

III.

Analyse der selenhaltigen Fossilien des östlichen Harzes;

von

HEINRICH ROSE.

Da die von mir untersuchten Selenfossilien Blei enthalten, so löste ich sie zur Analyse nicht in Salpetersäure oder Königswasser auf. Denn ich hätte dann das Bleioxyd durch Schwefelsäure fällen müssen*); indessen um die ganze Menge des schwefelsauren Bleioxyds zu erhalten, muß die Flüssigkeit bis zur Trockenheit verdampft, und die trockne Masse so lange erhitzt werden, bis alle freie Säuren, auch die Selen- säure und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure vollständig entfernt worden sind. Bei einer solchen Analyse hätte daher die Quantität des Seleniums nicht bestimmt werden können. Wenn man hingegen das Selenium aus der sauren Auflösung durch schweflige Säure fällt, so erhält man nicht die richtige Menge des Seleniums, weil immer zu gleicher Zeit etwas selenfaures Bleioxyd mit demselben niederfällt, und auch schwefelsaures Bleioxyd und Chlorblei. Man kann zwar aus der mit Wasser verdünnten Auflösung der Selenfossilien in Säuren, durch Schwefelwasserstoffgas das Selenium, das Blei und die meisten andern Metalle fällen, und das Schwefelselenium von den andern Schwefelmetallen durch Digestion mit ei-

*) Fällt man aus der salpetersauren Auflösung des Selenbleis das Bleioxyd durch kohlenfaures Ammoniak, so enthält, selbst bei einem großen Ueberschuß desselben, der Niederschlag noch Selen- säure.

nem Ueberschuß von Hydrothionammoniak, in welchem letztere unlöslich sind, trennen; ich zog es indessen vor, trocknes Chlorgas über die zu untersuchende Selenverbindung streichen zu lassen, um alle Metalle in Chlormetalle zu verwandeln, und das flüchtige Chlorfelen von den nicht flüchtigen Chlormetallen zu trennen.

Der Apparat, dessen ich mich zu den Analysen bediente, war im Wesentlichen der, den Berzelius bei der Untersuchung des Nickelglanzes benutzt hat. An eine kleine längliche Kugel von schwer schmelzbarem Glase wurden zu beiden Seiten 2 Röhren gelöthet, die eine von einem kleinen Durchmesser und von einer Länge von 4 Zoll, die andere von sehr weitem Durchmesser und von 10 bis 12 Zoll Länge. Diese wurde in der Mitte rechtwinklich gebogen, und der ganze Apparat dann gewogen. In die Kugel brachte ich nun das zu untersuchende gepulverte Selenfossil, und wog den Apparat wieder. Die kleinere Röhre wurde nun mit einem Apparate verbunden, aus welchem Chlor sich sehr langsam entwickelte, das durch Chlorcalcium geleitet wurde. Die längere rechtwinklich gebogene Röhre wurde in eine Flasche geleitet, die bis zum 3ten Theile mit Wasser gefüllt worden war. Die Röhre ging durch einen Kork, der die Flasche nicht ganz luftdicht verschloß, und das Ende derselben war einige Linien unter der Oberfläche des Wassers.

Nachdem der ganze Apparat mit Chlor angefüllt worden war, wurde die Kugel sehr schwach aber gleichförmig durch die kleinste Flamme, die man auf einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervor-

bringen kann, erwärmt. Das gebildete Chlorfelen fängt sogleich an, sich zu verflüchtigen. Im Anfange bildet sich Chlorfelen im Minimum von Chlor, das als eine pommeranzengelbe ölige Flüssigkeit durch die Röhre in das Wasser der Flasche fließt und in diesem Selenium absetzt, das sich zwar größtentheils wieder nachher in der Flüssigkeit durch das hindurchströmende Chlor auflöst, von welchem aber immer ein kleiner Theil als Kügelchen auf dem Boden der Flasche bleibt. Nachher indessen bildet sich fast nur Chlorfelen im Maximum von Chlor, das große Aehnlichkeit mit dem Chlorphosphor im Maximum von Chlor hat, und das sich in der Röhre condensirt, und sie verstopfen würde, wenn sie nicht sehr weit ist. Es ist deshalb nothwendig recht oft das gebildete Chlorfelen durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe bis ins Wasser der Flasche zu treiben, was schwierig ist, wenn die gebildete Quantität groß ist. Mir ist im Anfange manchmal dadurch eine Analyse verunglückt, daß das Chlorfelen in der Röhre nicht weit von der Oberfläche des Wassers sich so angeläuft hatte, daß es dem Chlorgase den Durchgang versperrte. — Es ist durchaus nothwendig, daß das Chlorgas sehr langsam entwickelt werde, denn folgen sich die Blasen des Gases schnell, so hat das Chlorfelen, das sie enthalten, nicht Zeit sich im Wasser zu zersetzen, und es würde zum Theil unzersetzt als Rauch durch die kleine Oeffnung des Korkes dringen.

Ich ließ gewöhnlich das Chlorgas über das erwärmte Selenfossil einen halben Tag lang streichen; es waren dann alle Metalle des Fossils vollständig in Chlormetalle verwandelt. Nur einige Mal blieben beim Auf-

lösen der nicht flüchtigen Chlormetalle Spuren von unzersetztem Fossil zurück, die leicht gewogen, und von der angewandten Menge abgezogen werden konnten. Die Operation war beendet, wenn, nachdem ich durch eine kleine Spirituslampe das Chlorselen so weit wie möglich von der Kugel entfernt hatte, sich kein neues Chlorselen mehr bildete. Dann ließ ich die Kugel vorsichtig allmählig erkalten, damit das Glas derselben nicht durch das zu schnelle Erkalten des geschmolzenen Chlorbleies zerspringe. Nach dem Erkalten schnitt ich das Ende der weitem Röhre, in welchem noch Chlorselen war, mit einer Feile ab, ließ es in die Flüssigkeit der Flasche fallen, reinigte es, und wog dann die Kugel mit den nicht flüchtigen Chlormetallen mit der gereinigten Röhre, um das Gewicht jener zu finden.

Enthielt das Fossil Eisen, so fand sich ein Theil des Chloreisens in der Röhre, ein anderer bei den nicht flüchtigen Chlormetallen.

Es ist bei diesen Analysen durchaus nothwendig, nur so viel Hitze zu geben, als hinlänglich ist, um das Chlorselen zu verflüchtigen, und keine stärkere, weil dann auch das Chlorblei anfängt, sich etwas zu verflüchtigen.

Aus der Flüssigkeit in der Flasche, die als Vorlage diente, wurde das Selenium, nachdem Salzsäure hinzugesetzt wurde, durch schwefligsaures Ammoniak gefällt. Das Selenium wurde auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, getrocknet und gewogen. So leicht es ist, aus einer Auflösung von Selenensäure das Selenium durch schweflige Säure vollständig zu fällen, so schwierig ist es, wenn dieß aus der Auflö-

fung des Chlorselens in Wasser, durch welches lange Chlorgas geströmt hat, geschehen soll. Bekanntlich färbt sich eine Auflösung von Selen Säure durch Zusatz von schwefliger Säure nach einigen Augenblicken zinnroth, aber in dieser Flüssigkeit erhielt ich, gleich nach Beendigung der Operation weder durch schweflige Säure, noch durch Schwefelwasserstoffgas einen Niederschlag, wenn auch von beiden ein großer Ueberschuß hinzugefügt worden, daß alles überflüssige Chlor vollständig fortgeschafft worden war *). Durch langes Digeriren mit schwefliger Säure kann man jedoch alles Selenium gewinnen, wenn man mit gehöriger Vorsicht arbeitet. Ich verfuhr gewöhnlich so, daß ich zu der Flüssigkeit Salzsäure hinzusetzte, und dann schwefligsaures Ammoniak, die Flasche darauf verkorkte, jedoch nicht sehr fest, und sie 24 Stunden stehen ließ. Ich kochte sie dann, und filtrirte das ausgeschiedene Selenium. Die abfiltrirte Flüssigkeit behandelte ich auf gleiche Weise; ich erhielt wieder einen Theil Selenium, das ich auf das Filtrum des schon früher erhaltenen brachte, und so verfuhr ich so oft, bis die vom zuletzt abgeschiedenen Selenium abfiltrirte saure Flüssigkeit durch langes Digeriren und Kochen mit schwefligsaurem Ammoniak kein Selenium mehr fallen ließ. Es ist nothwendig, sehr vorsichtig beim Fallen des Seleniums zu seyn, um die ganze Menge desselben zu erhalten; ich erhielt

*) Läßt sich aus der Flüssigkeit das Selenium sogleich durch schweflige Säure fällen, so verliert jene diese Eigenschaft, wenn durch eine andere Quantität derselben ein neuer Strom von Chlorgas geleitet wird. — Ich werde in einer andern Abhandlung diese Erscheinung zu erklären suchen.

im Anfange bei meinen Analysen dadurch einen großen Verlust an Selenium, daß ich nach mehrmaligem Kochen der sauren Auflösung mit schwefligsauren Ammoniak schon die ganze Menge des Selen gefüllt glaubte.

Aus der vom Selenium abfiltrirten Flüssigkeit fällte ich nun das Eisen, und andere Metalle, deren Chlorverbindungen flüchtig sind, wenn sie vorhanden waren.

Ich habe von den mir durch Herrn Zinken überschiedten Fossilien nur 5 Arten untersucht, weil nur so viele sich zu einer quantitativen Analyse eigneten; die 6te Art, die aus Selen, Kupfer, Blei und Silber besteht, konnte nicht genau mechanisch vom Kupferkies getrennt werden, mit dem sie, so wie mit Bitterspath innig gemengt ist.

I. *Selenblei*. Unter den mir überschiedten Mineralien fand sich dieß am häufigsten. Es ist im Aeufßern dem Bleiglanze so ähnlich, daß es sich schwer von ihm unterscheiden läßt. Die Stücke, die mir zur Analyse dienten, waren frisch bleigrau, stark und metallisch glänzend, das Selenblei war in ihnen derb und eingesprenkt, in Bitterspath eingewachsen, von dem man es indessen leicht zur Analyse durch Digestion mit verdünnter Salzsäure trennen kann. Sie waren im Bruch mehr oder weniger feinkörnig, seltener etwas grobkörnig, und dann deutlich blättrig; die Richtungen der Blätterdurchgänge aber nicht zu bestimmen; sie waren milde und weich.

Da das durch Salzsäure gereinigte Fossil vor dem Löthrohre nur Blei und Selen zeigte, und in einer kleinen an einem Ende zugeschmolzenen Röhre selbst

bei starker Hitze kein Sublimat gab und dabei un-
schmelzbar blieb, so war eigentlich eine quantitative
Analyse überflüssig. Ich analysirte jedoch eine sehr
reine Stufe, in der ich durchs Löthrohr keine Spu-
ren von Eisen und Kupfer entdecken konnte. Ich er-
hielt aus 3,221 Gr. des gereinigten Fossils durch Be-
handlung mit Chlorgas 3,104 Gr. Chlorblei, die 2,313
Gr. Blei oder 71,81 Procent entsprechen. Das Chlor-
blei löste sich vollständig in Wasser auf, ohne Chlor-
silber oder unzersetztes Fossil als Rückstand zu lassen.
Ich erhielt ferner aus 3,327 Gr. des Fossils 0,918 Gr.
Selenium oder 27,59 Procent. Diese Resultate kom-
men der berechneten Zusammensetzung des Selen-
bleies (72,3 Blei und 27,7 Selen) sehr nahe.

Um indessen zu untersuchen, ob das Selenblei
nicht eine Spur Schwefel enthielt, was durch das
Löthrohr nicht zu entdecken ist, wurde eine Quanti-
tät desselben mit Chlor behandelt, und das Sublimat
wie bei den quantitativen Analysen in Wasser geleitet.
Zur Flüssigkeit, nachdem sie mit vieler Salzsäure ver-
setzt worden war, wurde eine Auflösung von salzsau-
rem Baryt getropfelt. Es setzte sich indessen nicht ei-
ne Spur von schwefelsaurem Baryt ab, nachdem zur
Flüssigkeit hinlänglich Wasser hinzugefügt worden,
um eine Fällung von salzsaurem Baryt zu verhindern.
Dieser Versuch wurde an mehreren andern Stufen des
Selenbleies mit demselben Erfolge wiederholt.

Oft enthält das Selenblei Eisen, und bei der Ana-
lyse eines Selenbleies, das ich indessen nicht durch
Salzsäure gereinigt, sondern mit dem eingemengten
Bitterspathe analysirt hatte, erhielt ich 0,27 Procent

Kupfer, das man in diesem Stücke auch deutlich durchs Löthrohr entdecken konnte.

II. *Selenblei mit Selenkobalt.* Von diesem Fossil sandte mir Hr. Zinken vor 1½ Jahren nur ein kleines Stück und schrieb dabei, daß es ihm mit dem sogenannten Kobaltbleierz von Clausthal gleich zusammengesetzt schien. Im Aeußern ist es dem Selenblei vollkommen ähnlich, kommt auch wie dieses in Bitterspath eingewachsen vor, von dem es sich durch verdünnte Salzsäure befreien ließe, ohne dadurch zersetzt zu werden. Es unterschied sich aber in diesem gereinigten Zustande von dem Selenblei besonders dadurch, daß es in einer an einem Ende zugeblasenen Röhre ein Sublimat gab, das sich wie reines Selenium verhielt, und daß es vor dem Löthrohre mit Flüssen auf Kohle behandelt, die Reaction des Kobalts zeigte.

1,782 Gr. davon wurden mit Chlor auf die oben angeführte Weise behandelt. Ich erhielt aus dem Destillate 0,560 Gr. Selenium und nach Abscheidung desselben noch 0,011 Gr. Eisenoxyd durch Ammoniak, die 0,008 Gr. Eisen entsprechen. Die nicht flüchtigen Chlormetalle wurden mit Wasser behandelt, worin sie sich ohne Chorsilber zu hinterlassen auflösten. Die Flüssigkeit wurde, nachdem Schwefelsäure hinzugesetzt worden, zur Trockenheit abgedampft und die trockene Masse erhitzt, um die überschüssig hinzugesetzte Schwefelsäure zu verjagen. Nachdem sie mit Wasser übergossen, blieben 1,668 Gr. schwefelsaures Bleioxyd, die 1,131 Gr. Blei enthalten, zurück. Aus der Flüssigkeit wurde das Kobaltoxyd mit kauftischem Kali heiß niedergeschlagen. Ich erhielt 0,060 Gr.; es hatte indessen das kauftische Kali

nicht alles Kobaltoxyd niedergeschlagen, denn ich erhielt aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch Hydrothionammoniak noch Schwefelkobalt. Da die Menge desselben gering war, so glühte ich es sehr stark beim Zutritt der Luft, und nahm das Geglühte, 0,012 Gr. für Kobaltoxyd *), so daß die ganze Menge desselben 0,072 Gr. war, die 0,056 Gr. Kobalt entsprechen. Das Oxyd enthielt noch sehr geringe Spuren von Blei und Eisen, die ich indessen nicht trennte. — Das Resultat der Analyse war also:

Blei	1,139
Kobalt	0,056
Selen	0,560
Eisen	0,008
Verlust	0,019
	<hr/>
	1,782

oder in Procenten:

Blei	63,92
Kobalt	3,14
Selen	31,42
Eisen	0,45
Verlust	1,07
	<hr/>
	100,00

63,92 Blei nehmen 24,47 Selen auf um Selenblei mit 2 Atomen Selen zu bilden. Das Kobalt kann indessen mit dem Selen nicht als CoSe_2 verbunden seyn,

*) Sehr kleine Quantitäten von vielen Schwefelmetallen, die auf nassem Wege bereitet worden, verwandeln sich auf diese Weise in Oxyde, die keine Schwefelsäure enthalten; ist indessen die Quantität derselben groß, so enthält das Geglühte eine beträchtliche Menge Schwefelsäure.

weil dann die Analyse zu viel Selen gegeben haben würde, da in diesem Falle 3,14 Kobalt nur 4,22 Selen aufnehmen. Da indessen das Fossil beim Erhitzen in einem Kolben ein Sublimat von Selen giebt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß das Kobalt in diesem Fossil als Co Se^4 enthalten ist, eine Verbindung, die dem Schwefelkiese analog wäre, der auf 1 Atom Eisen 4 Atome Schwefel enthält. Dann würden 3,14 Kobalt 8,44 Selen aufnehmen, oder etwas mehr als $\frac{1}{2}$ von der Menge, die das Blei enthält. Da indessen das Kobalt noch Spuren von Blei und Eisen enthielt, so kann man wohl mit Sicherheit annehmen, daß die Zusammensetzung des Fossils durch die Formel $\text{Co Se}^4 + 6 \text{Pb Se}^2$ ausgedrückt werden kann *).

Man könnte dieses Fossil, das eine Verbindung nach einem bestimmten Verhältnisse zu seyn scheint, *Selenkobaltblei* nennen.

III. *Selenblei mit Selenkupfer*. Unter den mir zugesandten Selenfossilien erhielt ich 2 Stufen, die im äußern Ansehen sich vollkommen gleich waren. Beide waren von bleigrauer Farbe, derb und sehr feinkörnig im Bruche, bildeten aber sehr gleichförmige Massen, so daß sie sich wohl zu einer quantitativen Analyse eigneten. Sie waren zwar mit Kalkspath oder Bitterspath umwachsen, aber nicht damit gemengt, wie es gewöhnlich das Selenblei ist. Beide Fossilien unterschieden sich indessen sehr durch ihre verschiedene Schmelzbarkeit. Sie schmolzen zwar sehr leicht, sowohl in einem kleinen Kolben, als auch auf Kohle,

*) Wegen der zu geringen Menge des Fossils habe ich die Analyse desselben nicht wie die der andern wiederholen können.

jedoch das eine schwerer als das andere, das so leichtflüssig wie Graupfiegls glänzerz war und schon durch die Hitze einer kleinen Spirituslampe schmolz. — Vor dem Löthrohre verhielten sie sich fast gleich.

Ich werde hier zuerst von dem schwerer schmelzbaren Fossilie reden. Die Analyse geschah durch Chlor, wie die der andern Selenfossilien. 2,710 Gr. gaben 0,812 Gr. Selenium. Aus der vom Selenium abfiltrirten Flüssigkeit schlug kauftisches Ammoniak 0,018 Gr. Eisenoxyd nieder, die 0,012 Gr. Eisen entsprechen. Vor dem Löthrohre zeigte dieses Eisenoxyd noch Spuren von Blei, das durch etwas zu starke Hitze als Chlorblei überdestillirt und als basisch salzsaures Bleioxyd niedergefallen war. Die vom Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit gab noch mit Hydrothionammoniak einen geringen Niederschlag, der beim Zutritt der Luft geglüht 0,0015 Gr. wog und Bleioxyd war.

Die nicht flüchtigen Chlormetalle lösten sich ohne Chlor Silber zu hinterlassen bis auf einen Rückstand von 0,027 Gr. unzeretzten Minerals in Wasser auf. Nachdem zu der Auflösung Schwefelsäure gesetzt worden war, wurde sie bis zur Trockenheit abgedampft, worauf die trockne Masse bis zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure erhitzt, und dann mit Wasser übergossen wurde. Ich erhielt 2,375 Gr. schwefelsaures Bleioxyd, das indessen etwas röthlich war und vor dem Löthrohre schwache Eisenreactionen zeigte. Ich digerirte deshalb 1,937 Gr. davon mit concentrirter Salzsäure, filtrirte die Auflösung, und nachdem ich sie mit Wasser verdünnt hatte, entfernte ich das aufgelöste Blei durch Schwefelwasserstoffgas. Die vom Schwefel-

blei abfiltrirte Flüssigkeit gab, nachdem sie erhitzt und mit Salpetersäure versetzt worden war, mit Ammoniak einen Niederschlag von 0,005 Gr. Eisenoxyd. Diefs macht auf 2,373 Gr. schwefelsaures Bleioxyd 0,006 Eisenoxyd, und die eigentliche Menge von jenem ist daher nur 2,367 Gr.

Zu der Flüssigkeit, die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirt worden war, wurde kauftisches Ammoniak gesetzt, und dadurch ein Niederschlag von 0,0185 Gr. erhalten, der kupferoxydhaltiges Eisenoxyd war. Er wurde in Salzsäure aufgelöst, und das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen. Die geringe Menge des erhaltenen Schwefelkupfers wurde geglüht, und als Kupferoxyd berechnet. Es wog 0,0115 Gr. Die Menge des Eisenoxyds ist daher nur 0,007 Gr.

Aus der vom Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit wurde das Kupferoxyd heifs durch kauftisches Kali niedergeschlagen. Ich erhielt 0,252 Gr. Kupferoxyd. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Hydrothionammoniak noch einen geringen Niederschlag, der geglüht 0,004 Gr. wog und Kupferoxyd war.

Das Resultat der Analyse war also:

Selenium	0,812	
Eisen (mit Spuren von Blei)	0,012	
Blei	1,617	{ aus 2,367 Gr. schwefels. Bleioxyd - 0,0015 Gr. Oxyd
Eisen	0,009	{ aus 0,006 Gr. Eisenoxyd - 0,007 - - -
Kupfer	0,213	{ aus 0,0115 Gr. Kupferoxyd - 0,252 - - - - 0,004 - - -
Unzersetztes Fossil	0,027	
Verlust	0,020	
	<hr/>	
	2,710	

oder in Procenten:

Selenium	29,96
Eisen mit Blei	0,44
Blei .	59,67
Eisen .	0,33
Kupfer .	7,86
Unzersetztes Fossil	1,00
Verlust .	0,74
	<hr/>
	100,00 *)

59,67 Blei nehmen 22,86 Selen auf um Selenblei zu bilden. Nimmt man an, daß das Kupfer im Fossil mit einem Atome Selen verbunden sey, so würden 7,86 Kupfer 4,95 Selen aufnehmen; dann würde indessen viel Selenium überschüssig vorhanden seyn. Nimmt man an, daß das Kupfer mit 2 Atomen Selenium verbunden sey, wie in dem Selenkupfer, das entsteht, wenn Selenwasserstoffgas durch Kupferoxydauflösungen geleitet wird, so würde es 9,86 Selen aufnehmen, und dann hätte die Analyse zu wenig Selen gegeben. Wahrscheinlich ist das Kupfer, theils als $Cu Se$, theils als $Cu Se^2$ in diesem Fossil enthalten, und beide Verbindungen scheinen in einem sehr einfachen Verhältnisse gegen einander zu stehen; doch da das Fossil nicht krystallinisch ist, so will ich keine weitere Vermuthung über die eigentliche Zusammensetzung wagen **).

*) Wurde dieses Fossil in Salpetersäure aufgelöst, so gab die Auflösung keinen Niederschlag mit salzsaurem Baryt, ein Beweis, daß kein Silber und kein Schwefel im Fossil enthalten ist.

**) Bei einer Wiederholung der Analyse erhielt ich 57,13 Blei ge-

Ich habe mich überzeugt, daß wenigstens ein Theil des Kupfers im Fossil mit zwei Atomen Selen verbunden seyn kann, obgleich das Fossil durch Erhitzung in einem kleinen Kolben kein Selenium verliert, wie man vermuthen sollte, wenn es $Cu Se^2$ enthält. — Ich schmolz Selenblei mit Selenkupfer zusammen, das ich durch Erhitzung von Kupferspähnen und Selenium erhalten hatte, und das so stark gegläht worden war, daß es kein überflüssiges Selenium enthalten konnte. Ich erhielt dadurch ein ziemlich leichtflüssiges Gemisch der beiden Selenmetalle, das leichter schmolz als Selenkupfer allein. Zu diesem konnte ich eine ziemlich bedeutende Menge von freiem Selenium bei gehöriger Vorlicht hinzufügen, ohne daß es durch Erhitzung davon getrennt werden konnte. Die Mischung wurde dadurch nur weit leichtflüssiger, und das um so mehr, je mehr $Cu Se^2$ sich bildete *).

IV. *Selenblei mit Selenkupfer in einem andern Verhältnisse.*

Das leichter schmelzbare von jenen beiden Fossilien giebt ebenfalls kein Sublimat bei Erhitzung in einem Kolben, wenn es rein ist; ein großer Theil des Fossils hatte aber eine violette Farbe, und dieser gab

gen 9,55 Kupfer, welches indessen noch Eisen enthielt, das nicht von ihm getrennt wurde.

*) Ähnliche Erscheinungen finden bei manchen Schwefelmetallen Statt. So würde z. B. eine Verbindung von einem Atome Kobalt mit 4 Atomen Schwefel, Schwefel verlieren, wenn man sie allein in einem Kolben erhitzt; sie zeigt indessen diese Eigenschaft nicht, wenn sie wie im Glanzkobalt mit Arsenikobalt verbunden ist.

durch Erhitzung ein schwarzes Sublimat, das wie Selenium ansah, indessen mit Soda in einem Kolben erhitzt Quecksilberkugeln gab und Selenquecksilber war. Die Menge des Selenquecksilbers, das in diesen violetten Stücken enthalten ist, ist größer, wenn die Farbe desselben dunkler violett, und geringer, wenn sie lighter ist. Wegen dieser ungleichen Menge des Selenquecksilbers in den violetten Stücken, habe ich sie nicht quantitativ untersucht. Zur Analyse wurden daher sorgfältig Stücke gewählt, die nichts von der violetten Substanz enthielten.

1,010 Gr. mit Chlorgas behandelt gaben 0,346 Gr. Selenium. Die vom Selen abfiltrirte Flüssigkeit mit kauftischem Ammoniak übersättigt und mit Hydrothionammoniak behandelt, gab einen Niederschlag der gegläut 0,021 Gr. wog und aus Eisen und Bleioxyd bestand.

Die nicht flüchtigen Chlormetalle lösten sich im Wasser bis auf 0,018 Gr. Chlor Silber auf, die 0,013 Gr. Silber entsprechen. Die vom Chlor Silber abfiltrirte Flüssigkeit wurde ganz so behandelt, wie die Auflösung der nicht flüchtigen Chlormetalle bei der Analyse des vorhergehenden Minerals. Ich erhielt 0,7015 Gr. schwefelsaures Bleioxyd und 0,195 Gr. Kupferoxyd.

Das Resultat der Analyse war daher:

Selenium	.	0,346
Kupfer	.	0,136
Blei	.	0,479
Silber	.	0,013
Blei- und Eisenoxyd		0,021

1,015

oder in Procenten:

Selenium	.	84,26
Kupfer	,	15,45
Blei	.	47,43
Silber	,	1,29
Eisen- und Bleioxyd		2,08
		<hr/>
		100,51

Der Ueberschuß rührt davon her, daß ich den Sauerstoffgehalt von 2,08 Procent Blei und Eisenoxyd nicht abgezogen habe *).

47,43 Blei nehmen 18,15 Selen auf, um Selenblei zu bilden, und 15,45 Kupfer 9,69 Selen um $CuSe$ und 19,38 Selen um $CuSe^2$ zu bilden. Was ich von der wahrscheinlichen Zusammenfetzung der vorhergehenden Verbindung gesagt habe, gilt auch von diesem Fossil; es scheint fogar, als wenn dasselbe Verhältniß zwischen den beiden Verbindungen des Kupfers ($CuSe$ und $CuSe^2$) Statt finde.

Ich schlage vor, diese beiden Mineralien, die vielleicht nicht nach bestimmten Verhältnissen zusammenfetzt sind, durch die Namen *Selenkupferblei* und *Selenbleikupfer* zu unterscheiden. Die schwerer schmelzbare Verbindung, die weniger Kupfer enthält als die leichter schmelzbare, würde mit ersterem Namen, die mehr kupferhaltige mit letzterem Namen bezeichnet werden.

*) Bei einer Wiederholung der Analyse erhielt ich 14,23 Procent Kupfer, 1,09 Silber und 50,27 Blei. Der Unterschied zwischen den beiden Analysen ist weit größer, als er bei 2 Analysen eines krytallinischen Fossils Statt finden muß.

V, *Selenblei mit Selenqueckfilber*. Die Analysen dieses Fossils haben mir mehr Mühe gemacht, als die der übrigen Selenfossilien, weil das Selenqueckfilber sehr ungleich mit dem Selenblei verbunden, und ein und dieselbe Stufe dieses Fossils an den verschiedenen Stellen so ungleich zusammengesetzt ist, daß ich sehr verschiedene Resultate erhielt wenn ich zwei Analysen von einer und derselben Stufe unternahm. Im Aeußern läßt sich ein Selenblei, das gar kein Selenqueckfilber, von solchen, die wenig oder viel davon enthalten, gar nicht unterscheiden, denn letztere gleichen dem reinen Selenblei in der Farbe; sie finden sich auch nur derb und eingesprengt in Bitterspath. In manchen Stücken ist es feinkörnig im Bruche, in andern grobkörnig, und dann lassen sich aus der Stufe Theile herausbrechen, die einen sehr deutlichen dreifachen Blätterdurchgang nach den Flächen des Würfels haben. Ich habe bei vielen solchen Stufen dieses Fossils die Bemerkung gemacht, daß immer das Selenblei, welches am entferntesten vom Bitterspath war, mit dem meisten Selenqueckfilber verbunden ist; und daß das, was unmittelbar an ihn gränzte, ganz davon rein war. Wenn das Fossil deutlich blättrig ist, so finden sich die blättrigen Stellen nur in jenem; dieses (an den Bitterspath gränzende) ist immer nur feinkörnig. — Es ist sehr leicht sich davon zu überzeugen, ob ein Selenblei reich an Selenqueckfilber ist oder nicht. Reines Selenblei giebt in einem kleinen Kolben erhitzt kein Sublimat und schmilzt nicht. Enthält es aber Selenqueckfilber, so sublimirt sich diese als ein schwarzes, sehr krySTALLINISCHES Sublimat, und dieses ist um so bedeutender, je mehr Selenqueckfilber

mit dem Selenblei verbunden ist. Ist die Menge des ersteren groß, so kocht das Fossil im Anfange stark, während sich das Selenqueckfilber sublimirt, und es bleibt endlich unschmelzbares Selenblei zurück. Gewöhnlich bildet sich durch die Luft des Kolbens etwas selenlaures Queckfilberoxyd, das etwas flüchtiger als das Selenqueckfilber ist, und man kann dieses gänzlich in jenes verwandeln, wenn man das Fossil in einer an beiden Enden offenen Röhre erhitzt. Das selenlaure Queckfilberoxyd schmilzt zu gelblichen Tropfen, und ähnelt dadurch in seinem Verhalten etwas dem Oxyde des Tellurs, dessen Gegenwart ich deshalb in diesen Fossilien vermuthete, die ich mich überzeugte, daß sie Queckfilber enthielten. Man erkennt indessen die Gegenwart des Queckfilbers in diesem Mineral sogleich, wenn man es in einem kleinen Kolben mit trockner Soda schmilzt, in welchem Fall sich sogleich regulinisches Queckfilber sublimirt.

Erhitzt man selenqueckfilberhaltiges Selenblei in einem Kolben allein, so sublimirt sich außer dem Selenqueckfilber zuweilen auch eine mehr oder minder bedeutende Quantität von metallischem Queckfilber. Dieß wird indessen nur von dem eingemengten Bitterspath aus dem Selenqueckfilber erzeugt, das durch jenen zersetzt wird.

Zu einer quantitativen Analyse wählte ich sehr ausgezeichnete kubische Stücke, deren specifisches Gewicht ich in einem Versuche 7,8765, und in einem andern bei einer veränderten Menge 7,804 fand. Die Analyse geschah wie die der andern Selenfossilien durch Chlor, aber der Gang der Analyse mußte ein

ganz anderer seyn, da mit dem Chlorfelen sich auch das Chlorqueckfilber verflüchtigte. Der Chlor verband sich bei diesen Analysen mit dem Queckfilber immer zu Queckfilbersublimat, nie zu Calomel, und deshalb löste sich das Sublimat vollständig in der vorgeschlagenen Flüssigkeit auf. Das Queckfilbersublimat hat wohl einige Aehnlichkeit mit dem Chlorfelen im Maximum; es ist indessen etwas weniger flüchtig, und besteht mehr aus langen, glänzenden Nadeln, die man nie beim Chlorfelen findet.

Mehrere Versuche mißglückten mir, das Queckfilberoxyd von der Selenäure in der Flüssigkeit zu trennen, in welcher das Sublimat aufgelöst worden war. Berzelius bemerkt schon, daß die Trennung der Selenäure vom Queckfilberoxyde nur unvollständig durch kohlenfaure und kausische Alkalien geschieht; und in der That läßt sich das Queckfilberoxyd auch nicht aus andern Auflösungen vollständig durch Alkalien niederschlagen *). Ich versuchte das Queckfilber von dem Fossile dadurch abzuscheiden, daß ich letzteres im gepulverten Zustande mit trockenem, kohlenfaurem Natron oder Kalk gemengt und erhitzt hatte. Es ist aber schwer auf diese Weise die ganze Menge des Queckfilbers zu erhalten.

*) Wenn man eine Queckfilbersublimat-Auflösung kalt oder kochend mit kausischen oder kohlenfauren Alkalien behandelt, so erzeugt sich in der vom Queckfilberoxyd abfiltrirten Flüssigkeit immer, nachdem sie sauer gemacht worden, durch Schwefelwasserstoffgas ein ziemlich bedeutender Niederschlag von Schwefelqueckfilber.

Das Hydrothion - Ammoniak aber schlägt das Queckfilber aus seinen alkalischen Auflösungen vollständig als Schwefelqueckfilber nieder, und nach Versuchen, die ich darüber angestellt, löst auch ein großer Ueberschuß von Hydrothionammoniak nicht Schwefelqueckfilber auf, wenigstens nicht in der Kälte. Ich vermuthete diese nicht, da die Bereitung des Zinnobers auf nassem Wege auf der Auflöslichkeit des Schwefelqueckfilbers im heißen Hydrothionkali beruht.

1,558 Gr. des Fossils hinterließen 1,168 Gr. Chlorblei, die 0,870 Gr. Blei enthalten. Beim Auflösen in Wasser blieb weder Hornsilber zurück, noch zeigten sich sonst Spuren von fremden Metallen.

Die Flüssigkeit, in welcher die flüchtigen Chlormetalle aufgelöst waren, wurde, nachdem sie ammoniakalisch gemacht worden, mit einem Ueberschuß von Hydrothionammoniak versetzt, wodurch Schwefelqueckfilber sich fällte, das auf einem gewogenen Filtrum filtrirt wurde. Nach sorgfältigem Trocknen wog es 0,306 Gr. Ich habe es nicht besonders analysirt, indessen da das angewandte Hydrothionammoniak frisch bereitet war, so konnte es keinen freien Schwefel enthalten. Es enthielt daher 0,264 Gr. Queckfilber. Die vom Schwefelqueckfilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure sauer gemacht und erwärmt, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen. Das ausgeschiedene Schwefelselen wurde in Königswasser oxydirt, und die Auflösung desselben der Flüssigkeit hinzugefügt, aus welcher es gefällt worden. Nachdem die Salpetersäure des Königswassers so viel wie mög-

lich durch Salzsäure zerlegt worden war, schlug ich durch schwefligsaures Ammoniak das Selen nieder. Ich erhielt 0,589 Gr. Das Resultat der Analyse war also:

Selenium	0,389
Blei	0,870
Queckfilber	0,264
Verlust	0,035
	<hr/>
	1,558

oder in Procenten:

Selen	24,97
Blei	55,84
Queckfilber	16,94
Verlust	2,25
	<hr/>
	100,00

Der Verlust ist zu groß, um eine genaue Auslegung des Resultats zuzulassen. Ich habe indessen Ursache zu vermuthen, daß er vorzüglich in Selenium bestand. 55,84 Blei nehmen 21,59 Selen auf und 16,94 Queckfilber 6,65 Selen. Man könnte glauben, daß die Zusammensetzung dieses Fossils vielleicht durch die Formel $HgSe^2 + 5PbSe^2$ ausgedrückt werden könne; ich habe mich indessen davon überzeugt, daß in diesem Fossil das Selenblei mit dem Selenqueckfilber nicht in einem bestimmten Verhältnisse verbunden sey, sondern daß beide sich (als isomorphe Körper) in allen Verhältnissen vereinigen können, ohne die Form zu ändern. Denn ich behandelte auf gleiche Weise mit Chlor, 0,900 Gr. von derselben Stufe, die ich zur angeführten Analyse benutzt hatte. Ich wählte absichtlich ebenfalls nur kubische

Bruchstücke, die durchaus das nämliche Ansehen hatten, wie die, die ich früher untersucht hatte; ich erhielt indessen nur 0,350 Gr. Chlorblei. Diese enthalten 0,246 Gr. Blei, und berechnet man daraus die Zusammensetzung des Fossils, so erhält man:

Selen	27,98
Blei	27,33
Quecksilber	44,69
	<hr/>
	100,00

ein dem vorigen ganz verschiedenes Resultat.
