

132 Strohecker: Ceritoxyle, Yttererde, Beryllerde u.

dargestellte Amylverbindung, welche bei 200° siedet, nicht mit meiner identisch sein kann.

Phenylcyanurat. Es wurde in derselben Weise wie die vorigen Verbindungen dargestellt und zeigte sich auch identisch mit dem von Hofmann durch Polymerisation erhaltenen. Aus Eisessig, dem besten Lösungsmittel, krystallisirt es in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 224° . Wird es bis 360° erhitzt, so entwickelt sich ein erstickender Geruch, der demjenigen von Phenylisocyanat ähnlich ist. Das Präparat wird geschwärzt, aber keine Destillation oder Sublimation tritt ein. Es scheint somit auch nicht in die isomere Verbindung übergehen zu können.

Lund, December 1885.

Ceritoxyle, Yttererde, Beryllerde und Chlorammonium in diluvialen Thonen;

von

Dr. J. R. Strohecker.

Bei Hainstadt unfern Seeligenstadt dehnt sich ein mächtiges diluviales, wesentlichen Theils von Syenit herührendes Thonlager aus, dessen einzelne Schichten schon äusserlich sehr verschieden erscheinen. Zu keramischem Zwecke mussten die Thone analysirt werden und ich bin bei diesem Anlasse zu den merkwürdigsten Resultaten gelangt. Die beiden obersten Schichten des grossen Keramikos (Nr. I und Nr. IIa) ergaben an ausgewählter Stelle desselben folgende procentische Zusammensetzung:

I.			
SiO ₂	47,5444	CO ₂ Ca	0,8878
TiO ₂	Spur	SO ₄ Ca	0,1361
Al ₂ O ₃	24,5937	MgO	1,5901
BeO	6,4399	P ₂ O ₅	Spur
Fe ₂ O ₃	0,9190	Ka ₂ O	2,3236
Ce ₂ (OH) ₆ , Cerhydroxyd .	13,4214	Na ₂ O	1,2137
LaO	0,8576		99,9273

IIa.

SiO ₂	58,3331	P ₂ O ₅	2,0691
Al ₂ O ₃	11,7607	CaO	0,5883
BeO	5,3838	SO ₄ Ca	0,2015
Fe ₂ O ₃	0,6356	K ₂ O	0,5648
Ce ₂ (OH) ₆ , Cerhydroxyd .	9,4012	Na ₂ O	0,5838
DiÖ	0,8474	NH ₄ Cl	0,0529
LaO	2,6536	Glühverlust (Braunkohle)	4,1057
YO	1,6949		100,7418
MgO	1,8659		

Die Ceritoxyside und die Yttererde verrathen als ihren Ursprung den Orthit, welcher bekanntlich bei Weinheim im Odenwalde im Syenit vorkommt; der hohe Procentgehalt an Ce₂O₃ lässt auf denselben Reichthum des verwitterten ursprünglichen Gesteins an dem Minerale schliessen, wie man ihn an genanntem Fundorte schon an mancher Stelle angetroffen hat. Die Schicht Nr. I dehnte sich unter der Bodenkurve über das ganze Hainstädter Thonlager aus und ist in ihrer Farbe an verschiedenen Stellen verschieden intensiv; hier ist sie hellfleischroth, dort hellzimmtbraun, wieder an anderen Punkte dunkelzimmtbraun, so dass die färbende Substanz, Cerhydroxyd, an den verschiedenen Stellen verschieden reich sein wird. Die aus dieser Thonart fabricirten Bauziegel sind schwach gebrannt orangegelb (von Ceroxyd), stark gebrannt lederfarbig, so dass sie also von den gemeinen Eisenoxydriegeln, um diese Bezeichnungsweise zu gebrauchen, stark abstechen; Fe₂O₃ kommt bei der Farbe der Ceritthonziegel gar nicht in Ansehen. Wir haben es also hier in Hinsicht der Farbe nur mit Ce₂O₃ zu thun, welches in der Weissgluth lederfarbig wird und sogar eine silbergraue Nuance erhält.

Die Schicht Nr. II zerfällt in zwei Theile a und b; letzterer ist ein schwarzgrauer, ersterer ein von Braunkohle schwarz gefärbter Thon, welcher citronengelbe Bauziegel giebt, da Ce₂O₃ beim Glühen durch den Kohlenstoff zu Ce₃O₄ reducirt wird. Die Bauziegel von b sind orangeroth-orangegelb (normales Ceroxydanhydrid).

Auch die blaue Schicht Nr. III des Thonfeldes enthält Ceroxyd, gleichwohl weniger als die beiden vorigen, und giebt schwächer orangefarbige Ziegel, als Nr. IIb.

134 Strohecker: Ceritoxys, Yttererde, Beryllerde u.

Didymoxyd hat sich bis jetzt in der Schicht Nr. I nicht mit Bestimmtheit nachweisen lassen: rosenrothe Stellen von Glühmassen des Thons haben zwar die Anwesenheit desselben indicirt, jedoch weder im Spektroskope, noch durch weitere Reaction wurde sie bestätigt. Indessen wird an anderen Stellen der obersten Schicht Didymoxyd noch gefunden werden, da es ja vorhanden sein muss. Wie die Analysen angeben, ist es in Nr. IIa, Lanthonoxys in beiden analysirten Thonen, in IIa auch Yttererde nachgewiesen.

Sehr charakteristisch für die Hainstädter Ceritthone ist ihr Gehalt an Beryllerde, der fast steten Begleiterin der Ceritoxys. Ferner ist es der Salmiak, welcher in Schicht IIa nur spurweise, an anderen Stellen des Thonlagers aber in Menge auftritt; er durchdringt den Thon und aus einem zerbröckelnden Stücke desselben entfiel ein verzogener Salmiakkrystall von ca. 2 Cm. Länge und 1,5 Cm. Dicke.

Bei den oben verzeichneten Analysen hat die Bestimmung der Ceritoxys wesentliche Mühe gemacht, da die bisher angewandten Methoden derselben meist nicht genügten.

Bei der Aufschliessung der Ceritthone zeigte sich Auflöslichkeit der Ceritoxys in Alkalien, in der Ammoniakgruppe, in Folge dessen ein wesentlicher Theil ihrer Chloride in Verbindung mit NH_4Cl in die Alkaliengruppe wandert und bei der Trennung des NH_3 -Niederschlages mit Aetzkali, dieses einen weiteren Theil desselben auflöst, so dass es in drei Portionen sich theilt. Dies zeigt sich sowohl bei Verarbeitung kleiner, als auch grosser Quantitäten des rothen Ceritthones (Nr. I) in ausgezeichneten Graden. Eine im Platintiegel mit Aetzkali geschmolzene Quantität von 1 Grm. bildete unter Entwicklung von Sauerstoff eine prächtig blaue bis grüne Masse; sehr deutlich zeigte dies eine in einem grossen, starken Reagensglase geschmolzene Probe. Da nun Sauerstoff dabei entweicht und der von Ce_2O_3 rothe Thon blau wird, so haben wir es hier mit der Bildung von CeO zu thun, welches in Kali durchaus sich auflöst (Ceroxysdulkali). Auch bei anderen Gelegenheiten zeigte sich diese auffallende Bildung, welche als treffliches Reagens auf Cer dient; wenn

z. B. in einer Porzellanschale Cersalzlösung anhängt, so überzieht sich bei Zufuhr von Kali die Innenfläche derselben überraschend schnell mit einer himmelblauen Farbe.

Wird die Schmelzmasse des Thones Nr. I mit Aetzkali unter Zusatz von etwas Salpetersäure in Salzsäure gelöst und heiss filtrirt, so scheiden sich aus der concentrirten Flüssigkeit rubinrothe Kryställchen aus, die in ihrer Entstehung dem Eisenchloridkalium¹⁾ entsprechen, bei Erhitzung und Verdünnung aber sich wieder lösen.

Weiter wurde ein Kilogramm des rothen Ceritthones mit Aetznatron bis zur vollkommenen Entfärbung gekocht. Durch Verdünnung der gekochten Masse, Absetzen und Filtriren wurde eine von Ce_2O_3 braune Flüssigkeit erhalten, aus welcher auf Sättigung mit Salzsäure gleichfalls rubinrothe Kryställchen sich ausschieden. Sie wurde mit Ammoniak heiss gefällt, und der Niederschlag, wie das Filtrat gesammelt; dieses ward braunroth von Cersalmiak, jener gab mit Ammoncarbonat erwärmt, gleichfalls eine gefärbte Flüssigkeit, welche durch Kochen ein gelbes Cercarbonat fallen liess; die Cersalmiaklösung wurde zur Trockne abgedampft, und der Rückstand allmählich erhitzt, wobei grosse Mengen Ozon sich entwickelten, bis nach Verjagung des Salmiaks citronengelbes Ce_3O_4 zurückblieb, das in der Glühhitze in seiner Farbe leuchtete — ein Erkennungsmittel des Cers. Dieses Leuchten zeigt auch der Thon Nr. I und noch mehr der andere (Nr. IIa) durch Glühen für sich allein.

Wegen der Eigenschaft des Ce_2O_3 , in der Analyse in drei Partien sich zu theilen, suchte ich dasselbe aus besonderer, durch Kochen des Thons mit Salzsäure erhaltener Lösung, durch Oxalsäure zu fällen; jedoch auch dieses Verfahren bewies sich als unbrauchbar: es schieden sich aus der, durch Abdampfen im Wasserbade neutral erhaltenen Lösung nur geringe Mengen Ceroxalat ab, während das meiste Oxyd in der oxalsauren Flüssigkeit zurückblieb. Dies stimmt mit der bekannten Eigenschaft der Cersalze überein, leicht in basische und saure Salze zu zerfallen. Das gleiche Resultat wurde bei Anwendung von Kalium- und Natriumoxalat erhalten und durch Ammonoxalat noch weniger Niederschlag

¹⁾ Graham-Otto, 3. Aufl. 2, (2) S. 748.

der aus vier Gramm Thon extrahirten Cerquantität. Ammoniak-salze müssen überhaupt, wenn Ceritoxide quantitativ bestimmt werden sollen, streng vermieden werden; denn die Cerdoppelsalze derselben sind nur durch heftiges Glühen zersetzbar. Aus diesen Gründen habe ich der Oxalsäurereaction des Ce_2O_3 nur qualitativen Werth beilegen können.

Besseren Erfolg hatte die Fällung derselben Flüssigkeit mit Aetzkali in der Kälte. Der Niederschlag wurde gewogen, sodann mit Aetzkali so lange gekocht, bis kein Cer aus demselben sich mehr löste, und nur Eisen und Magnesia im Rückstande waren. Auf diese Weise hatte ich bereits 10,202 % Ce_2O_3 des nicht entwässerten Thons nachgewiesen. Ein anderes Beispiel der gleichen Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Natriumacetat versetzt und mit NaOCl gekocht, so dass sich das Cer ausschied und aus dem eisenfreien Filtrate durch Aetzkali 0,3806 % Lanthanoxyd fielen, indem ein wesentlicher Theil dieses Oxyds in Lösung blieb, welche süß schmeckte.

Mit grösserer Sicherheit führte die Aufschliessung des rothen Thons (Nr. 1) durch Flusssäure dem Ziele der quantitativen Bestimmung entgegen. In dem Platintiegel blieben nach zweiwöchentlichem Stehen im Flusssäure-Apparate die Ceritfluoride zurück, welche durch Glühen orangeroth (Normalfarbe des Ce_2O_3) wurden und so (bei 8,9 % Wassergehalt des Thons) 5,625 % Oxyde gaben. Um nun Cer- und Lanthanoxyd neben einander indirect zu bestimmen (DiO war, wie schon sub I gesagt, nicht zu entdecken) wurden die Oxyde mit Schwefelsäure erhitzt und so eine weisse Masse erhalten¹⁾, deren Säuregehalt durch die Gewichtszunahme der Oxyde bekannt war. Ich versuchte nun, die Schwefelsäure aus der durch HCl bewirkten Auflösung der Glühmasse mittelst Chlorbaryum zu fällen, erhielt jedoch einen cerhaltigen weissen Barytniederschlag. Dies beruht offenbar auf der Fähigkeit des Ce_2O_3 , leicht Doppelsalze zu bilden, unter welchen die des Baryums besonders genannt zu werden verdienen, da bei Anwesenheit Ce_2O_3 in einer Flüssigkeit, in

¹⁾ Graham-Otto, 3. Aufl. 2, (2) S. 676.

welcher Schwefelsäure zu bestimmen ist, der Barytniederschlag mitunter orangefarbig wird, so dass vor dem Zusatz von Chlorbaryum mit Ammoniak gefällt werden muss; der gelöst bleibende Cersalmiak geräth mit dem Fällungsmittel nicht in Conflict. Ich begnügte mich darum damit, den Säuregehalt = 0,153 Grm. der geglühten Ceritsalzmasse = 0,374 Grm. durch directe Addition bestimmt zu haben. — Unter Berücksichtigung der vorher für Lanthan erwähnten Zahl = 0,3806 % wurde nun unter strengster Einhaltung der Regeln für quantitative Bestimmung gefunden, dass in der Salzmasse das Ce_2O_3 als $\frac{2}{3}$ = Sulfat = $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_3 = \text{Ce}_2\text{S}_2\text{O}_9$, und LaO als SO_4La vorhanden ist. Hieraus ergab sich die Gleichung:

$$\begin{aligned} 1) \quad x + y &= 0,153 \\ 2) \quad 0,221 &= \frac{232,2}{160} x + \frac{108,8 (0,153 - x)}{80}. \end{aligned}$$

Die Werthe entsprechen bei 8,9 % Wassergehalt des Thons Nr. I:

$$\begin{aligned} 5,1366 \% \text{ Ce}_2\text{O}_3 \\ 0,4090 \% \text{ LaO}. \end{aligned}$$

Dass das Cer in der geglühten Sulfatmasse als Ce_2O_3 enthalten ist, habe ich anfänglich nicht glauben wollen; jedoch war es so. Ebenso wie eine weisse Salzmasse von Eisenoxydsulfat existirt¹⁾, so hat man hier eine weisse Ceroxydsalzmasse; denn deren Lösung gab mit NH_3 und KOH den regelmässigen Niederschlag von Cerhydroxyd $\text{Ce}_2(\text{OH})_6$, welcher gerade so wie Eisenhydroxyd $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ aussieht, allenfalls in vertheiltem Zustande zimtbraun und etwas orangefarbig erscheint. Die Aehnlichkeit zwischen beiden Niederschlägen ist so gross, dass wahrscheinlich schon sehr vieles Cerhydroxyd für Eisenhydroxyd gehalten wurde, namentlich auch, da der Ferrocyanniederschlag derselben gar nicht oder kaum unterscheidbar ist. Cer ist am sichersten durch die Farbe seiner Oxyde: das orangerothe Ce_2O_3 , das citronengelbe Ce_3O_4 , das himmelblaue Ceroxydalkali, durch das citronengelbe Glühen, ferner durch seinen Oxalsäure-Niederschlag, Bildung von Cersalmiak, Löslichkeit in Aetzkali und noch andere

¹⁾ Graham-Otto, 3. Aufl. 2, (2) S. 758.

138 Strohecker: Ceritoxide, Yttererde, Beryllerde u.

Reactionen zu erkennen. Durch diese Mittel ist jenes Sulfat als Ceritoxidsalz mit einem Lanthangehalte bestimmt worden.

Da nun die Ceritoxide im Flusssäure-Apparate nur theilweise in Fluoride, die sich am Boden des Platintiegels festgesetzt haben, umgewandelt wurden, der übrige Theil derselben aber als Sulfate in Lösung ging, so handelte es sich zunächst darum, letzteren quantitativ zu bestimmen. Nach der Berthollet'schen Erfahrung war vorauszusehen, dass gerade die eine Hälfte der Ceritoxide Fluoride, die andere Sulfate geworden; dies wurde durch den vorher beschriebenen Versuch der Fällung des HCl-Auszuges des Thons Nr. I mittelst Aetzkali in der Kälte und Auskochung desselben nach Wägung mittelst weiterem Aetzkali schon bestätigt. Die Controlle hierzu machte nun, da Oxalsäure zu keinem Resultate verhalf, die Anwendung eines besonderen, kräftigen Mittels nöthig; die cerhaltigen Flüssigkeiten, welche aus dem aufgeschlossenen Thon erhalten waren — Filtrat der Thonerdefällung, Filtrat des gesammten Ammoniakniederschlags und dessen in Aetzkali ungelöster Theil — neutralisirte ich mit HCl, trocknete sie ein, versetzte mit NH_3 , damit den Ceritsalzen die Säure entzogen wurde, glühte im Eisentiegel, versetzte hierauf wieder mit NH_3 , um Reste von Säure wegzunehmen, und brachte dann zur Weissgluth: es resultirte eine in Wasser leicht lösliche Salzmasse und C_3O_4 in goldglänzenden Flittern, welche auf dem Filter zurückblieben; das Filtrat schied nach eintägigem Stehen noch sehr fein vertheiltes orangegelbes Ce_2O_3 ab, welches bei noch längerem Glühen wahrscheinlich auch in Ce_3O_4 übergegangen sein würde. So ist die mittelst Aetzkalifällung gefundene Procentzahl der Ceritoxide und zugleich die Theilung derselben im HFl-Apparate nach Berthollet bestätigt worden.

Bei der Analyse des Thones Nr. I ist auch über die Bestimmung der Beryllerde eine Erfahrung gemacht worden. Aus der Thonerde wurde ein wesentlicher Theil (weniger als die Hälfte derselben) mit Ammoniumcarbonat extrahirt, der als Beryllsalmiak in der alkalischen, mit HCl angesäuerten und mit NH_3 versetzten Thonerdelösung und der in dem

Filtrate des allgemeinen NH_3 -Niederschlags enthaltene Theil derselben in der Weise gewonnen, dass die beiden Flüssigkeiten je für sich eingedampft und die so erhaltene Salzmasse abwechselnd mit NH_3 versetzt und geglüht wurde, bis kein Salmiak mehr entwich. Das so unlöslich gewordene BeO wurde gewogen. — Noch sei bemerkt, dass die in der untersuchten Probe des Thons nicht gewährte Yttererde an anderen Stellen der Grube desselben gesucht werden muss.

Merkwürdiger als die Analyse des Thons Nr. I ist diejenige des braunkohlenhaltigen Nr. IIa. Durch dessen Phosphorsäuregehalt wurde ein Theil der Ceritoxide und die Yttererde desselben als Phosphate erhalten, der andere Theil durch NH_3 in der Kälte gefällt, ohne dass man an dem Filtrate eine wesentliche Färbung wahrnahm. Nach Glühen der Phosphate mit Aetzkali, Sammlung der ausgeschiedenen Oxide und Vereinigung derselben mit ihrer zweiten Portion wurde mit Schwefelsäure gelöst, mit Aetzkali neutralisirt und mit Kaliumsulfat gefällt; aus dem in HCl gelösten Niederschlage wurde mit Natriumacetat und $\text{NaOCl Ce}_3\text{O}_4$ und aus dem Filtrate durch Aetzkali LaO und DiO abgeschieden, letztere Oxide an Schwefelsäure gebunden und indirect bestimmt. Aus dem Filtrate des Kaliumsulfatniederschlags wurde YO durch Oxalsäure und aus dem Filtrate hiervon der Eisengehalt durch NH_3 niedergeschlagen.

Bei dieser Analyse bestätigte sich das oben beschriebene Verhalten der Beryllerde und trat die auffallende Erscheinung ein, dass die Glühmasse der drei Ceritoxide mit Schwefelsäure blau war, wogegen in der ersten Analyse diejenige des Gemisches von Ce_2O_3 - und LaO -Sulfat weiss erhalten wurde. Auch sei bemerkt, dass die Waschflüssigkeit der Lanthanhydroxyd-Niederschläge stets süß, diejenige des Yttererdenniederschlags regelmässig adstringirend süß schmeckte, geglühtes Lanthanoxyd aber nicht durch das Filter ging.

Durch diese Untersuchung bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Bestimmung der Ceritoxide in den Hainstädter Thonen am sichersten in dem Salzsäure-Auszuge derselben geschieht, um den grössten Theil des zur Analyse zu nehmen-

140 Hamberg: Beiträge zur Chemie des Meerwassers.

den Materials zu separiren und so die Vertheilung der Ceritoxys auf dieses, somit aber den Verlust des grössten Theiles derselben durch Lösung in heisser Aetzkalklauge und in NH_4Cl zu vermeiden. Die quantitative Bestimmung der Ceritoxys wird überhaupt durch das grosse Untersuchungsmaterial, welches das Hainstädter Thonfeld bietet, jetzt ihrer Vervollkommenung entgegengehen.

Durch diese Untersuchungsergebnisse sind die Ceritoxys, welche bisher nur theoretischer Gegenstand waren, in dem Bereich der technischen Chemie wichtig geworden. Lange schon dienen sie als Farben der Baumaterialien, ohne dass man davon wusste, und der grosse Reichthum an Ce_2O_3 , welchen man zu Hainstadt bei Seeligenstadt besitzt, giebt Aussicht auf Anwendung des orangerothen Ce_2O_3 , des citronengelben Ce_3O_4 , bedingungsweise etwa auch des himmelblauen Ceroydulkalis und der rosenrothen Didymverbindungen in der Malerei. Zugleich sind die Ceritthone als Bodenkrume in der Agriculturchemie merkwürdig, da die drei Ceritoxys bereits 1880 in Pflanzen nachgewiesen wurden¹⁾, und zu Hainstadt seit Jahrhunderten Feldfrüchte erzeugen helfen.

Frankfurt a. M., November 1885.

Beiträge zur Chemie des Meerwassers²⁾;

von

Axel Hamberg.

I. Von dem Verhältniss zwischen den Sulfaten und den Chloriden des Meerwassers.

Dass das Verhältniss zwischen den verschiedenen Bestandtheilen des Meerwassersalzes Veränderungen unterliegt,

¹⁾ A. Cossa, Gazz. chim. ital. 10, 465.

²⁾ Die Meerwasserproben, welche diesen Untersuchungen zu Grunde liegen, sind während A. E. Nordenskiölds Expedition nach Grönland 1883 gesammelt. Die Untersuchungen sind hauptsächlich im chemischen Laboratorium der Hochschule zu Stockholm ausgeführt.