

8.
AD
MINERALOGIAM FENNICAM
MOMENTA,

QUORUM PARTEM TERTIAM
ANALYSIN SULFURETI FOSSILIS STIBIO-^ePLUMBICI
E KALVOLA

COMPLECTENTEM

VENIA AMPLISS. ORD. PHILOS. UNIV. ABOËNSIS

PRÆSIDE

PETRO ADOLPHO VON BONSDORFF,

*Chemia Professore Publ. & Ord., Colleg. Imperialis Medici
Assessore, Societatis Imp. Mineral. Petropolitanae Membro
Ord., Societatum Philomatica & Hist. Natural. Parisien-
sium, nec non Naturæ Studios. Senkenb. Francofurti
ad Mœnum Membro Corresp. atque Soc. Imp. Phar-
maceut. Petropol. Membro Honorario.*

PRO GRADU PHILOSOPHICO

PUBLICO EXAMINI SUBJICIT

JOHANNES FREDERICUS ELFVING,

Stipendiarius Publicus, Nylandus.

In Audit. Medico die II Julii MDCCCXXVII.

h. a. m. s.

ABOË, Typis FRENCKELLIORUM.

ANALYSIS SULPHURETI FOSSILIS STIBICO-PLUMBICI
 E KALYOLA.

Inter sulphureta; quæ in Regno Minerali reperiuntur, quæque duo plurave metalla ut partes constitutivas electropositivas continent, nonnulla satis accurate adhuc non esse qua chemicam suam constitutionem a Scientiæ Cultoribus determinata, omnibus in confesso est. Horum autem in primis memorandæ sunt minerarum species, quæ a Mineralogis Germanicis nominibus *Schwartzertz*, *Fahlerz*, *Weissgültigerz*, *Bleischimmer*, *Bleuschief* insignitæ sunt, quarumque postremæ tres plumbiferæ tanto minus recte videntur dejudicatæ, quod Scriptores plurimi mineralogici easdem vel ut varietates *Galenæ* sivi Sulphureti Plumbici *), vel ut mineralia, in quibus unum vel plura metalla tanquam partes ingredientibus accidentales considerandæ essent, ideoque ipsa etiam fossilia in serie systematis mineralogici minime inter distinctas species collocanda, sed tantum in appendice Sulfuretorum familiæ seu hujus vel illius speciei referenda, habuerint **).

C

*) Vide: *Traité de Mineralogie* par M. l'Abbé HAÛY seconde édition, III. p. 342.

**) Vide: *Traité Elementaire de Mineralogie* par F. S. BEUDANT p. 438.
 & LEONHARDS *Handbüch der Oryctognosie*, Zweite vermehrte und verbess. Aufl. 1826 pag. 630. (Erste auf. p. 128).

Quæ cum ita sint, in animum quoque nobis induximus, fossile Fennicum, quod Celeb. Præses in parœcia Kalvola haud ita pridem a se erutum, Sulphuretum scilicet duplex Stibii & Plumbi, benigne nobiscum communicavit, speciminis Academici loco, examini analytico subicere, eoque forsan ipso ad penitiorem minerarum diſtæ modo familiæ, inprimis mineralogiæ patriæ, cognitionem vel tantillum conferre. — Antequam vero ad ipsam disquisitionem analyticam fossilis laudati progrediamur, haud forsan abs re fuerit, analyses, quas fossilium maxima saltem ex parte e sulphuretis Stibii & Plumbi constantium hucusque instituerunt chemici, qua fieri poterit brevitate heic exhibere: Examinauit scilicet Cel. Pfaff mineram in fodinis *Nertschinskensibus* Siberiæ repertam, quam nomine *Bleischimmer* nuncupat, compositionemque juxta suam analysin sequenti modo determinavit *):

Plumbum . . .	43,44.
Stibium . . .	35,47.
Arsenicum . . .	3,56.
Sulphur . . .	17,20.
	<hr/>
	99,67.

Examinauit porro Cel. Klaproth mineram *Dunkles Weissgültigerz* dictam, quæ ad urbem *Freyberg* Saxoniz occurrit, quæque, licet argenti portionem haud exiguam contineat, attamen maxima ex parte plumbo, stibio & sulphure constat, ideoque

*) Schweiggers journal der Chemie XXVII. I.

hic comparationis gratia notatu dignum habuimus. Invenit nempe in hoc fossile cel. Klaproth:

Plumbum	41,00
Stibium	21,50
Argentum	9,25
Ferrum	1,75
Sulphur	22,00
Silica & Alumina .	1,75
	<hr/>
	97,25.

Fossile, cujus analysin hic jam exhibemus anno 1819 repertum fuit ad pagum *Taljola* in Parœcia *Kalvola*, ubi in petra ad superficiem terræ quartzo immixtum occurrit. Comitantur idem Pyrites & Sulphuretum Zinci; prætereaque etiam Graphites membranæus & Grammatitus viridiscenti-albidus in eadem petra inveniuntur.

Apparet fossile nostrum in frustis longiusculis, forma regulari externa expertibus. Texturam tamen perfecte esse cristallinam, tam e fractura longitudinali, velut in Sulphureto Stibii striata vel radiata, quam ex ruptura transversali, quæ sub angulo recto est lamellaris, patet. Frusta etiam sæpe inveniuntur per longitudinem in prismata tetraëdra vel etiam trilatera diffisa, in quibus angulus obliquus, qua gradus tamen determinatu difficilior, observatus est. *Formam primitivam* igitur Prisma rectum rhomboidalem constitutere pro certo credimus.

Gravitatem specificam ad temperaturam \dagger 20° C. 5,975 invenimus.

Durities fossilis fere eadem est ac sulphureti stibii; gypsum scilicet scalpere licet difficilius valet, spato calcareo vero cedit. De cetero valde est fragile & facillime in pulverem redigitur.

Nitor in fractura est metallicus.

Color in fractura recens facta est plumbeus, color Sulphureti Stibii assimilis; in fissuris vero tam longitudinalibus quam transversalibus sponte exortis, superficies, quæ aëri apertæ fuerunt, coloribus iridis sunt distinctæ; quin etiam membranula vel pulvere ferrugineo-nigrescente sæpe sunt obductæ, sine dubio ex decompositione quadam fossilis in aëre orta. — *Pulverem* dat nigrescentem cinereum.

Perfekte *opacum* est fossile.

Caracteribus externis sic quidem exhibitis, proprietates & phænomena, quæ fossile nostrum vi ignis vel ad flammam tubi ferruminatorii ostendit, quibusque præcipuæ saltem partes ejus constituentes in antecessum indagari possint, hic describere necessarium habuimus.

Frustulum fossilis, in cucurbita e tubulo vitreo conflata ad flammam tubi ferruminatorii, excandefactum, exiguum dat sublimatum rubicundum, ei, quod e mineris Selenium continentibus in tubulis apertis formatur, assimilabile *).

*) Vide: *Om Blåsrörets användande i Kemien och Mineralogien af Jac. Berzelius* pag. 119.

Tubulo vitreo aperto frustulum inditum, & flammæ lucernæ spiritus vini admotum, primum funditur & deinde vapores acidi sulphurosi, qui papyrus Fernambuci decolorant & tinctum Heliotropii rubefaciunt, eructat. Seponitur insimul in superiori parte tubuli pulvis albus vel albidus, cujus una pars volatilis est & denuo sublimari potest, oxidum scilicet Stibicum, altera autem pars non volatilis restat, quæ in calore flavescit, frige factus vero colorem album recipit (sine dubio: Antimoniis Plumbicus *).

In carbone acidum sulphurosum exhalat fossile, & turgescens vel ebulliens pulverem albidum ex oxidatione antimonii ortum circumcirca deponit. Formatur præterea quoque oxidum plumbicum, colore flavo distinctum, ut & globuli separantur metalli ductilis, quod ut plumbum agnoscitur. Exstat demum exigua quasi scoria, quæ cum Borate natrico colores dat oxidi ferrosi. Plumbeorum globulorum sufficiens copia in cinere ossium **) oxidata nullum argenti indicat vestigium.

Sic igitur partibus constitutivis mineræ nostræ via sicca aliquatenus investigatis, plumboque nempe, stibio, sulphure & ferro in ipsa detectis, jam ad accuratiorem disquisitionem chemicam procedere restabat, & cum inter varias methodos, quibus in analysi hujus fossilis instituenda uti potuerimus, maxime idonea nobis videretur illa,

*) Loco citato pag. 148.

**) Conf. Loco cit. pag. 70 & 146.

quam in examine minerarum niccolum continentium primum adhibuit Cel. BERZELIUS *), quæque in minera gase chlorii tractanda constat, jam modo sequenti operam nostram peregitimus.

Analysis Chemica:

A. Frustula fossilis purissima selegimus, in pulverem redegimus, & apparatusi vitreo qui ejusmodi operationibus instituendis in officina vitraria consulto confectus erat **) indidimus. Pulvis in apparatusi ipso, modici caloris ope aqua hygroscopica liberatus, pondere efficiebat 0,745 grammata,

B. Apparatu deinde ex altera parte cum cucurbita, e qua gas chlorii separabatur ***), atque ex altera cum lagenâ aquam continente, conjuncto; gas chlorii ut lente admodum pulverem mineralem pertransiret curavimus, quo tamen pulvis hicce etiam sine caloris ope colorem flavescensentem sibi induxit & fumum albidum eructavit. Cum sic in pulverem primam suam vim exseruisset chlorium, deinde leniter globum ad flammulam lucernæ spiritus vini calefecimus,

*) Vide: *Kongl. Svenska Wetenskaps Acad. Handlingar* 1820 2. H. ubi etiam figuram apparatusi, quo usus est Cel. BERZELIUS, delineatam reperies.

**) Forma apparatusi fere eadem erat ac illius quo Cel. BERZELIUS usus est, sed uno tantum globo instructus erat, eodemque multo majore, cujus diameter scilicet duos adæquabat pollices: Cfr. figuram, cujus supra in notis mentio facta est.

***) Inutile forsitan est notatu, gas chlorii, antequam in apparatusum pervenire potuerit, chloreto calcico, ut fieri solet, siccatum fuisse.

quo chloretum sulphuris formatum sensim in lagenam pertransiit, & chloretum stibii vel in eandem abiit vel in superioribus partibus globuli & in tubo sive collo apparatus, quod cum lagenæ erat conjunctum, depositum est. Majore lucernæ flamma adhibita post aliquot horas porro observavimus, sublimatam illud e globo pedetentim fugatum esse, ejusque in loco substantiam formatam esse rubro fuscam. Notatu quoque forsitan est dignum, corpus quoddam valde volatile, admodum exiguæ licet quantitatis, sub operatione e tubo longissimo, quo obturamentum subereum lagenæ erat munitum, evolasse. Operatione sic quidem per septem octove horas continuata, residuum albidum in globo apparatus formatum ne tantulum quidem ulterius comminui videbatur; finem igitur operationi facturi, apparatus refrigerescere fecimus, continuante tamen adhuc aditu gasis chlorii, & quo partes volatiles, quas adhuc retinere potuisset apparatus, omnes in lagenam colligerentur, solutionem carbonatis kalici in cucurbitam acidum excedens continentem infudimus, quo acidum carbonicum expulsus apparatus cito implevit.

C. Diversis membris totius apparatus a se invicem sejunctis, primam nostram curam in eo adhibuimus, ut varia chloreta, quæ ob diversam eorundem volatilitatem sub ipsa operatione separata erant, jam colligeremus & examinarem. In fundo globi scilicet restiterat corpus albidum, quod pro chloreto plumbico habuimus; in superioribus partibus globi, ut jam

diximus, sublimata erat substantia rubro-fusca, chloreto ferrico simillima, & in collis ipsius apparatus utrinque seorsim a globo sese deposuerat chloretum stibii solidum. Quo sic corpora hæc segregari possent, colla ipsa prope ad globum utrinque in regionibus vacuis ferro candenti abscidimus, & eo modo separationem chloretorum nobis faciliorem reddidimus.

D. Chloretum stibii primum in acido Hydrochlorico solvimus, atque seorsim seposuimus, quo interea partes ejusdem chloreti in lagenam fugatas a chloreto sulphuris separandi occasio daretur. Examen igitur liquidi quod in lagena continebatur suscepimus; & cum in tubo longissimo, quo munitum erat obturamentum (Conf. B), sese deposuisset exiguus pulvis, hunc acido hydrochlorico diluto solvimus & liquido in lagena ipso addidimus. Quod inde ortum est præcipitatum perparvum, iterum post aliquod tempus solvebatur, liquido, in lagena obturamento vitreo clausa, aliquantulum quassato. Quo vero jam separaretur sulphur, solutionem chloreti barytici admiscuimus, & præcipitatum sulphatis barytici sic ortum in filtro collectum & aqua elotum siccavimus excandefecimusque. Pondus hujus sulphatis æquale erat = 1,280 gramm., quæ, cum 100 partes ejusdem 13,796 contineant sulphuris, 0,177 grammata puri sulphuris indicant. Postquam sulphatem huncce baryticum acido hydrochlorico concentrato concoximus, acidumque percolatum & dilutum gase sulphureti hydrogenii tractavimus, nobis persua-

simus nullam omnino oxidi stibici portionem in sulphate hocce latuisse.

E. Solutioni, ex qua sulphas baryticus præcipitatus erat, acidum sulphuricum dilutum instillavimus, usque dum omne superfluum separatum esset chloretum baryticum; & liquido a sulphate barytico iterum liberato, solutionem chloreti stibici vi acidi hydrochlorici supra obtentam admiscuimus, (D) totamque solutionem vi sulphureti hydrogenii præcipitavimus. Quod sic dejectum est sulphuretum fulvo-rubicundum; filtro collectum & lavatum in aëre clauso acidi sulphurici ope exsiccavimus & deinde certam ejusdem portionem globulo, qui in tubo Baromethri erat efflatus, inditam vi hydrogenii in formam metallicam reduximus. Tota fugata sulphuris quantitate, ita ut solutio acetatis plumbei ne tantulum quidem hydrogenio trajecto turbaretur, ex pondere residui metallici collegimus, pondus metalli, quod totum continuerat sulphuretum, fuisse æquale = 0,235 gr. Globulo diffracto, metallum ipsum, cujus maxima pars sublimata erat, ex omnibus criteriis purum esse *Stibium*, novimus. Solutioni, ex qua dejectum erat sulphuretum stibii, ammoniaco caustico ad saturationem addito, nullum existit præcipitatum.

F. Examen substantiæ rubro-fuscæ in superiore parte globi sublimatæ (C) jam instituturi, eandem per se jam deliquescentem aqua cum acido hydrochlorico commixta abluimus, &

D

quo nobis persuaderemus nullam omnino chloro-
 ti plumbi portionem e fixo residuo (Cfr. C) cum
 illa solutione esse subreptam, guttas nonnullas
 acidi sulphurici addidimus, quæ tamen solutio-
 nem nullo modo turbaverunt. Solutionem de-
 inde ammoniaco caustico saturationem excedente
 communi-cuimus; præcipitatum inde ortum lava-
 tum, siccatum & ignitum, colore rubro-fusco
 gaudebat, & 0,03 gr. adæquabat. Aqua regis
 tractatis hisce 0,03 gr., indissolubilis restabat
 pulvis flavus, qui pondere æqualis erat 0,005
 gr. Solutio ammoniaco neutralis reddita & ite-
 rum guttis nonnullis acidi hydrochlorii acida
 facta, missum fecit pulverem, qui rite separatus
 & ignitus 0,015 gr. efficiebat. Color ejus erat
 luteo-albidus; cum borate natrico & phosphate am-
 moniaco-natrico, præeunte effervescentia, vitrum
 dedit quod calidum primum erat aureo-flavum,
 postea viridescenti-flavum, & refrigeratum colo-
 ris expers. Per se in carbone duas areolas,
 exteriorem albidam & interiorem flavescens,
 dedit. De cetero, ob parvam hujus substantiæ
 copiam, naturam ejus neutiquam pro certo sta-
 tuere audemus. Idem judicium valet de 0,005
 gr. quæ ad tubum ferruminatorii eadem cum sali-
 bus nominatis exhibuit phænomena. E solutione
 post separationem præcipitati illius 0,015 gr. re-
 sidua vi succinatis ammoniaci accepimus oxidum
 ferricum 0,01 gr. æquale, quod 0,007 gr. *Fer-
 ri* metallici respondet.

G. Solutio, ex qua præcipitatum, ferrum
 continens, vi ammoniaci erat dejectum (F), sul-

phureto hydrogenii tractata pulverem dedit rubrum, quod siccatum æquale erat 0,018 gr. In tubo vitreo vi hydrogenii dedit metallum nigrescenti-cinereum, admodum volatile, quod etiam difficile erat agnitu. Portiunculam quandam certe continere videbatur stibii, sed maxima pars neque fuit stibium neque arsenicum.

H. Massam tandem in fundo globi residuam, quam pro chloreto plumbi habuimus, disquisituri, eidem aquam cum parva acidi hydrochlorici portione commixtam superfudimus, qua tota quanta lente solvebatur. Acido sulphurico deinde addito, & liquido evaporatione inspissato, pulverulentam accepimus massam, quæ aqua superfusa indissolubilem dedit sulphatam plumbicam post ignitionem 0,407 gr. æqualem, & 0,278 gr. *Plumbi* metallici indicantem. Aqua a sulphate separata vi sulphureti hydrogenii præcipitatum dedit nigrescenti-rubrum = 0,01 gr. æquivalens, quod hydrogenii ope in formam metallicam reduximus. Ejusdem indolis esse videbatur metallum hocce ac illud, cujus mentio supra (G) est facta; nullum tamen antimonii vestigium idem continuisse credimus. — Oxida sic quidem in summa 0,020 gr. (F), & sulphureta 0,028 gr. accepimus, quorum naturam accuratius investigare non potuimus; etiam pondus metallorum, quæ continebant tam hæc quam illa, hinc strictè determinari non potuit. Quantitatem tamen eorum minimum habendam esse = 0,35 æqualem (quæ in centumpondio efficit 4,5 partes) ex comparatione compositionis sulphu-

retorum & oxidorum in genere, judicari potest. De cetero patet, accuratam determinationem quantitatis horum metallorum minoris esse momenti, cum non nisi accidentales partes constituentes haberi possint, minimeque ad constitutionem chemicam pertineant.

Ad finem sic jam perducta analysi sulphureti nostri, in centumpondio sequentes ejusdem partes constituentes invenimus:

Plumbi	. 1 ? : . . . 1	37,31.
Stibii	31,54.
Sulphuris	23,76.
Ferri	0,94.
Metallorum	(non determinat:) circiter	4,50.
Deficiunt	1,95.
		<hr/> 100,00.

Constitutionem fossilis hujus secundum theoriam electro-chemicam dijudicantes, invenimus, 31,54 partes stibii, quo formetur SbS^3 , requirere 11,802 partes sulphuris, plumbique 37,31 partes in sulphureto hucusque cognito PbS^2 cum 5,798 partibus sulphuris conjunctas esse. Si vero 5,798 bis sumimus, habebimus 11,596, quæ prope admodum accedunt quantitati: 11,802; indeque admodum fit verisimile, plumbum in altiori gradu esse cum sulphure conjunctum. Hoc

posito, facile omnino a conclusione derivare possumus formulam $3\text{PbS}^4 + 4\text{SbS}^3$, ex qua ratiocinata fossilis compositio erit:

Plumbi	40,78,
Stibii	33,87,
Sulphuris	25,35,
	<hr/>
	100,00.

vel si 7 partes pro ferro ceterisque metallis accidentalibus subtrahantur, ceteræ 93 partes in conclusione computata dabunt:

Plumbum	37,93,
Stibium	31,50,
Sulphur	23,57,
	<hr/>
	93,00.
