

II. Mineralanalysen.

1. *Rothkupfererz von Landu in Bengalen.*

Die sehr reinen Proben des Erzes, das häufig mit Kupferglanz und Malachit verwachsen vorkommt, waren von meinem verehrten Freunde, Hrn. Direktor Stöhr, aus Indien hierher gebracht und mir zur Analyse übergeben worden.

Sie zeigten eine schwärzlich braunrothe Farbe, rötheren Strich und feinkörnig krystallinische Structur. Das specifische Gewicht wurde zu 5,6233 gefunden.

Ueber Schwefelsäure, beim Erhitzen auf 100° und im Kohlensäureströme auf 150° verlor das in mehr oder weniger hellen Abstufungen rothbraune Pulver kaum nachweisbare Spuren von Wasser. Die qualitative Analyse ergab Kupferoxydul, Kupferoxyd, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia und Kieselsäure; andere Bestandtheile, namentlich Schwefel und Kohlensäure, konnten nicht nachgewiesen werden.

Die quantitative Analyse wurde folgendermassen ausgeführt:

Die feingepulverte, völlig getrocknete Substanz wurde in einem gewogenen Kölbchen im Sauerstoffströme stark erhitzt. Hierbei ging die rothbraune Farbe in reines Schwarz über und es fand beträchtliche Gewichtszunahme statt. Mit dieser Behandlung wurde fortgefahren, bis das Gewicht constant blieb. Die in Salzsäure gelöste Masse wurde hierauf zur

Abscheidung von Kieselsäure zur Trockne verdampft, nach dem Befeuchten mit Salzsäure wieder in Wasser gelöst, und das Abgeschiedene auf dem Filter gesammelt. Aus der Lösung wurde alles Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt, und unter den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln nach der Lösung in Salpetersäure durch reine kochende Kalilauge als Kupferoxyd ausgefällt. Aus dem Filtrat vom Schwefelkupferniederschlage wurden Eisenoxyd und Thonerde durch kohlenstoffsaures Ammoniak abgeschieden und einmal vermittelt Kalilauge wie gewöhnlich getrennt. Der Kalk wurde als Oxalat niedergeschlagen und als Carbonat gewogen, die Magnesia als Pyrophosphat zur Bestimmung gebracht.

0,8129 Gramm nahmen nach dem Erhitzen im Sauerstoffstrome das Gewicht 0,8713 Gramm an. Die Sauerstoffzunahme betrug also 0,0584 Gramm oder 7,18 Proc., das Totalgewicht jetzt also, gegen das ursprüngliche, 107,18 Proc.

Aus der Salzsäurelösung wurden dann abgeschieden:

Unlösliches (Kieselsäure etc.)	0,0083 Gr. od.	1,02 Pct.	
Kupferoxyd	0,8495 » od.	104,50 »	
Eisenoxyd und Thonerde	0,0061 » od.	0,75 »	
Magnesiumpyrophosphat	0,0022 » od.	0,10 »	Magnesia.
Calciumcarbonat	0,0094 » od.	0,65 »	Kalk.
			<hr/>
	Summa =	107,02 Pct.	

Der Ueberschuss über 100 bedeutet auch hier die Gewichtszunahme durch Oxydation des Kupferoxydules zu Oxyd. Aus der direct gefundenen Sauerstoffzunahme berechnet sich danach folgende Zusammensetzung der Erzprobe in 100 Theilen:

Kupferoxydul	=	63,72
Kupferoxyd	=	33,60
Kieselsäure etc.	=	1,02
Eisenoxyd und Thonerde	=	0,75
Kalk	=	0,64
Magnesia	=	0,10

Summa 99,83

Nach einer von meinem Assistenten, Herrn Bernhard Schwalbe, ausgeführten Analyse nahm eine andere feingepulverte Erzprobe 5,65 Pct. Sauerstoff auf, indem 1,1532 Grm. beim Erhitzen im Sauerstoffstrome um 0,0652 Gramm zunahmen. Aus dieser Quantität wurden dann

Kieselsäure etc.	=	1,69 Pct. des ursprüngl. Gewichts
Eisenoxyd	=	0,26 „
Thonerde	=	0,41 „
Kalk	=	0,67 „
Magnesia	=	0,10 „

in Summa = 3,12 Pct. fremde

Bestandtheile abgeschieden. Die Kupferoxydbestimmung ging verloren. Darf man sie aus dem Verluste ergänzen, so würde die Kupferoxydmenge 102,53 Pct. betragen haben müssen, woraus sich, in Betracht einer Sauerstoffaufnahme von 5,65 Pct. zur Verwandlung des Oxydules in Oxyd, die vorhandene Menge Kupferoxydules zu 50,14 Pct, neben 46,74 Pct. Kupferoxyd berechnen.

Leider war es nicht möglich, die Analysen noch zu vervielfältigen, namentlich die zweite durch eine neue, vollkommenere zu ersetzen, da die isolirbaren völlig reinen Erzstückchen nur von sehr geringen Dimensionen und in unbedeutender Anzahl erhältlich

waren. Es geht indessen aus den vorhandenen Daten mit Sicherheit hervor, dass die vorliegenden Proben ein theilweise und in verschiedenem Grade in Kupfer-schwärze metamorphosirtes Rothkupfererz, wie dergleichen an andern Orten auch schon beobachtet worden, darstellen, keineswegs aber eine chemische Verbindung der beiden Oxydationsstufen des Kupfers, da die procentischen Mengen derselben sich durchaus nicht auf einfache Aequivalentverhältnisse zurück-führen lassen.

J. Wislicenus.

2. *Grammatit vom Fleischhorn im Kanton Wallis.*

Das Mineral ist von hellgrüner Farbe, strahlig-fasriger Struktur und zeigt dem Anschein nach keine fremden Beimischungen. — Bei der qualitativen Analyse wurden folgende Substanzen gefunden: Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxydul, Kalk, Magnesia und Fluor. — Bei der quantitativen Analyse wurde folgender Gang eingeschlagen: Das feingepulverte Mineral wurde mit kohlen-saurem Kali-Natron aufgeschlossen; die Schmelze mit Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene Kieselsäure durch Abdampfen unlöslich gemacht und auf dem Filter gesammelt. Das Eisenoxydul wurde oxydirt und dann als Oxyd mit der Thonerde mittelst Ammoniak niedergeschlagen, der Niederschlag ausgewaschen und die Thonerde durch wiederholtes Kochen mit Kalilauge vom Eisenoxyd getrennt. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure übersättigt und die Thonerde durch Ammoniak gefällt.

In der vom Eisenoxyd und von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak niedergeschlagen und als kohlen-saurer Kalk

bestimmt. Die Magnesia wurde darauf als phosphorsaure Ammoniakmagnesia abgeschieden und nach dem Glühen als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. Das Fluor endlich wurde in einer besondern Portion nach der Methode von Berzelius bestimmt. Die Substanz wurde mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, die ganze Masse in heissem Wasser gelöst und mit Chlorcalcium versetzt, der Niederschlag von kohlen- saurem Kalk und Fluorcalcium mit Essigsäure behan- delt; der entstandene essigsäure Kalk hierauf gelöst und vom Fluorcalcium abfiltrirt. Nach diesen Methoden ergab sich aus 2,0827 Gramm getrockneter Substanz 1,2118 Gr. Kieselsäure, 0,2609 Gr. Eisenoxyd (ent- sprechend 0,2348 Gr. Eisenoxydul), 0,0660 Gr. Thon- erde, 0,4311 Gr. kohlen-saurer Kalk, also 0,2414 Gr. Kalk enthaltend, und 0,9579 Gr. pyrophosphorsaure Magnesia, worin sich 0,3452 Gr. Magnesia befinden. Bei der Fluorbestimmung ergab sich aus 2,2050 Gr. Substanz 0,0132 Gramm Fluorcalcium, entsprechend 0,0064 Grm. Fluor. Die einzelnen Bestandtheile in Procenten berechnet ergaben daher:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	58,18 %	= 31,029
Eisenoxydul	11,27 %	= 2,504
Kalk	11,59 %	= 3,311
Magnesia	16,57 %	= 6,628
Thonerde	3,17 %	= 1,492
Fluor	0,29 %	
		<hr/>
		101,07

Dem Fluorgehalte von 0,29 Pct. entsprechen 0,12 Pct. Sauerstoff, welche Zahl, da das Fluor in den übrigen Bestandtheilen nicht berücksichtigt und schon als

Sauerstoff mitgezählt worden ist, von der Gesamtsumme subtrahirt werden muss, wodurch diese sich auf 100,95 reducirt.

Die Summe der Sauerstoffmengen der Basen RO beträgt 12,443 und wenn man annimmt, dass das Fluor mit Calcium verbunden sei, 12,323. Nach der alten Formel $4 RO, 3 Si O_3$ steht der Sauerstoffgehalt dieser Basen zu dem der Kieselsäure in dem Verhältniss wie 4 : 9; also beträgt der Sauerstoff der an sie gebundenen Kieselsäure 27,727; es bleibt ein Sauerstoffrest von 3,302. Die ihm entsprechende Kieselsäure könnte an die Thonerde gebunden sein. Unter dieser Annahme verhält sich der Sauerstoff der Thonerde zu der der Kieselsäure wie 1 : 2,21, so dass möglicher Weise ein Silicat von der Formel $Al_2 O_3 2 Si O_3$ beigemischt sein könnte; übrigens steht weder die Menge der Thonerde noch des Fluors in irgend einem äquivalenten Verhältnisse zu den Basen RO. B. Schwalbe.

3. Schwefel vom Vulkan Idjen auf Java.

Die untersuchten Schwefelproben waren mir von Herrn Direktor Stöhr, der sie selbst am Krater des Idjen gesammelt, zur Analyse übergeben worden. Sie sind von grünlich graugelber Farbe, riechen beim Reiben und namentlich deutlich beim Zerbrechen nach Schwefelwasserstoff und enthalten zahlreiche, nach einer Richtung hin gestreckte kleine Blasenräume, welche, zusammen mit den unregelmässigen, rundlich geflossenen Formen der Brocken, zu der Annahme nöthigen, die Masse habe sich bei ihrer Bildung in halbflüssigem Zustande befunden. Es liess sich an keinem einzigen der mir übergebenen Stücke das Vor-

handensein von Krystallen oder auch nur krystallinische Struktur erkennen.

Das spezifische Gewicht der Proben betrug 1,9180; in geschmolzenem Zustande jedoch, wobei die grösste Menge der feuerbeständigen Gemengtheile sich zu Boden gesetzt hatte und durch Abgiessen des flüssigen Schwefels von diesem getrennt worden war, wurde die Dichte zu 2,0272 bestimmt, während die der häufig in die Schwefelmasse eingekitteten Aschenbrocken zu 2,0107 gefunden wurde.

Die Schwefelbestimmung wurde nach dem Verfahren von Rivot, Beudant und Daguin ausgeführt. Die gepulverte, von Gesteinsfragmenten möglichst befreite Schwefelmasse wurde in reiner Natronlauge gelöst, die Lösung durch eingeleitetes Chlor oxydirt, nach dem Kochen noch etwas Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugesetzt und aus der filtrirten, schwach mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbarium ausgefällt.

1) 0,3258 Gramm des Schwefels gaben 2,2007 Gr. Bariumsulfat, entsprechend 0,303016 Gr. Schwefel oder 93,01 Pct.

2) 0,5028 Gramm eines anderen Stückes lieferten 3,3630 Gr. Bariumsulfat, woraus sich ein Gehalt von 0,461475 Gr. oder 91,78 Pct. Schwefel berechnet.

Durch vollkommene Verbrennung und anhaltendes Glühen des Rückstandes ergaben sich in zwei Versuchen folgende Aschenmengen:

3) 0,4613 Gr. Schwefel hinterliessen 0,0405 Gr. oder 8,78 Pct. Asche.

4) Aus 0,3499 Gramm wurden 0,0297 Gr. Asche oder 8,49 Pct. erhalten.

Die Bestimmungen Nr. 2 und Nr. 4 waren mit derselben gepulverten Probe angestellt worden. Diese enthielt also

Schwefel	=	91,78
Asche	=	8,49
		100,27.

Es lag mir nun besonders daran, die Quantität des Schwefelwasserstoffes, so wie die Ursache seines Vorhandenseins in dem Schwefel zu ermitteln. Erstere war indessen so gering, dass sie bei den mir zu Gebote stehenden Mengen der Substanz unmöglich bestimmt werden konnten. Die Gegenwart des durch den Geruch erkannten Gases wurde aber wenigstens vollkommen sicher gestellt. Eine Portion von etwa 3 Gr. wurde feingepulvert in ein Proberöhrchen eingebracht, in dessen Mündung ein durch den schliessenden Kork festgeklemmtes Stück mit essigsauerm Blei getränkten Papieres eingeführt wurde. Nach kurzer Zeit trat deutlich sichtbare Bildung von Schwefelblei ein.

Bei längerem Stehenlassen des Schwefelpulvers in offenen Gefässen verlor sich der Schwefelwasserstoffgeruch vollständig. Um über den Ursprung des Gases eine bestimmte Ansicht zu bekommen, wurde das nicht mehr riechende Pulver, nachdem es durch Erwärmen mit Wasser von diesem benetzt worden war, mit wenig stark verdünnter Salzsäure übergossen, in den oberen Theil des Probiröhrchens ebenfalls Bleizuckerpapier eingeklemmt und das Glas, wohl verschlossen, sich selbst überlassen. Es trat keine Spur einer Schwärzung des Papieres ein, selbst nicht bei längerem Erwärmen des Inhaltes, auch nicht wenn es in die Flüssigkeit eingesenkt wurde.

Um indessen den vollständigen Beweis von der Abwesenheit durch Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzbarer Schwefelmetalle zu liefern, behandelte ich eine grössere Menge des gepulverten Schwefels so oft mit reinem Schwefelkohlenstoff, bis die beiden letzten Portionen beim Verdampfen nicht eine Spur von Schwefel mehr hinterliessen. Der unlösliche Rückstand, in der Menge von etwa 1 Gr., wurde hierauf mit verdünnter Schwefelsäure in einem Proberöhrchen übergossen; aber weder bei längerem Stehen noch beim Erwärmen war die geringste Spur Schwefelwasserstoff nachweisbar.

Die ganze Menge des in dem Schwefel enthaltenen Schwefelwasserstoffes muss also von Anfang an in den Blasenräumen eingeschlossen gewesen sein.

Zum Ueberfluss wurde noch eine Analyse der feuerbeständigen Gemengtheile des Schwefels ausgeführt. Die Asche enthielt Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, mit den Basen verbundene Kieselsäure und durch Salzsäure nicht Zersetzbares.

5) 0,2740 Grm. wurden der quantitativen Analyse unterworfen und ergaben:

Kieselsäure und durch Salz-	
säure nicht Zersetzbares	0,1831 Grm.
Eisenoxyd	0,0522 „
Thonerde	0,0300 „
Kalk	0,0079 „
	<hr/>
	0,2732 Grm.

Da das Eisen, wie ich mich durch Untersuchung des bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff bleibenden Rückstandes überzeugen konnte, ursprünglich als Oxydul vorhanden ist, so berechnet sich die Zusammen-

setzung des Schwefels aus den Analysen Nr. 2, Nr. 4 und Nr. 5 folgendermassen :

Schwefel	= 91,78
Kieselsäure etc.	= 5,67
Eisenoxydul	= 1,46
Thonerde	= 0,93
Kalk	= 0,24
	<hr/>
	100,08.

Aus dem nachstehenden Aufsätze des Herrn E. Stöhr, auf welchen ich wegen der Umstände des Vorkommens unseres Schwefels verweise, geht hervor, dass im Krater des Idjen der Schwefel sich in zwei ganz verschieden morphologischen Zuständen befindet. Um die dort erwähnten Solfotaren herum, baut er sich krystallinisch auf und überzieht die Gesteine in der Nähe mit einem pulvrigen Anfluge. Der von Hrn. Stöhr und seinen Begleitern in der Umgebung bemerkte erstickende Geruch nach schwefliger Säure, der schwächer wahrgenommene nach Schwefelwasserstoff lassen nicht daran zweifeln, dass jener Schwefel sich nach den von Bunsen bei Gelegenheit seiner klassischen Untersuchungen über die vulkanischen Erscheinungen Islands erklärten Vorgängen, der Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelwasserstoff, bildet.

Für den analysirten Schwefel dagegen muss eine andere Entstehungsweise angenommen werden. Die geflossenen Formen desselben mit den gestreckten Blasenräumen durch die ganze Masse hindurch, die durch das Fernrohr gemachte Beobachtung, dass die auf dem Kratersee des Idjen schwimmenden Brocken eben auch aus schlackigem Schwefel bestehen, lassen gar keinen Zweifel, dass derselbe sich in weichem,

plastischem Zustande abgeschieden haben muss und zwar, wie der Schwefelwasserstoffgehalt in den Poren beweist, entweder aus Schwefelwasserstoff selbst, oder unter gleichzeitiger Entwicklung dieses Gases.

Man kann hier zunächst zwischen mehreren Ansichten schwanken. Einmal wäre es denkbar, dass jene porösen Schwefelmassen aus der Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit schwefliger Säure bei Temperaturen hervorgehen, welche eine Schmelzung desselben hervorbrächten. Diese Hypothese verliert aber schon alle Wahrscheinlichkeit bei der Betrachtung der Handstücke selbst. Das Vorhandensein von Blasenräumen, die Einkittung vulkanischer Gesteine liessen sich noch erklären, indessen fehlt die unter solchen Umständen zu erwartende Auskleidung der Blasenwände mit Schwefelkrystallen vollständig. — Ferner kann der Gedanke aufsteigen, dass eine gleichzeitige, noch unbekannte Mitwirkung heissen, vielleicht kochenden Wassers beim Zusammentreffen von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff die Abscheidung des Schwefels in weichem Zustande bedingte. Versuche, welche ich in dieser Richtung anstellte, ergaben indessen ein negatives Resultat. Ich liess lange Zeit an dem Boden eines mit bei gelindem Sieden erhaltenen Wasser gefüllten Gefässes beide Gase zusammentreten. Der resultirende Schwefel war pulvrig und vollkommen fest, ein Zusammenballen zu grösseren Stücken wurde nie beobachtet.

Es bleibt danach nur die Annahme der Abscheidung des Schwefels in einem der weichen Zustände übrig.

Berthelot unterscheidet deren zwei: einen electro-negativen, welcher aus Polysulfureten durch die Ein-

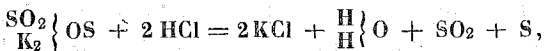
wirkung von Säuren neben Schwefelwasserstoff abgeschieden wird und sich vollkommen in Schwefelkohlenstoff löst, und einen electropositiven, in Carbonsulfid unlöslichen, wie er z. B. bei der Zersetzung unterschwefligsaurer Salze durch Säuren, mit weichem negativem Schwefel vermenget, gebildet werden soll. Beide Varietäten nehmen mit der Zeit den festen Zustand an, wobei auch die electropositive in Schwefelkohlenstoff löslich und krystallisirbar wird.

Unser Schwefel, der von Schwefelkohlenstoff vollkommen aufgenommen wird, lässt seine ursprüngliche Natur nicht mehr erkennen, die Beantwortung der Frage nach seiner Entstehung muss daher für jetzt ausgesetzt bleiben — wenigstens genügen die mir bekannt gewordenen Untersuchungen über die Produkte der vulkanischen und pseudovulkanischen Thätigkeit des Idjen durchaus nicht zur Feststellung irgend einer bestimmten Ansicht.

Dass durch pseudo- oder secundärvulkanische Prozesse Persulfurete der Alkalimetalle und des Eisens, namentlich bei Mitwirkung des Wassers entstehen können, hat Bunsen bei der schon erwähnten Gelegenheit dargethan. Es ist denkbar, dass das Wasser des Kratersees vom Idjen lösliche Persulfurete enthält; Herr Stöhr hat ferner das Auftreten von höchst fein vertheilten Eisenbisulfuret in den Umgebungen des Kraters beobachtet. Andererseits liegt aber, bei einem etwaigen Gehalte des Seewassers an Persulfureten der Alkalimetalle die Bildung von unterschwefligsauren Salzen durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes sehr nahe — das Vorhandensein freier Säuren, welche eine Abscheidung des Schwefels bewirken könnten, beweisen die gebleichten und zer-

fressenen Kraterwände und das Auftreten von sauer reagirendem Aluminiumsulfat in dem Wasser des abfließenden Baches Sungi Pait; auch will Vauquelin in dem von Lechenault 1805 geschöpften Seewasser freie Schwefel- und Salzsäure gefunden haben. Die Ergebnisse der Vanquelin'schen Analyse sind aber, da sie Quantitätsbestimmungen der Bestandtheile nicht giebt, wenig zuverlässig, was bei der damaligen Mangelhaftigkeit analytischer Methoden nicht auffallen kann. Dass in weichem Zustande abgeschiedener Schwefel bei gleichzeitiger Gasentwicklung so blasig werden kann, dass er eine Zeit lang auf Wasser schwimmt, ist verständlich; die Beobachtung solches schwimmenden, blasigen und weichen Schwefels zu machen, hat jeder Chemiker bei der Zersetzung von Persulfureten durch Säuren oft Gelegenheit, bekanntlich findet dieselbe auch stets bei der Zerlegung der einfachen Sulfurete des Bleies, Kupfers etc. durch erwärmte Salpetersäure statt, so dass dieses natürliche Vorkommen nichts Räthselhaftes haben kann.

Ein Fingerzeig, der zu einer Entscheidung der Frage führen kann, darf übrigens nicht unberücksichtigt bleiben. Es ist der Gehalt der Blasenräume unseres Schwefels an Schwefelwasserstoffgas. Die unterschwefligsauren Salze liefern aber bei Zersetzung durch Säuren Schwefligsäuregas:



welches, wenn der abgeschiedene Schwefel diesen Ursprung haben sollte, sich eher als Schwefelwasserstoff in den Blasenräumen finden sollte. Schwefelwasserstoffentwicklung bei der Abscheidung von weichem Schwefel dagegen findet, so viel bekannt ist,

nur bei der Zersetzung von Persulfureten durch Säuren statt.

Die Hypothese der Entstehung des schlackigen Idjenschwefels auf letzterem Wege scheint mir daher die annehmbarere zu sein. Zu ihrer vollkommnen Sicherung gehören indessen weitere genauere Untersuchungen, in deren Kreis auch das Wasser des Kratersees gezogen werden müsste. J. Ws.

Der Vulkan Idjen in Ost-Java

von

Emil Stöhr.

Herr Professor Wislicenus war so gefällig, wie aus Vorstehendem ersichtlich, einen eigenthümlichen Schwefel zu analysiren, den ich im Oktober 1858 gemeinschaftlich mit dem verstorbenen Freunde Zollinger, bei der Besteigung des östlichsten Vulkan's der Insel Java, dem Idjen, gesammelt habe. Einige Bemerkungen über das Vorkommen dieses Schwefels, sowie eine kurze vorläufige Beschreibung dieses Vulkans selbst, sammt Skizze der Vulkangruppe, zu welcher der Idjen gehört, möchte daher hier am Platze sein, um so mehr, als der sonst so genau beobachtende Junghuhn diesen Vulkan unrichtig beschreibt.

Im äussersten Osten von Java, in der Landschaft Banjuwangi, wenige Stunden vom Meere entfernt, liegt die Vulkangruppe des Idjen-Raun, wohl die interessanteste und mächtigste von ganz Java. Aus dem niedern, nur wenige hundert Fuss über der Meeresfläche sich erhebenden Lande ragen ausgebrannte und