Über den Ehlit

(Phosphor - und - Vanadin - saures Kupferoxyd),

von

Herrn Professor Dr. C. Bergemann.

Schon im Jahre 1828 wurde ich durch Herrn von Kobell's* Untersuchungen über das phosphorsaure Kupferoxyd von *Ehl* veranlasst, die Resultate einiger Analysen zu veröffentlichen**, welche ich mit diesem Erze, ferner mit Phosphorochalcit und ebenso mit dem dort vorkommenden von mir aufgefundenen Selen-Kupfer, auf welches schon Kersten aufmerksam gemacht, ausgeführt hatte. Derselbe Gegenstand hat in der neueren und neuesten Zeit wieder mehre Chemiker und Mineralogen beschäftigt, und von diesen sind Ansichten über die Natur dieser Mineralien aufgestellt worden, welche theils untereinander und theils von den früher geäusserten abweichen. Ich habe mich daher zu einer neuen Untersuchung des von Herrn Breithaupt mit dem Namen Ehlit bezeichneten Minerals entschlossen und theile die Resultate derselben hier mit.

Das Vorkommen, die mineralogische Beschaffenheit, das Verhalten der von mir untersuchten Gegenstände vor dem Löthrohr u. s. w. habe ich in der oben zitirten Abhandlung vollständig beschrieben. Die neueren Beobachtungen bringen in dieser Beziehung nichts Neues. Eine vollständigere Untersuchung über die Phosphor-Kupfer von *Tagilsk* hat Hermann*** publizirt und eine dort vorkommende Verbindung äusserlich von ähnlicher und chemisch von gleicher Beschaffenheit mit dem von mir beschriebenen Ehlit auf-

---

* Kastners Archiv f. d. ges. Naturf., Bd. *13*, S. 393.

** Schweigger und Schweigger-Seidel's Jahrbuch der Chemie und Physik, Bd. *54*, S. 305 u. ff.

*** Erdmanns Journal f. prakt. Chemie, Bd. *37*, S. 175.

gefunden. RHODIUS* lieferte in den letzten Jahren eine Analyse desselben Minerals von *Ehl*; BERTHIER** dagegen scheint das mit dem Namen Libethenit belegte Mineral untersucht zu haben. Die Resultate der Arbeiten dieser beiden Chemiker sind aber so übereinstimmend, dass man ungeachtet der grossen sonstigen Verschiedenheit den Ehlit mit dem Libethenit und auch mit Phosphorochalcit vereinigen wollte. Erster wird gewiss höchst selten in ausgebildeteren Krystallen vorkommen; nur krystallinische Blättchen hatte ich Gelegenheit unter den reichen Vorräthen von diesem Mineral bei Herrn Dr. KRANTZ zu bemerken; aber diese Bildungen lassen sich nicht von den rhombischen Prismen des Libethenits ableiten. Für Ehlit wurde die Formel $(\dot{C}u^3 \dddot{P} + \dot{H}) + 2\,\dot{C}u\,\dot{H}$ und für Libethenit nach KÜHN $(\dot{C}u\,\dddot{P}) + \dot{C}u\,\dot{H}$ oder nach HERMANN $(2\,\dot{C}u^3\,\dddot{P} + \dot{H}) + 2\,\dot{C}u\,\dot{H}$ entwickelt; letzter ist mithin dem Olivenit isomorph.

Durch die vorliegendende Untersuchung glaube ich nun die Ursache dieser verschiedenen Ansichten darzuthun und zu zeigen, dass Libethenit und Ehlit auch in ihrer Zusammensetzung ganz verschiedene Mineralien sind.

Leider kommt der Ehlit nur in der früher von mir beschriebenen Weise vor; Krystalle sind, wie gesagt, gewiss sehr selten. Wird Ehlit mit Säuren behandelt, so bleiben kleine weisse fast Seiden-glänzende Schüppchen, auf welche ich schon früher aufmerksam gemacht habe, zurück; sie sind in Säuren unlöslich, während sich die Kupfer-Verbindung vollständig löst. Bei allen Versuchen, welche ich anstellte, fand ich diese Schüppchen wieder; ihre Menge war aber zu gering, und die Versuche konnten nicht oft genug und mussten immer mit zu geringen Mengen wiederholt werden, um mit Sicherheit unterscheiden zu können, ob diese Einmengungen in immer gleichen Verhältnissen vorhanden sind. In jedem Falle ist ihre Menge aber zu bedeutend um einer Ausbildung von vollkommeneren Krystallen nicht hinderlich gewesen zu seyn; Krystalle von Libethenit dagegen lassen sich nicht selten dem Ehlit von *Ehl* oft deutlich in solcher Weise beigemengt bemerken, dass eine Umwandlung von jenem zu diesem vermuthet werden möchte. Nach Löthrohr-Versuchen, welche ich mit dem in Säuren unlöslichen Rückstande

---

* Annalen der Chemie und Pharmazie, Bd. *62*, S. 369.

** *Annal. des Mines, Vol. VIII*, p. 334.

anstellte, zu schliessen sind die Haupt-Bestandtheile Kieselsäure und Bittererde.

Bei der Wiederholung der Analyse konnte der Wasser-Gehalt wieder nur in der Weise bestimmt und berechnet werden, wie ich es früher angegeben habe. In Übereinstimmung mit jenen Resultaten erhielt ich 8,90 Proz. Es lässt sich nicht ermitteln, ob dieses Wasser nur einen Bestandtheil des reinen Kupfer-Erzes ausmacht, oder ob das Bittererde-Silikat ebenfalls Wasser-haltig ist. Rhodius spricht in seiner Abhandlung von dem in Säuren unlöslichen Rückstande nicht, indessen fehlt er nach meinen Erfahrungen niemals. Sollte Rhodius so glücklich gewesen seyn, durchaus reines Material zu seiner Untersuchung haben benützen zu können, so würde sich die Differenz von c. $1\frac{1}{2}$ Proz. Wasser in unseren Analysen vielleicht dadurch erklären lassen, dass das Silikat ebenfalls Wasser-haltig ist.

Die von mir früher publizirte Analyse des Ehlits hatte ich nach der Methode ausgeführt, welche man damals für die schärfste hielt. Das Mineral wurde in Salpetersäure aufgelöst, Kupfer als Schwefel-Kupfer gefällt, oxydirt und durch Kali bestimmt, die Phosphorsäure dagegen als phosphorsaurer Kalk. Bei meiner jetzigen Arbeit bestimmte ich das Kupfer in derselben Weise wie früher; zur Ermittelung der Phosphorsäure wählte ich dagegen die Methode, welche Rhodius, Kühn u. A. benützt haben, und suchte sie als basisch-phosphorsaure Ammoniak-Magnesia zu erhalten. Dabei bemerkte ich aber, dass der Niederschlag, welcher nach dem Zusatze der Solution von schwefelsaurer Magnesia zu der salpetersaures Ammoniak und freies Ammoniak haltigen Flüssigkeit entstand, sich schneller bildete, als es in diesem Falle gewöhnlich zu geschehen pflegt, und dass dieser Niederschlag ein weniger krystallinisches Aussehen als sonst zeigte. Nach dem nöthigen Aussüssen mit Ammoniak-haltigem Wasser fand sich an einer Stelle am Rande des getrockneten Filters eine schwach gelbliche Färbung, und ebenso war der Niederschlag nach dem Ausglühen an einzelnen Punkten grau gefärbt, obgleich er sonst die gewöhnlichen Erscheinungen beim Glühen zeigte. Diese Verhältnisse liessen mich vermuthen, dass in diesem Niederschlage noch ein anderer bisher übersehener Körper stecke, und ich war so glücklich nun das bei der Ausführung meiner früheren Arbeit noch unbekannt gewesene Vanadin als einen nicht unbeträchtlichen

Bestandtheil neben der Phosphorsäure in dem Ehlit aufzufinden*. Nur kleine Proben des Minerals behandelte ich mit Salzsäure, wobei sich jedesmal eine Chlor-Entwicklung durch den Geruch unzweifelhaft zu erkennen gab. Wurde das Kupfer aus diesen Auflösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt, so zeigte das abgelaufene immer stark nach Schwefelwasserstoff riechende Filtrat selbst ohne Konzentration schon eine schwach bläuliche Farbe.

Die quantitative Bestimmung des Vanadins bot besonders in diesem Falle, wo aus Mangel an Material nur wenige Nebenversuche vorgenommen werden konnten, grosse Schwierigkeiten dar. Versuchte ich aus der Phosphorsäure-haltigen Flüssigkeit das Oxyd durch Kali oder Ammoniak zu fällen, so wurde freilich Oxyd-Hydrat geschieden; aber in der Auflösung war noch ein Theil des Körpers mit Phosphorsäure verbunden, der sich der Abscheidung entzog. Ferner bei dem Versuch das Vanad als Säure in der konzentrirten Auflösung durch Salmiak nach Zusatz von Ammoniak zu fällen, blieb immer noch ein grosser Theil in der Lösung zurück, der sich selbst nach langem Stehenlassen nicht abscheiden liess, und bei Gegenwart von Phosphorsäure lässt sich durch überschüssig angewendetes Schwefel-Ammonium das Schwefel-Vanadium nicht vollständig lössen. Es bleibt ein Rückstand, der aus dem Oxyde, Ammonium und Phosphorsäure zu bestehen scheint. Molybdänsaures Ammoniak zu einer Auflösung von Vanadinsäure in viele Salpetersäure gebracht gibt ebenfalls einen bräunlich gelben Niederschlag, und mithin würden auch dadurch beide Säuren sich nicht quantitativ trennen lassen. Um eine scharfe Methode für solchen Zweck bei dieser Gelegenheit erst womöglich aufzusuchen, stand mir nicht Material genug zu Gebote, und ich musste mich daher begnügen das Vanadin-Oxyd, welches in der chlorwasserstoffsauren Auflösung nach der Entfernung des Chlorwasserstoffs enthalten war, zunächst durch Ammoniak zu fällen und zu sammeln. Die grössere Menge des Vanadins war aber noch in der Auflösung zurück. Ich hatte, wie gesagt, in dieser die Phosphorsäure durch Zusatz von schwefelsaurer Mangnesia zu fällen gesucht; der Niederschlag hatte aber die

---

* Sefström entdeckte das Vanad in den *Taberger* Eisen-Erzen im Jahre *1830*, und die für alle Zeiten klassische Arbeit über diesen Körper von Berzelius erschien fast noch 2 Jahre später. Ein Niederschlag von phosphorsaurem Kalk mit vandadinsaurem Kalk hat eine weisse Farbe.

angegebenen Eigenschaften. Er war stark geglüht worden, und sein Gewicht war bestimmt; er wurde durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure gelöst, wobei Vanadin-Oxyd zurückblieb. In der Auflösung wurde, um doch eine Kontrole zu haben, Phosphorsäure und Mangnesia für sich bestimmt. Die ganze Menge des Vanadin-Oxyds wurde zur Säure umgewandelt, nochmals durch Ammoniak gelöst, das Salz durch Wärme zerstört, die Säure bis zum Schmelzen erhitzt und darauf ihr Gewicht bestimmt. Ich erkenne selbst sehr wohl die Mängel dieser Methode, konnte aber das in Arbeit genommene Material nicht opfern, um erst nach einer schärferen zu suchen. Der unten angegebene Verlust von c. 1,78 Proz. trifft daher die Verhältnisse der Phosphorsäure und Vanadinsäure in dem Ehlit. Das Resultat der Analyse war:

		Sauerstoff.
Kupferoxyd . . .	64,09 .	12,98
Phosphorsäure . .	17,89 .	10,12
Vanadinsäure . .	7,34 .	1,90
Wasser	8,90 .	7,90
	98,22	
Verlust	1,78	

Eine Formel würde sich nur mit Unsicherheit aus diesen Angaben ableiten lassen, indem die Rolle, welche das Wasser in der Verbindung spielt, einstweilen noch nicht ermittelt ist. Wird indessen angenommen, dass das Wasser dem Kupfer-Erze allein angehört habe, so liesse sich das Mineral als eine Verbindung von viertelphosphorsaurem Kupferoxyd, Libethenit, mit dem es auch fast immer vorkommt, mit vanadinsaurem Kupferoxyd und vier Atomen Wasser betrachten.

Ehlit von *Tagilsk* habe ich nicht zu sehen Gelegenheit gehabt; indessen passt Hermanns Beschreibung desselben annähernd auf das von mir untersuchte Mineral. Wünschenswerth würde eine neue Analyse desselben seyn um zu entscheiden, ob derselbe ebenfalls Vanadinsäure enthält und mit dem Ehlit von *Ehl* übereinkommt, oder ob derselbe Libethenit bildet.

Ehlit stellte mithin eine eigene Mineral-Spezies dar, die ihre Stelle am passendsten zwischen Phosphorkupfer und Volborthit finden dürfte.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie

Jahr/Year: 1858

Band/Volume: 1858

Autor(en)/Author(s): Bergemann Carl Wilhelm

Artikel/Article: Über den Ehlit 193-195