

Undersökning af den blå kristaliserade arseniksyrade kopparen från Cornwall...

Wachtmeister, [Hans Gabriel]
Trolle-

48 G Br.



National Library
of Sweden

V. 6. 6

Stam.
(351)

Undersökning af den blå kristali-
serade arseniksyrade kopparen
från Cornwall;

af

Hans Gahr. **TROLLE WACHTMEISTER.**

De analyser som CHENEVIX lemnat af åtskilliga koppar-arseniater, tillkännagifvande en icke sannolik mångfald i deras sammansättning, hafva ej gifvit tillfredsställande upplysningar om naturen af dessa mineralier, hvilka utgöra ett, så väl för den egentliga mineralogen, som för kemisten, ganska intressant slägte, likasom alla de föreningar, hvaruti den från läran om multipla förhållanden afvikande arseniksyran ingår. Dertill kommer äfven, att fosforsyran, som delar den förras gensträfvighet mot de bestämda proportionernas allmänna regler, ofta sluter sig, genom isomorfismen, till henne, för att deltaga i de fossila koppar-arseniaternes sammansättning, och ytterligare modifiera de många varieteter som dessa mineralier erbjuda.

Bland dessa, är den blå Linzenerzen från Cornwall, den mest utmärkta, så väl genom sin skönhet och kristallform, som genom det redan för blåsröret yppade förhållande, att en icke metallisk basis är i den närvarande. Med detta mineral har jag företagit den undersökning, som här för K. Academien framlägges.



Kr. K. Vet. akad. *Bih.* 22. 1832
1832

Oaktadt all omsorg har det icke lyckats mig, att till denna analys kunna använda endast fullt rena prof, fria från all inblandning, så väl af gångarten (ett jernoxid-hydrat med lerjord, kiselsyra och arseniksyrad koppar), som af insprängd quartz; ej heller kunde det förekommas, att med det öfriga följde en och annan kristall af den gröna Linzenerzen, som visar sig med den blå. Jag ansåg mig lycklig att kunna undvika den äfven åtföljande ziegelerzen och ett hvitt pulverformigt ämne, hvaruti blåsröret tillkännagaf svafvelsyrad blyoxid.

Efter åtskilliga försök, syftande dels att sönderdela mineralet med caustikt kali i kokning, eller, efter lösning i syra, med hydrothyon-ammoniak, som skulle afskilja de elektronegativa beståndsdelarne från de positiva, dels att bestämma arseniksyran, genom dess förening med oxiderna af jern eller bly, eller såsom svafvelarsenik afskild medelst saltsyra från dess förening med svafvelammonium, dels ändtligen att utfälla kopparen på jern, och taga dess vigt efter glödning i vätgas, ansåg jag den nu följande analytiska metod lemna det säkraste resultat;

A. Finrifvet och i lindrig värme torkadt prof af mineralet, som i pulverisering alldeles förlorar sin blå färg, och blir smutsigt ljusgrönt, utsattes i platinadegel för lågan af en spritlampa. Vid hettans första åverkan, innan ännu degeln blef varmare än att kunna handteras med blotta handen, hade pulvrets färg småningom öfvergått till blå, hvarvid en vigtförminskning, lika med hälften af hela den genom glödning sedermera erhållna förlusten, inträffade. I den starkare hettan förändrades åter färgen och profvet blef mörkt buteljgrönt. Det förflygtigade ansågs vara vatten,



hvars närvaro i betydlig qvantitet redan för blåsröret tillkännagifvit sig. Försök gjordes att upphämta hvad som värmen utjagat, i ett förlag, hvilket, efter afrökning, visade en icke vägbar hvit anlöpning, som reagerade svagt sur. Denna arseniksyrlighet, om den än såsom sådan ingått i mineralets sammansättning, och icke nu tillkommit genom en börjad sönderdelning af det arseniksyrade saltet, var i så ringa qvantitet, att den kan alldeles förbigås, samt hela glödgningsförlusten således antagas vara vatten.

B. Det glödgade provvet smältes i platina-degel, med tre gånger sin vikt fatisceradt kolsyradt natron, till fullkomlig fluss; löstes i vatten, som utdrog de med alkalit förenade syrorne, tillika med en del af lerjorden. Det olösta, svart af kopparoxid, behandlades med utspädd saltsyra, hvaraf det med lätthet upptogs, lemnande ett med fina kvartzkorn blandadt, blekrödt ämne, hvilket under fortsatt digestion, men alltid i utspädd syra, ej synbart förminskades. Detta upptogs, och, efter vägning, sönderdelades genom smältning uti surt svafvelsyradt kali, hvaraf erhöles kiselsyra blandad med litet jernoxid, kopparoxid och lerjord.

C. Kopparlösningen blandades med kaustik ammoniak, och digererades dermed något. Fällningen, lik en blandning af jernoxid och lerjord, afskildes. Vätskan behandlades i kokning med kaustiskt kali. Kopparoxiden upphämtades och vägdes, efter långvarig tvättning med kokhett vatten. Uti vätskan fanns en liten portion lerjord, som ammoniakken utdragit och som kalit nu upptagit.

D. Det som ammoniakken i *C* afskilt, var jernoxid, lerjord, och kiselsyra med ett spår af koppar, hvilka på vanligt sätt behandlades och

bestämdes. Då fosforsyrad lerjord är löslig uti kolsyradt natron, kunde icke här vara någon fosforsyra.

E. Den alkaliska lösningen i *B* mättades med saltsyra, hvars öfverskott bortdrefs i afdunstning; den neutral vordna vätskan ingöts i en flaska med dubbel öppning, och vätsvafla inleddes genom den ena. Lösningen, full af utfälld arseniksvafla, blandades med saltsyra, hvarmed den lemnades i ganska lindrig värma, tills ingen lukt af vätsvafla mera utvecklades, hvarefter præcipitatet upptogs och tvättades med vatten, försatt med saltsyra. Af dess vigt beräknades den motsvarande arseniksyran. Vid ett af dessa försök iaktogs, såsom korrektion, att i kungsvatten oxidera en vägd del af den erhållna arseniksvaflan, och bestämma dess halt af arsenik efter beräkning af svafvelsyran, som blifvit upptagen af baryt; men resultatet blef detsamma.

F. Utur den ofvannämde, från arseniksvafla befriade lösningen, fälldes med kolsyrad ammoniak, lerjorden, som efter glödning och vägning pulveriserades i platinadegel, der den, blandad med $2\frac{1}{2}$ gång sin vigt kiselsyra, och sex gånger sin vigt fat. kolsyradt natron, utsattes en timme för rödglödning. Den icke smälta, men något sammansintrade massan, löstes i vatten; och efter kiselsyrans fränskiljande, afsöndrades lerjorden, som med sin vigt förlust tillkännagaf qvantiteten af fosforsyran (hvars närvaro i vätskan röjdes af en ymnig fällning för saltsyrad kalk) och af hvilken ingen lerjord blifvit kvarhållen, hvilket af korrektions-försök, med ättiksyrad blyoxid o. s. v. ådagalades.

G. Den lösning, hvarutur fosforsyrate lerjorden (i föregående) blifvit fälld, neutraliserades

med saltsyra, ingöts i flaska, der den ända till alkalisk reaktion blandades med kalkvatten samt lemnades i hvila i den täppta flaskan, hvarutur, efter repeterad afsifonering och påspädning af vatten, en ringa fällning af fosforsyrad kalk upphämtades.

Det på denna väg erhållna resultat var:

Vatten, <i>A</i>	22,24	håller syre; 19,76
Kopparoxid <i>C, D</i> ,	35,19 7,09
Lerjord <i>C, D, F</i> ,	8,03 3,75
Jernoxid <i>D</i> ,	3,41 1,04
Arseniksyra <i>E</i> ,	20,79 7,22
Fosforsyra <i>F, G</i> ,	3,61 2,02
Kiselsyra <i>D</i> ,	4,04	*)
Silicat, Kiselsyra och		
Quartz <i>B</i> ,	2,95	
	<u>100,26</u>	

Det synes snart hvilka svårigheter skola möta vid försöket att beräkna sammansättningen af ett mineral, hvaruti så många baser äro delade emellan flera elektronegativa beståndsdelar, och der ingen säker grund framställer sig hvarifrån man kan utgå, för att bestämma, hvilka som äro förenade med syrorne, och hvilka som bilda det hydrat, hvars ingående i mineralets sammansättning ej kan betviflas. En annan orsak till förvildelse företer sig i ovissheten om hvad som bland de funne beståndsdelarne kan härröra från gangarten, hvilket gäller hufvudsakligen för jernet.

*) Säkert ifrån quartzen, som är insprängd mellan kristallerna, och kanske till någon del äfven af syran, utdragen ur silicaten.

Dessa svårigheter, hvilka, på samma gång de försvåra bestämmandet af en formel, göra mineralet må hända så mycket mera intressant, föranleda mig att hellre inskränka mig till betraktelser öfver de möjligheter som här framställa sig, än att söka afgöra hvilken af dem bör anses innebära det rätta.

Den första frågan, som här kan göras, är om mineralet ej bör kunna anses såsom ett vattenhaltigt arseniat af jernoxid och lerjord, förenadt med kopparoxidhydrat, hvaraf den rena blå färgen skulle härröra? Men det låter sig icke göra, att utur denna synpunkt beräkna det undersökta ämnets sammansättning. Det som förgår vid dess upphettning och glödning vittnar deremot; ty mineralet skulle, i nyss angifne händelse, efter förlusten af sitt vatten, blifva svart. Jag antager därför, att kopparoxiden ej kan här vara i form af hydrat.

Innan man går vidare, framställer sig äfven anledning till den frågan, om en basis med tre atomer syre kan ingå i samma salt med en enatomig? Det må vara möjligt; men sannolikt är det här icke; och då torde man ej böra taga ett sådant förhållande i beräkning.

Det faller lätt i ögonen, om man blott fäster sig vid kopparoxiden och arseniksyran, att en förening mellan dessa kan förmodas, som yttryckes med: $\text{Cu}^5\overset{\ddot{\text{A}}}{\text{S}}$, hvaremot, i fall fosforsyran, såsom en genom isomorfismen integrerande del, tages

med, man finge $\text{Cu}^4 \left\{ \begin{array}{l} \overset{\ddot{\text{A}}}{\text{S}} \\ \overset{\ddot{\text{P}}}{\text{P}} \end{array} \right.$, och att i fall det förra

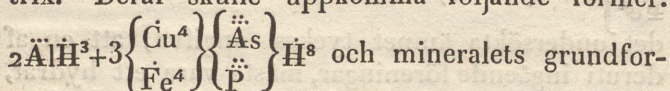
alternativet vore det rätta, uppstode lika lätt ett fosfat af lerjord och jernoxid, som precisist blef-

ve: $\left. \begin{array}{l} \ddot{\text{Ä}}\text{l}^4 \\ \ddot{\text{F}}\text{e}^4 \end{array} \right\} \ddot{\text{P}}$ och hvars syre väl icke fullt, men ganska nära, vore hälften af arseniatets, hvaraf, då vattnets funna syrehalt är i det förhållande till syreatomerne i arseniatet, att det noga deruti kan ingå såsom utgörande 13 atomer, skulle för mineralets sammansättning uppkomma formeln: $\left. \begin{array}{l} \ddot{\text{Ä}}\text{l}^4 \\ \ddot{\text{F}}\text{e}^4 \end{array} \right\} \ddot{\text{P}} + 2(\ddot{\text{C}}\text{u}^5\ddot{\text{Ä}}\text{s}) + 13\ddot{\text{H}}$. Men då förhållandet med det undersökta ämnet tyckes angifva, att en af deruti ingående föreningar, måste vara ett hydrat, och i synnerhet då man bör förmoda, att de begge isomorfa syrorne dela sig emellan en gemensam basis, synes man böra söka det rätta på en annan väg. Jag tror äfven, att man bör så länge möjligt hålla sig qvar vid föreställningen, att kopparsaltets mättningsgrad är $=\ddot{\text{R}}^4\ddot{\text{R}}$, såsom det visar sig hos den enklaste af dessa föreningar, nemligen Olivenerzen enligt v. KOBELLS analys^{*)}, hvilken med någon afvikelse i anseende till fosforsyran, för öfrigt alldeles instämmer med en som jag för någon tid sedan utfört.

Om man således, utgående ifrån denna förutsättning, söker hydratet, antingen uti lerjorden ensam eller i den och jernoxiden, förenade genom isomorfismen, finner man att, uti förra fallet, skulle syret i hydratet utgöra för litet mot andra termen: $\ddot{\text{R}}^4\ddot{\text{R}}$, som i hänseende till syrehalten vore mera än dubbelt större; och att i det andra alternativet skulle hydratet, bestående af: $\left. \begin{array}{l} \ddot{\text{Ä}}\text{l} \\ \ddot{\text{F}}\text{e} \end{array} \right\} \ddot{\text{H}}^3$, gifva mera än hälften af arsenio-fosfatets

*) POGGENDORFFS Annaler, 1830, N:o 2.

syra. Intetdera är således antagligt. Dessutom anmärkes, i anseende till jernoxiden, att om $\ddot{\text{F}}\text{e}\ddot{\text{H}}^3$ inginge i mineralet, skulle det vera grönt *) och ej rent blått. Detta förer ganska naturligt till den förmodan, att en del af det funna jernet, såsom oxidul ingår i en isomorf integrering i det undersökta saltet, hvarjemte med all sannolikhet kan antagas, att en annan del tillhört mineralets matrix. Deraf skulle uppkomma följande formel:



*) Måne färgen hos den gröna varieteten af Linzenerz beror af en sådan omständighet?

STOCKHOLM,

TRYCKT HOS P. A. NORSTEDT & SÖNER, 1833.