

ANNALEN
DER
C H E M I E
UND
PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des	und	des
<i>Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.</i>		<i>Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.</i>
Band LIII.		Band LXXXIX.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und Justus Liebig.

Heidelberg.

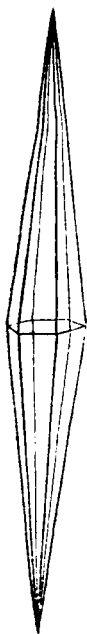
Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1845.

Ammoniak in Wasser und Salpetersäure, oder die Chloralkalimetalle in chlorigsaurer Salze verwandeln. Auch fehlt ihnen, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, die Kraft, die Oxydabilität des Wasserstoffgases so sehr zu steigern, daß es fähig wird, das Kohlensäuregas partiell zu desoxydiren und in Oxalsäurehydrat oder in Kohlenoxyd und Wasser zu verwandeln.

Ueber den Parisit, ein neues Cerfossil;
von Prof. Dr. *Bunsen* in Marburg.

Diese neue Mineralsubstanz ist kürzlich in den Smaragdgruben des Mussothales in Neugranada von Hrn. J. J. Paris, dem Besitzer dieser Gruben, unter Verhältnissen aufgefunden worden, über die mir keine näheren Nachrichten zu Gebote stehen. Das Verdienst, in diesem Fossil eine neue Mineralspecies erkannt zu haben, gebührt Hrn. Lavinio de Medici-Spada in Rom, der dasselbe zu Ehren des Hrn. Paris mit dem Namen Parisit belegt hat. Die bekannte Liberalität des Monsignore de Medici-Spada hat es mir gestattet, einen der beiden einzigen, in seiner berühmten Sammlung befindlichen Krystalle dieser seltenen Substanz einer Prüfung zu unterwerfen, deren Resultat den Gegenstand dieser Arbeit ausmacht. Die Krystallform des Parisits (siehe nebenstehende Figur) gehört dem sechsgliedrigen System an, und bildet ein spitzes Bipyramidaldodekaeder mit Seitenkanten von $120^{\circ} 34'$ und Grundkanten von $164^{\circ} 58'$, welchen das Achsenverhältniß $1 : 0,1524$ entspricht. Der zur Untersuchung verwandte Krystall bestand aus einem Bruchstück der einen Pyramide, an welcher die Spitze fehlte, so daß sich nur die Neigung



der Seitenkanten bestimmen liefs, welche eine reflectorische Messung zuliefsen. Die Länge des Krystallstücks, an welchem die sämmtlichen Pyramidenflächen ziemlich in gleicher Gröfse und Deutlichkeit ausgebildet waren, betrug ungefähr 11 Millim., der gröfste Durchmesser an der Basis 15 Millim. Parallel der Horizontalfläche zeigt sich ein Blätterdurchgang von ausgezeichnete Deutlichkeit. Auferdem bemerkt man den Pyramidenflächen entsprechende höchst unvollkommene Spaltungsflächen. Die Härte der Krystalle liegt zwischen Flufsspath und Apatit. Ihr specifisches Gewicht beträgt 4,350. Die Farbe ist bräunlichgelb mit einem Stich in's Rothe, manchen Zinkblenden ähnlich; Strich gelblich weifs; auf dem Bruch glasglänzend, auf den Spaltungsflächen mit einer schwachen Hinneigung zum Perlmutterglanz; in dünnen Splittern durchsichtig, in dickeren Stücken an den Kanten stark durchscheinend. Die Spaltungsflächen sind stark spiegelnd, die zart horizontalgestreiften Pyramidenflächen nur schwach; der Bruch ist kleinmuschelrig. Bei dem Erhitzen in einer Glasröhre giebt die Substanz Kohlensäure und Wasser aus, und wird dabei zimmetbraun und leicht zerreiblich. Vor dem Löthrohr ist sie unschmelzbar und phosphorescirend. Mit Borax giebt sie eine gelbe, bei dem Erkalten farblos werdende Perle, und ist schwierig unter Aufbrausen in Salzsäure löslich.

Aus der präparativen Untersuchung, deren Einzelheiten ich hier übergehen zu können glaube, ergab sich, dafs das neue Fossil aus Kohlensäure, Fluor, Sauerstoff, Cer, Lanthan, Didym und Calcium, nebst geringen Mengen von Wasser und unwägbareren Spuren von Yttererde besteht. Eine directe Bestimmung dieser Bestandtheile, namentlich des Fluors und der Oxyde des Cers, Lanthans, und Didyms ist mit unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden, da wir bis jetzt noch jeder, auch nur annähernd genauen Methode entbehren, um diese Metalle ohne Verlust von einander zu trennen, und die Bestimmung des Fluors nach den bisher in Anwendung gebrachten Methoden ebenfalls

nur einen sehr geringen Grad von Genauigkeit zulässt. Da außerdem das Cer als Oxydul in der Verbindung vorkommt, durch Fällen mit Ammoniak und Glühen aber als Oxyd erhalten wird, so lässt sich weder der Sauerstoff aus dem bei der Analyse gefundenen Verluste, noch die Menge des Cers und der dasselbe begleitenden Metalle aus dem Ammoniakniederschlage berechnen. Ich habe daher versucht, diese Schwierigkeiten zu umgehen, indem ich mich einer indirecten Methode bedient habe, um sowohl das Fluor als auch den Sauerstoff für sich und die das Cer gewöhnlich begleitenden Metalle zusammen zu bestimmen, was zur Feststellung der Zusammensetzungsformel vollkommen ausreicht. Um nämlich das Verhältniß der Bestandtheile einer Verbindung festzustellen, welche aus Sauerstoff, Cer, Fluor und Kalk besteht, reicht es hin, eine gewogene Menge derselben in ein wasserfreies neutrales schwefelsaures Salz zu verwandeln, und die in der gefundenen Salzmenge enthaltene Schwefelsäure zu bestimmen. Es ergeben sich aus diesen beiden Versuchen vier Gleichungen, welche eine Bestimmung der gesuchten Größen gestatten, wenn die Aequivalente der sämmtlichen respectiven Bestandtheile bekannt sind. Bezeichnet man diese letzteren durch ihre kleinen Anfangsbuchstaben, die Gewichtsmenge der angewandten Substanz, der daraus erhaltenen schwefelsauren Salze, und der in diesen vorkommenden wasserfreien Schwefelsäure durch A B s, so erhält man :

$$\begin{aligned}
 \text{I. } & A = c + k + f + o \\
 \text{II. } & B = c + k + \frac{O}{Fl} f + o + s \\
 \text{III. } & \frac{O}{Fl} f + o = \frac{O}{Ca} k + \frac{O}{Ce} c \\
 \text{IV. } & \frac{O}{Fl} f + o = \frac{O}{S} s
 \end{aligned}$$

Die erste dieser Gleichung ist ohne Erläuterung verständlich. Die zweite folgt aus dem Umstande, dafs bei der Um-

wandlung der Verbindung in ein schwefelsaures Salz für das ursprünglich darin enthaltene Fluor eine aequivalente Menge Sauerstoff eintritt. Die dritte erklärt sich daraus, daß der in den schwefelsauren Salzen mit den Metallen verbundene Sauerstoff dem aus den Aequivalenten dieser Metalle berechneten Sauerstoffe gleich seyn muß. Endlich die vierte gründet sich darauf, daß der Sauerstoff der Schwefelsäure in den neutralen schwefelsauren Salzen dreimal so groß ist als der Sauerstoffgehalt der mit dieser Säure verbundenen Basen. Bezeichnet man der Kürze wegen die Coefficienten

$$\frac{O}{Fl} \quad \frac{O}{Ca} \quad \frac{O}{Ce} \quad \frac{O}{S}$$

mit den Buchstaben ϵ , α , β , μ , so ergeben sich die gesuchten Bestandtheile aus folgenden vier Gleichungen :

$$c = \frac{\alpha B - (\alpha + \alpha \mu + \mu) s}{\alpha - \beta}$$

$$k = \frac{(\beta + \beta \mu + \mu) s - \beta B}{\alpha - \beta}$$

$$f = \frac{B - A - s}{\epsilon - 1}$$

$$o = \frac{(\mu \epsilon + \epsilon - \mu) s - \epsilon (B - A)}{\epsilon - 1}$$

Die Anwendbarkeit dieser Ausdrücke würde keinem Zweifel unterliegen, wenn die darin vorkommenden, durch den Versuch bestimmten Größen als absolut genau betrachtet werden könnten; dieß ist natürlich keineswegs der Fall. Es ist daher, um den Werth der angegebenen Methode beurtheilen zu können, unerläßlich, zuvor die Abhängigkeit der aus den Gleichungen berechneten Größen von den bei den Versuchen unvermeidlichen Fehlern zu ermitteln.

Die Größe A kann bei dieser Frage füglich außer Acht gelassen werden, da ihre Bestimmung auf einer einfachen Wä-

gung beruht, deren Fehler, in Vergleich mit den übrigen Fehlerquellen, als verschwindend klein angesehen werden darf. Nennt man die bei den beiden anderen Versuchen begangenen Fehler ΔB und Δs , so wird der durch dieselben in den gesuchten Gröfsen bedingte Fehler durch die Gleichungen

$$\Delta f = \frac{\Delta B - \Delta s}{\varepsilon - 1}$$

$$\Delta c = \frac{\alpha \Delta B - (\alpha + \alpha\mu + \mu) \Delta s}{\alpha - \beta}$$

$$\Delta o = \frac{(\mu\varepsilon + \varepsilon - \mu) \Delta s - \varepsilon \Delta B}{\varepsilon - 1}$$

$$\Delta k = \frac{(\beta + \beta\mu + \mu) \Delta s - \beta \Delta B}{\alpha - \beta}$$

ausgedrückt. Erwägt man nun, dafs die Bestimmung der Schwefelsäure eine der sichersten und schärfsten ist, und dafs daher ein Verlust oder Ueberschufs bei der Gröfse B einen gleichen Verlust oder Ueberschufs bei der Bestimmung s zur Folge haben mufs, so wird man, ohne sich merklich von der Wahrheit zu entfernen, $\Delta B = \Delta s$ setzen können. Substituirt man unter dieser Voraussetzung die berechneten Coefficienten in die Gleichungen, so ergeben sich folgende Ausdrücke :

$$\Delta f = 0$$

$$\Delta c = - 1,286 \Delta B$$

$$\Delta o = 0,199 \Delta B$$

$$\Delta k = 1,087 \Delta B.$$

Man sieht daher, dafs ein bei der Bestimmung des B begangener Fehler ungefähr einen gleich grofsen Fehler im gesuchten Cer- und Calciumgehalt nach sich zieht; während das Fluor und der Sauerstoff mit noch gröfserer Sicherheit sich aus der Formel ergeben. Die Anwendung der entwickelten Gleichungen auf den vorliegenden Fall bringt noch einige andere, weniger erhebliche Fehlerquellen mit sich, welche in dem Um-

stande begründet sind, daß die Gröfse A von der Wasser- und Kohlensäurebestimmung abhängig ist.

Da der Parisit aufser Cer auch noch Didym und Lanthan enthält, so wird es nöthig, das Aequivalent dieser gemengten Metalle durch einen directen Versuch zu bestimmen. Den Einfluß, welchen die bei dieser Bestimmung begangenen Fehler auf den Fehler der gesuchten Gröfsen ausübt, glaube ich indessen hier nicht weiter erörtern zu müssen, da sich schon aus der Uebereinstimmung der unten aufgeführten Resultate der Analyse ergibt, daß die durch denselben bedingte Unsicherheit keine erhebliche ist. Endlich ist es von besonderer Wichtigkeit, den Oxydationsgrad des in der Verbindung enthaltenen Cers zu bestimmen, weil die entwickelten Formeln nur unter der Voraussetzung gültig sind, daß dasselbe in der Form von Oxydul, und nicht theilweise als Oxyd in der Verbindung vorkommt. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß das erstere in der That der Fall ist, wenn man das fein pulverisirte Fossil mit Salzsäure und Indiglösung kocht, welche dadurch nicht entfärbt wird, während auf Zusatz der kleinsten Menge Ceroyd augenblicklich eine Entfärbung erfolgt.

Der Gehalt an Wasser und Kohlensäure läfst sich bekanntlich nicht aus dem Glühverlust ermitteln, weil sich die unbekante Menge des in der Verbindung enthaltenen Ceroyduls während des Glühens in Oxyd verwandelt. Ich habe daher diese Bestandtheile direct mit demselben Apparate bestimmt, welcher zum Auffangen der Kohlensäure und des Wassers bei organischen Analysen angewandt wird.

1) 1,1144 Grm. der fein pulverisirten Verbindung wurden auf diese Weise in einer schwer schmelzbaren, knieförmig gebogenen Glasröhre über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge geglüht. Um die Operation möglichst gleichförmig zu reguliren, und die Reduction der Kohlensäure auf Kosten einer Ceroydulbildung zu verhindern, wurde vermittelt eines

Aspirators ein völlig von Wasser und Kohlensäure befreiter Luftstrom durch den Apparat unter Beobachtung aller der Vorsichtsmaßregeln geleitet, welche man bei derartigen Bestimmungen anzuwenden pflegt. Die Verbindung, welche bei fortgesetztem Glühen an Gewicht nicht mehr abnahm, wog 0,8579 Grm., und hatte 0,2620 Grm. Kohlensäure und 0,0266 Wasser abgegeben. Diefs entspricht in Procenten :

Kohlensäure	23,510
Wasser	2,387
Rückstand	76,983
	102,880 *)

2) 0,8507 Grm. des bei Vers. 1) erhaltenen Rückstandes wurden wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel abgedampft, bis das Gewicht der Masse constant blieb. Beobachtet man dabei die Vorsicht, die trocknen Masse bisweilen mit schwefliger Säure zu befeuchten, und die Temperatur nicht bedeutend über den Kochpunct der Schwefelsäure zu erhöhen, so erhält man ein oxydfreies schwefelsaures Ceroydul von völlig constanter Zusammensetzung. Die gebildeten schwefelsauren Salze wogen 1,4437 Grm. und gaben 1,9152 schwefelsauren Baryt. 100 Theile der ursprünglichen, oder 74,37 Theile der von Kohlensäure befreiten Verbindung, gaben daher 130,64 schwefelsaure Salze, worin 59,57 Schwefelsäure enthalten waren.

3) Aus 0,6799 Grm. der ursprünglichen Verbindung wurden durch eine gleiche Behandlung 0,8876 schwefelsaure Salze und 1,1815 schwefelsaurer Baryt erhalten. Diese entsprechen für 100 Theile der ursprünglichen, oder 74,10 der von Kohlensäure und Wasser befreiten Verbindung 130,58 Salz und 59,74 Schwefelsäure.

*) Der Gewichtsüberschufs ist eine Folge der Umwandlung des Ceroyduls in Oxyd.

4) Die Flüssigkeit, aus welcher im Vers. 3) die Schwefelsäure bestimmt war, wurde von dem im Uebermafs hinzugefügten Chlorbarium durch Schwefelsäure, und von den darin enthaltenen Oxyden des Lanthans, Didyms und Cers durch Ammoniak befreit. Der Niederschlag wurde wieder aufgelöst, noch einmal durch Ammoniak gefällt, und die abfiltrirte Lösung der früheren hinzugefügt. Beide gaben durch Fällung mit oxalsaurem Ammoniak 0,144 kohlen-sauren Kalk, welche 8,57 pC. Calcium in der Verbindung entsprechen.

5) Die Flüssigkeit, welche bei Vers. 2) zur Bestimmung der Schwefelsäure gedient hatte, wurde durch Schwefelsäure von Baryt befreit. Das durch Ammoniak gefällte Oxydgemenge wog nach dem Glühen 0,7367. Aus der abfiltrirten, ammoniakalischen Flüssigkeit wurde durch oxalsaures Ammoniak 0,2242 kohlen-saurer Kalk erhalten.

6) Ein Theil des bei Vers. 4) erhaltenen, vollständig ausgewaschenen Cerniederschlags wurde in Schwefelsäure gelöst, abgedampft, und bei einer den Kochpunkt der Schwefelsäure um etwas übersteigenden Temperatur so lange über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt, bis keine Gewichtsveränderung mehr bei einer etwas erhöhten Temperatur eintrat. Das wasserfreie, schwefelsaure Salz enthielt das Cer als Oxydul und wog 0,5722 Grm. Es löste sich ohne Trübung in Wasser auf und gab, mit Chlorbarium gefällt, 0,703 Grm. schwefelsauren Baryt.

Der Werth der Coefficienten α ε und μ ergibt sich aus den Aequivalenten des Fluors, Sauerstoffs, Calciums und der Schwefelsäure. Die Ermittlung des Coefficienten β dagegen erfordert einen besonderen Versuch, da die Verbindung aufser Cer auch noch Lanthan und Didym enthält, deren gegenseitiges Verhältnifs zu einander, und deren Atomgewichte nicht bekannt sind. Es mußte daher das gemeinschaftliche Aequivalent dieser gemengten Substanzen ermittelt werden, um es statt des Cer-

atoms in die Formel zu setzen, wodurch die Gewichtsmenge dieser drei Stoffe gemeinschaftlich als c gefunden wird. Aus Vers. 6) findet man dieses Aequivalent zu 585,87.

Aus allen diesen Versuchen und Betrachtungen ergeben sich daher folgende Elemente der Berechnung :

	I.	II	
			$\alpha = 0,3906$
A =	74,10 —		$\beta = 0,1707$
B =	130,64 —	130,58	$\mu = 0,1995$
S =	59,57 —	59,74	$\epsilon = 0,4277.$

Substituirt man die Constanten in die Gleichungen, so ergeben sich nachstehende einfache Ausdrücke für die gesuchten Größen :

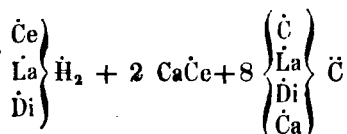
$$\begin{aligned}
 c &= 1,7762 B - 3,0377 s \\
 k &= 1,8385 s - 0,7762 B \\
 f &= 1,7473 (A + S - B) \\
 o &= 0,7473 (B - A) - 0,5478 s.
 \end{aligned}$$

Die nach diesen Formeln und aus den direct bestimmten Niederschlägen berechnete Zusammensetzung des Fossils ist daher folgende :

	Berechnet				Mittel aus	Atom.
	I.	I.				
La, Di, Ce	51,09	50,48	49,03		50,78	• 1,014
Ca	8,12	8,47	8,12	8,57	8,29	0,379
Fl	5,28	5,68			5,49	0,276
O	9,62	9,48			9,55	1,117
Ö	23,51				23,51	1,000
H	2,38				3,38	0,247
	100,00.				100,000.	

Die Form, unter welcher das Wasser in der Verbindung vorkommt, unterliegt keinem Zweifel. Es kann nicht von hygroskopischer Feuchtigkeit herrühren, da die zur Untersuchung

benutzte Substanz vor dem Glühen im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet war. Eben so wenig kann es als Krystallwasser betrachtet werden, da es erst bei einer der Rothglühhitze nahe liegenden Temperatur vollständig entweicht. Nimmt man daher an, dafs es mit Ceroxydul zu einem Hydrat vereinigt, und dafs das Fluor mit Calcium zu Fluorspath verbunden, in der Verbindung enthalten ist, so würde die Formel :



der Analyse am nächsten kommen, wie die nachstehende Zusammenstellung der durch den Versuch gefundenen und aus der Formel berechneten Resultate zeigt :

	berechnet		gefunden
Kohlensäure	23,64	—	23,5f
	Ceroxydul mit La u. Di	52,89	—
Kalkerde	3,15	—	3,17
Fluorcalcium	10,53	—	11,51
Ceroxydul mit La u. Di	7,37	—	7,08
Wasser	2,42	—	2,38
	100,00		100,00

Zur Kenntnifs des Asaron's und einiger daran beobachteten Krystallisationsphänomene ;
von Dr. *Carl Schmidt* aus Kurland.

Aus der Wurzel von *Asarum europaeum* läfst sich durch Destillation mit Wasser ein sogenannter Camphor abscheiden,