast = 4 : 4 : 1, so daß man für den schwarzen Erdkobalt die Formel

aufstellen kann.

Der *gelbe Erdkobalt* von Saalfeld ist ein dichtes oder erdiges *Gemenge* von wasserhaltigen arseniksauren Salzen des Eisenoxyds, Kobaltoxyduls und Kalks, und

enthält auch eine geringe Menge Antimon. Er ist unbezweifelt ein Product der Oxydation des Speiskobalts.

III. Psilomelan.

Das von Haidinger mit diesem Namen belegte Manganerz ist von Turner und später von Fuchs untersucht worden, welcher Letztere statt des von Turner angegebenen Baryts in der von ihm analysirten Varietät einen Kaligehalt entdeckte.

Ich habe zur Untersuchung eine traubige Varietät von Horhausen im Siegenschen benutzt, welche der von Fuchs untersuchten aus dem Fichtelgebirge nahe gleich zusammengesetzt ist, und bei der ich Gelegenheit hatte, die von jenem genauen Beobachter angegebene Thatsache zu bestätigen, daß sich nämlich das Kali nach dem Glühen des Fossils durch Wasser zum Theil ausziehen läßt, und zwar im kaustischen Zustande.

	Psilomelan von Horhausen.	Ps. aus dem Fichtel- gebirge, nach Fuchs.
Manganoxydoxydul	81,364	81,8
Sauerstoff	9,182	9,5
Kali	3,044	4,5
Kupferoxyd	0,964	Wasser 4,2
Eisenoxyd	1,428	100.
Kalkerde	0,382	
Natron und Talkerde	0,321	
Kieselsäure	0,535	
Wasser	3,392	
	<hr/> 100,612.	

Die erste Analyse zeigt, mit Uebergang der Nebenbestandtheile, folgende Sauerstoffverhältnisse :

		Sauerstoff.
Manganoxydul	75,70	=16,97
Kali	3,04	= 0,515
Kupferoxyd	0,96	= 0,193
Wasser	3,39	= 3,01.

Es waren auſserdem 14,84 Proc. Sauerſtoff gefunden, welche 66,2 Proc. Manganoxydul oder 81,04 Mangansuperoxyd entsprechen, ſo daſs noch 9,5 Proc. Manganoxydul übrig bleiben würden. Man hätte alſdann:

		Sauerstoff.	
Manganoxydul	9,50	=2,13	} 2,83
Kali	3,04	=0,51	
Kupferoxyd	0,96	=0,19	
Mangansuperoxyd	81,04	=	29,68
Wasser	3,39	=	3,01.

Wenn man annehmen darf, daſs auch hier die Sauerſtoffmengen von R und Mn ſich $=1 : 4$ verhalten, ſo würden 48,3 Proc. Mangansuperoxyd beigemischt ſeyn, was nicht ſo unwahrscheinlich iſt, wenn man weiſs, daſs die traubigen Maſſen des Psilomelans faſt nie homogen ſind, und oft mit Pyrolusit concentriſch ſchalige Lagen bilden.

Berechnet man auf ähnliche Art Turner's Analyſe des Baryt-Psilomelans von Schneeberg, ſo erhält man:

		Sauerstoff.
Manganoxydul	64,93	=14,56
Sauerſtoff	12,22	
Baryt	16,36	
Wasser	6,21	

oder:

		Sauerstoff.	
Manganoxydul	10,53	=2,34	} 4,05
Baryt	16,36	=1,71	
Mangansuperoxyd	66,62	=	22,44
Wasser	6,21	=	5,52.

Es würden hier 22,41 Proc. Mangansuperoxyd abzuziehen seyn; dann aber gilt für diese Varietät (Baryt-Psilomelan) wie für die erste (Kali-Psilomelan) der Ausdruck:

Das Kupfermanganerz, der schwarze Erdkobalt und der Psilomelan lassen sich also als Verbindungen von Mangansuperoxyd mit mehreren Metalloxyden betrachten, welche 1 At. Sauerstoff enthalten, in denen stets das erstere vier Mal so viel Sauerstoff wie diese enthält, während das gleichzeitig in diese Verbindungen eintretende Wasser in einem abweichenden, aber einfachen Verhältniß zu jenen steht. Dafs man künstlich noch keine Verbindungen des Mangansuperoxyds mit Basen hervorgebracht hat, kann wohl kein Grund seyn, ihm die Fähigkeit, unter Umständen elektronegativ aufzutreten, absprechen zu wollen, welche mit den Grundsätzen der elektro-chemischen Theorie durchaus nicht streitet.

Es ist also;

worin $\ddot{R}$ vorzugsweise Kupferoxyd, nächstdem Manganoxydul bedeutet.

worin $\ddot{R}$ vorzugsweise Kobaltoxydul, nächstdem Kupferoxyd bedeutet.

worin $\ddot{R}$ vorzugsweise Manganoxydul und Baryt oder an dessen Stelle Kali bedeutet.