Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

# V. Ueber den Atakamit.

Von **E. Ludwig.**

Die bis jetzt über den Atakamit vorliegenden Untersuchungen haben nicht alle übereinstimmende Resultate ergeben, vielmehr zeigen sich in den letzteren so bedeutende Abweichungen, dass man aus ihnen die folgenden Formeln gerechnet hat:

I. $Cu_2 Cl O_3 H_3$
II. $Cu_4 Cl_2 O_9 H_{12}$
III. $Cu_8 Cl_4 O_{15} H_{18}$

Zu der Formel I führen die Analysen des Atakamits von Proust, Klaproth, Davy, Ulex, Mallet und Bibra; die Resultate der Analysen von Field und einer zweiten von Proust sprechen für die Formel II und endlich ist mit der Formel III das Ergebniss nur einer Analyse von Berthier in Einklang zu bringen.

Wenn man jeder der angeführten Analysen gleichen Werth beimisst, so sind nur die zwei Fälle möglich, dass entweder als „Atakamit" drei verschiedene chemische Verbindungen bezeichnet werden oder dass zu den Analysen Materiale von verschiedenem Grade der Reinheit verwendet wurde.

Die unter III angeführte Formel dürfte vorläufig ohne weiteres zu streichen sein, da für dieselbe nur eine einzige, und zwar unvollständige Analyse von Berthier vorliegt; als unvollständig muss diese Analyse bezeichnet werden, weil in derselben der Wasserstoff nicht direct bestimmt, sondern das Wasser aus dem Verluste berechnet ist. Für die Formel II sprechen nur zwei Analysen, von welchen wieder nur die von Field vollständig ist, indem sie directe Wasserbestimmungen enthält, während die hieher gehörige Analyse von Proust das Wasser als berechnet aufführt. Man wird demnach von der Formel II nicht Umgang nehmen können, so lange nicht etwa nachgewiesen ist, dass das von Field zur Analyse verwendete Material nicht tadellos war.

Die Mehrzahl der Analysen spricht, wie schon erwähnt, für die Formel I und auch der von Debray[1] nach verschiedenen Methoden künstlich dargestellte Atakamit zeigte die dieser Formel entsprechende Zusammensetzung.

Herr Professor Tschermak stellte mir mit bekannter Freundlichkeit eine Anzahl prächtiger, vollkommen reiner Atakamitkrystalle von Wallaroo in Australien zur Verfügung, mit denen ich die in dieser Notiz zu beschreibenden Versuche anstellte.

Zunächst wurde eine Analyse ausgeführt; es kam mir dabei vor Allem darauf an, eine von groben Fehlern möglichst freie Wasserstoff-

[1] Bull. soc. chim. VII. 104.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at



bestimmung zu erzielen und da dies durch blosses Erhitzen des Minerals nicht gelingt, indem dabei immer auch etwas Salzsäure entweicht, so musste nach Art einer Elementaranalyse das gepulverte Mineral unter entsprechenden Vorsichtsmassregeln mit chromsaurem Blei gemengt, im Verbrennungsrohre geglüht und das dabei entstandene Wasser im Chlorcalciumrohre angesammelt und gewogen werden.

Die folgenden Daten zeigen, dass die Zusammensetzung des Atakamits von Wallaroo der Formel I entspricht.

1. 1·036 Grm. Atakamit gaben 0·67 Grm. Chlorsilber und 0·005 Grm. Silber, entspr. 16·16 Perc. Chlor, ferner 0·766 Grm. Kupferoxyd, entspr. 59·02 Perc. Kupfer.

2. 0·619 Grm. Atakamit gaben 0·402 Grm. Chlorsilber und 0·002 Grm. Silber, entspr. 16·17 Perc. Chlor.

3. 1·034 Grm. Atakamit mit chromsaurem Blei im Verbrennungsrohre geglüht, lieferten 0·14 Grm. Wasser, entspr. 1·51 Perc. Wasserstoff.

| | Theorie | | | Versuch | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1. | 2. | 3. |
| $Cu_2$ . . . | 126·8 | — 59·45 | Perc. | 59·03 | — | — |
| Cl . . . . | 35·5 | — 16·64 | „ | 16·16 | 16·17 | — |
| $O_3$ . . . . | 48·0 | — 22·50 | „ | — | — | — |
| $H_3$ . . . . | 3·0 | — 1·41 | „ | — | — | 1·51 |
| | 213·3 | 100·00 | | | | |

Nach einer mit 3·0245 Grm. Substanz vorgenommenen Bestimmung ist das spec. Gewicht 3·7688.

Die bekannten chemischen Eigenschaften des Atakamits habe ich durch einige Angaben über dessen Verhalten beim Erhitzen zu ergänzen, deren Kenntniss mir zur Beurtheilung der Constitution dieses Minerals nicht unwichtig erscheint.

Beim Erhitzen erweist sich der Atakamit als eine sehr beständige Verbindung, bei 190° C. bleibt er noch ganz unverändert und erst bei 200° C. beginnt Zersetzung, die aber, wenn die Temperatur nicht steigt, nur sehr langsam verläuft; selbst bei 250° geht die Zerlegung noch sehr träge vor sich, so dass mehrere Tage erforderlich sind, um dieselbe zu Ende zu führen. Die Resultate dieser Zersetzung sind Wasserdampf und ein braunschwarzes, sehr hygroscopisches Pulver, das ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupferchlorid ist, indem Wasser aus demselben Kupferchlorid anszieht, während Kupferoxyd zurückbleibt. Steigt die Temperatur beim Erhitzen des Atakamits über 250°, so entweicht nebst dem Wasser auch etwas Chlorwasserstoff und der feste Rückstand ist dann natürlich ärmer an Chlor, offenbar wirkt in diesem Falle der Wasserdampf auf das Kupferchlorid zersetzend ein. Als in einem Versuche der Atakamit bei 280° bis zum constanten Gewichte erhitzt worden war, fanden sich in dem Rückstande nur 13·26 Perc. Chlor (auf die nicht erhitzte Substanz berechnet), während in dem unzersetzten Atakamit nach den oben angeführten Analysen 16·16 und 16·17 Perc enthalten waren.

Gegen Wasser zeigt der Atakamit grosse Widerstandsfähigkeit. Gepulverter Atakamit wurde mit Wasser in ein dickwandiges Glasrohr eingeschmolzen, allmälig bis auf 200° C. erhitzt und mehrere Stunden

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at



bei dieser Temperatur erhalten; es erfolgte dabei keine bemerkenswerthe Einwirkung, das Mineral blieb unverändert.

Was die chemische Constitution des Atakamits anbelangt, so hat man denselben bisher allgemein als eine moleculare Verbindung eines Kupferoxychlorides mit Wasser aufgefasst; in diesem Sinne bezeichnet Rammelsberg[1] den Atakamit als ein „wasserhaltiges, basisches Kupferchlorid" und Geuther[2] stellt folgende zwei Constitutionsformeln auf:

*A* *B*

$$Cu\begin{cases}O(Cu[O(CuCl)])\\O(CuCl)\end{cases} + 3\,H_2O \qquad Cu\begin{cases}OH\\O(CuCl)\end{cases} + 2\,H_2O$$

Während in der Formel *A* aller Wasserstoff als molecular angelagertes Wasser erscheint, unterscheidet die Formel *B* einen als Wasser und einen in der Form einer Hydroxylgruppe vorhandenen Wasserstoff. Abgesehen davon, dass bei der Construction der Formel *B* sich ein Fehler eingeschlichen hat, indem keine der vorhandenen Analysen auf 2 Atome Kupfer 5 Atome Wasserstoff aufweist, erscheint es mir nach den vorliegenden Beobachtungen ganz unzulässig, dem Wasserstoff im Atakamit eine zweifache Rolle zuzuschreiben.

Nach dem Verhalten des Atakamits bei höherer Temperatur, insbesondere vermöge seiner grossen Beständigkeit halte ich es für nothwendig, die Ansicht aufzugeben, dass das Wasser ähnlich dem Krystallwasser molecular angelagert sei; geht doch erstens Wasser erst bei einer verhältnissmässig sehr hohen Temperatur fort und sobald Wasserbildung stattfindet, zerfällt die Verbindung total, indem ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupferchlorid und nicht ein Kupferoxychlorid zurückbleibt, wie man es erwarten müsste, wenn der Atakamit eine Verbindung von Kupferoxychlorid mit Wasser wäre; überdies ist der Rückstand, welcher beim Erhitzen des Atakamits bis zum constanten Gewichte bleibt, nicht etwa im Stande, unter Aufnahme von Wasser in die ursprüngliche Verbindung überzugehen, das Kupferchlorid dieses Rückstandes nimmt wohl als hygroscopische Substanz Wasser begierig auf, kann aber durch genügende Wassermenge gelöst und von dem schwarzen Kupferoxyde getrennt werden.

Wollte man den Atakamit als eine moleculare Verbindung von Kupferchlorid und Kupferhydroxyd ($CuCl_2 + 3\,CuH_2O_2$) betrachten, so stünde dieser Ansicht die Erfahrung über die schon unter 100° C. erfolgende Zersetzung des Kupferhydroxydes entgegen, wenn man nicht etwa zu der Annahme seine Zuflucht nähme, dass die Gegenwart des Kupferchlorides diese leichte Zersetzbarkeit modificire. Durch ein solches Raisonnement wäre aber entschieden nichts gewonnen.

Es scheint mir nach den gegebenen Beobachtungen unzweifelhaft, dass der Wasserstoff zu der Constitution des Atakamit-Molecüles wesentlich beiträgt und dass derselbe gerade so, wie in den Hydroxyden der Metalle in der Form der Hydroxylgruppe darin vorhanden ist. Construirt man demgemäss eine Constitutionsformel, so muss das Kupfer als vier-

[1] Handbuch der Mineralchemie, pag. 191.
[2] Lehrbuch der Chemie 1870, pag. 491.

Digitised by the Harvard University, Download from The BHL http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at



werthig fungiren und je nachdem man die oben unter I angeführte Formel oder das Doppelte derselben als Molecurformel annimmt, erscheinen im ersten Falle die Kupferatome doppelt, im zweiten Falle einfach, dafür aber ringförmig aneinander gebunden, wie die beiden folgenden Schemata zeigen:

$$\begin{array}{l} Cu(OH)Cl \\ \| \\ Cu(OH)_2 \end{array} \qquad \begin{array}{l} (OH)_2Cu - CuCl_2 \\ \quad | \quad\quad | \\ (OH)_2Cu - Cu(OH)_2 \end{array}$$

Durch diese Formeln wird die Beständigkeit des Atakamits erklärt und ebenso die vollständige Zerlegung, wenn beim Erhitzen der Wasserstoff als Wasser austritt.

Aehnliche Verhältnisse wie beim Atakamit, findet man bei einem anderen Kupferminerale, dem Brochantit, welcher nach den analytischen Ergebnissen nach der Formel

$$Cu_4SO_{10}H_6$$

zusammengesetzt ist. Da mir in der letzten Zeit Herr Dr. A. Schrauf freundlichst eine genügende Menge von sehr sorgsam ausgesuchten reinen Krystallen dieses Minerals von Rezbanya (IV. Varietät nach Schrauf) zur Untersuchung überliess, so war ich in der angenehmen Lage, auch darüber einige Erfahrungen zu sammeln. Die Analyse führte zunächst zu der oben angeführten Formel, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| | Berechnet. | | Gefunden. |
|---|---|---|---|
| $Cu_4$ . . . . . | 253·6 | 56·16 Perc. | 56·37 |
| S . . . . . | 32 | 7·09 „ | 6·96 |
| $O_{10}$ . . . . . | 160 | 35·43 „ | — |
| $H_6$ . . . . . | 6 | 1·32 „ | 1·33 |
| | 451·6 | 100·00 | |

Der Brochantit ist für höhere Temperaturen noch unempfindlicher als der Atakamit, selbst bei 300° C, bleibt er noch ganz unverändert und erst bei noch höherer Temperatur entweichen Wasserdämpfe, während ein schwarzbraunes Pulver zurückbleibt, das nach seinem Verhalten gegen Wasser ein Gemenge von schwefelsaurem Kupfer und Kupferoxyd ist; Wasser nimmt nämlich aus demselben schwefelsaures Kupfer auf und hinterlässt schwarzes Kupferoxyd.

Unter Berücksichtigung der für die Formel des Atakamit gemachten Annahmen würde die Constitution des Brochantits durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$\begin{array}{l} (OH)_2Cu - Cu(SO_4) \\ \quad | \quad\quad | \\ (OH)_2Cu - Cu(OH)_2, \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} (OH)_2Cu = Cu - O - (SO_2) - O - Cu = Cu(OH)_2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad OH \qquad\qquad\qquad\quad OH \end{array}$$

Auch die Constitution anderer natürlicher Kupferverbindungen, z. B. des Malachit's und der Kupferlasur lässt sich ganz ungezwungen erklären, wenn man in diesen Körpern das Kupferatom vierwerthig annimmt.

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Mineralogische Mittheilungen

Jahr/Year: 1873

Band/Volume: 1873

Autor(en)/Author(s): Ludwig Ernst

Artikel/Article: V. Ueber den Atakamit. 35-38