

# XIII. Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. I.

Von

Rudolf Scharizer in Czernowitz.

(Mit 4 Textfigur.)

---

Seit mehr als sieben Jahren beschäftige ich mich mit der Frage nach der Genese der natürlichen Eisensulfate. Ich versuchte, diese Frage mittelst synthetischer Versuche zu lösen, bei deren Ausführung ich mein Hauptaugenmerk besonders darauf richtete, die Versuchsbedingungen möglichst genau den in der Natur obwaltenden Verhältnissen anzupassen. Es wurde vor allem die Anwendung von höheren Temperaturen vermieden, weil ja dieselben bald fördernd, bald hindernd in den Gang der chemischen Reactionen eingreifen und die Resultate, welche ich zu erlangen strebte, nicht von vornherein ihre Anwendbarkeit auf die Erklärung der Vorgänge in der Natur infolge der Versuchsbedingungen verlieren sollten. Da nur die Zeit den Einfluss der Wärme theilweise zu ersetzen vermag, so dehnten sich viele meiner Versuche über Monate und Jahre aus. Dies, sowie der Umstand, dass während der Arbeit stetig neue Probleme auftauchten, deren Lösung doch wenigstens versucht werden sollte, verhinderten eine frühere Publication der Untersuchungsergebnisse, von denen einige bis in das Jahr 1890 zurückreichen, und veranlasst mich jetzt, anstatt mit einer abgeschlossenen grossen Arbeit mit einer Reihe von kleineren Mittheilungen vor die Oeffentlichkeit zu treten. Diese erste Mittheilung ist dem Eisenvitriol und allen jenen Erscheinungen, die seine Oxydation begleiten, gewidmet.

## 1. Der Eisenvitriol.

§ 1. Der Wassergehalt des Eisenvitriols. Trotzdem der Eisenvitriol schon vielen Forschern als Untersuchungsmaterial gedient hat, so sind doch die Bedingungen, unter welchen er sein Wasser verliert, noch

immer nicht vollkommen klargelegt. Allgemein verbreitet in der Literatur ist die Angabe, dass der Eisenvitriol 6 Moleküle = 38,88% bei ca. 80° C. 1) verliere, und dass das letzte Molekül, dem Liebig 2) den Namen Halhydratwasser gegeben hat, im Vacuum nach Gmelin-Kraut 3) schon bei 140°, nach Mitscherlich 4) zwischen 200° und 300°, nach Graham 5) bei 280° aus der Verbindung austrete.

Von diesen Angaben weichen die Ergebnisse der von mir allerdings unter anderen Versuchsbedingungen angestellten Versuche in einigen Punkten ab. Der Eisenvitriol wurde nämlich nicht im Vacuum, sondern in einem kupfernen Trockenkasten erhitzt. Die so beobachteten Zahlenwerthe geben daher nicht den der betreffenden Temperatur entsprechenden Wasserverlust direct an, weil ja neben der Wasserabgabe auch die Oxydation des Eisenvitriols einhergeht. Dieselbe beginnt erst bei einem Erhitzen auf 60° merkbar zu werden. Man kann aber diesen störenden Einfluss der Oxydation dadurch leicht eliminiren, dass man der Probe von Zeit zu Zeit kleine Mengen zur Bestimmung des jeweiligen Eisenoxydulgehaltes entnimmt. Den Gang dieser allmählich fortschreitenden Oxydation soll der Versuch III in nachstehender Tabelle demonstrieren. Die Versuche I und II sind der Controle wegen angestellt worden.

Tabelle I.

t	I.		II.		III.				H <sub>2</sub> O
	Gew.-Verl.	FeO-Gehalt	Gew.-Verl.	FeO-Gehalt	Gew.-Verl.	FeO-Gehalt	Aufgenomm. O	H <sub>2</sub> O	
400	19,62	—	19,52	—	19,58	25,90 <sup>1)</sup>	0	19,58	3 Mol. = 49,44% 3 Mol. = 49,44 2/3 Mol. = 2,16
60	17,75	—	17,98	—	17,89	23,15	0,30	18,19	
80	0,38	—	0,37	—	0,35	15,13	0,90	1,25	
100	0,36	1,87	0,87	4,71	0,72	3,86	1,21	1,93	
—	38,11	—	38,74	—	38,54	—	2,41	40,95	
O-Zunahme	2,74	—	2,35	—	2,41	—	—	—	
—	40,85	—	41,09	—	40,95	—	—	—	

Die Oxydation des Eisenvitriols ist also bei 400° nahezu vollendet. Das Pulver hat nun eine licht gelbbraune Farbe angenommen, deren Intensität sich beim stärkeren Erhitzen nicht mehr wesentlich änderte. Gleich-

1) In Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl., IV. Abth. 1, 590 ist als Temperatur, bei welcher diese sechs Moleküle weggehen, 115° angegeben.

2) Ann. f. Pharm. 26, 144.

3) Handbuch d. anorg. Chemie 3, 339.

4) Pogg. Ann. 18, 152.

5) Phil. Mag. J. 3, 421.

zeitig treten bis 400° auch circa  $6\frac{2}{3}$  Moleküle Wasser, d. i. 44,00 %  $H_2O$  aus der Verbindung aus.  $\frac{1}{3}$  Molekül = 4,08 % entweicht dann allmählich bis 300°; die restlichen  $\frac{2}{3}$  Moleküle = 3,24 % werden dagegen erst durch Glühen ausgetrieben.

Nachstehende Tabelle II fasst die Ergebnisse eines Versuches zusammen, durch welchen das allmähliche Entweichen des Halhydratwassers festgestellt wurde. Da die Substanz jeder der angegebenen Temperaturen so lange ausgesetzt blieb, bis Gewichtsconstanz eingetreten war, so dehnte sich diese Versuchsreihe über vier Monate aus.

Tabelle II.

<i>t</i>	40°	60°	80°	100°	120°	140°	160°	180°	200°	220°
Verlust	19,64 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	16,50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,29 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,42 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,54 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,19 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,06 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,24 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,29 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,19 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
<i>t</i>	240°	260°	280°	300°	360°	Glühen				
Verlust	0,22 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,03 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,09 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,06 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,24 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>				

Der Glühverlust über 360° wurde hier durch Glühen mit Bleioxyd bestimmt. Bei einem weiteren Versuche wurde ein Theil der bei 360° getrockneten Substanz zur Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes verwendet, — allerdings mit negativem Erfolge —, ein anderer Theil wurde wieder mit Bleioxyd geglüht, und an einem dritten Theile bestimmte Herr Glücksmann, seiner Zeit Assistent am hiesigen chemischen Universitätslaboratorium, den Wassergehalt durch Glühen in einer mit Bleichromat gefüllten Verbrennungsröhre und Auffangen des entweichenden Wassers im Chlorcalciumrohre.

Im ersten Falle betrug der Gewichtsverlust auf die ungetrocknete Substanz bezogen 3,30 %, im anderen Falle die Menge des aufgefangenen Wassers auf die ungetrocknete Substanz bezogen 3,33 %.

Dieselbe Menge Wasser, welche der Eisenvitriol bei 40° abgibt, verliert derselbe auch in wenigen Tagen über Schwefelsäure. Die Schnelligkeit der Wasserabgabe hängt natürlich vor allem von der Menge des verwendeten Eisenvitriols ab, dann aber auch von dem Umstande, ob derselbe in Stücken oder in Pulverform der wasserentziehenden Einwirkung der Schwefelsäure überantwortet wurde. Wird der Eisenvitriol hierauf noch weiter im Exsiccator belassen, so vergrößert sich der Gewichtsverlust noch um einige Procente.

So verloren z. B. 4,2335 g Eisenvitriol in kleinen Stücken über Schwefelsäure

am 1. Tage, d. i. in 24 Stunden	0,0538 g	} $\Sigma = 0,2417 \text{ g} = 3 \text{ Mol. } [0,2394 \text{ g}]$
- 2. -	0,0613 -	
- 3. -	0,0619 -	
- 4. -	0,0579 -	
- 5. -	0,0068 -	
- 6. -	0,0045 -	
- 7. -	0,0040 -	

In den darauffolgenden 43 Wochen verlor der Eisenvitriol durchschnittlich 0,0034 g per Woche und im Zeitraume vom 1. März 1897 bis 26. Januar 1898 nahm das Gewicht überhaupt nur mehr um 0,0080 g ab. Mit diesem Tage wurde die Versuchsreihe abgebrochen. Der Gesamtgewichtsverlust des Eisenvitriols im Exsiccator betrug 0,3084 g = 25,04 %, d. i. nahezu 4 Moleküle; das wären 0,3192 g oder 25,88 %.

Da nach diesen Versuchen das Halhydratwasser zum Theile unter 360°, zum Theile über 360° entweicht, so könnte man daraus den Schluss ziehen, dass der Wasserstoff des Halhydratwassers zwei ungleich stark gebundenen Hydroxylmolekülen angehört, und darin auch einen Beweis für die Erlensmayer'sche Formel des Eisenvitriols  $\overset{H}{HO}-Fe > SO_4 + 6 aq$  sehen. Es ist aber zu bedenken, dass bei meinen Versuchen sich der Eisenvitriol auch oxydirte. Die Constitution des Pulvers entspricht schon bei 400° nicht mehr vollkommen der Formel  $FeSO_4$  und bei höheren Temperaturen, sicherlich bei 360°, kommt der ganzen Masse, sobald man vom Wassergehalte absieht, die Formel  $Fe_2S_2O_9$  zu. Es ist mehr als wahrscheinlich, dass mit dieser durch die Oxydation bedingten Aenderung in der chemischen Zusammensetzung auch ein Wechsel in der Bindung des Wassers eintritt, so dass die Ergebnisse des Erhitzens über 400° nicht mehr auf das Ferrosulfat, sondern schon auf das Ferrisulfat zu beziehen sind.

Ich werde später Gelegenheit finden, nochmals auf diese Frage zurückzukommen.

Für die nachfolgenden Untersuchungen ist wichtig festzuhalten, dass der Eisenvitriol 3 Moleküle  $H_2O = 49,44 \%$  rasch über Schwefelsäure verliert, dass 3 Moleküle  $H_2O = 49,44 \%$  unter theilweiser Oxydation der Substanz zwischen 60° und 80° entweichen, dass  $\frac{2}{3}$  Moleküle Wasser circa zwischen 100° und 160°,  $\frac{1}{3}$  zwischen 160° und 300° weggehen, und dass vom oxydirten Eisenvitriol das letzte halbe Molekül erst durch Glühen abspalten werden kann.

§ 2. Das Verstäuben des Eisenvitriols. Es ist allgemein bekannt, dass der Eisenvitriol beim Liegen an der Luft in ein weisses Pulver zerfällt, eine Erscheinung, welche man Verstäuben nennt.

Ueber die Endproducte dieser Verstäubung gehen jedoch die Meinungen der Forscher ziemlich weit auseinander.

Nach Dammer <sup>1)</sup> verwittert der Eisenvitriol an der Luft »unter oberflächlicher Oxydation zu basischem Ferrisulfat«.

In Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie <sup>2)</sup> heisst es, dass der Eisenvitriol an trockener Luft in das wasserfreie Salz zerfalle.

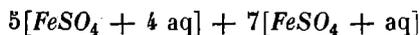
Dana <sup>3)</sup> sagt: Exposed to the air becomes covered with a yellow powder, which is a ferric sulphat.

Endlich macht J. M. Mackintosh am Schlusse seiner Arbeit: »Notes on some native Iron sulphates from Chili« <sup>4)</sup> die Bemerkung, dass der Melanterit thatsächlich leicht in  $FeSO_4 + aq$  durch Wasserentziehung unter Fernhaltung oxydirender Einflüsse übergehe.

a) Um in diese Frage Klarheit zu bringen, analysirte ich einen künstlichen Eisenvitriolkrystall, der über fünf Monate an freier Luft gelegen hatte und unter Beibehaltung seiner äusseren Gestalt sich ganz in eine weisse pulverige Substanz umgewandelt hatte. Die Zusammensetzung desselben ist in nachstehender Tabelle unter a. angeführt.

	a.	Mol.-Quot.:	b.	Beob. — Rechn.:
$FeO$	37,60	0,522	37,40	+0,20
$SO_3$	41,39	0,518	41,56	—0,17
$H_2O$	21,01	1,167	21,04	—0,03
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>	

Eisenoxyd konnte nicht nachgewiesen werden. Das Verhältniss von  $SO_3 : H_2O$  ist hier anstatt 1 : 7 nur mehr 1 : 2,25. Es sind also unter der wasserentziehenden Einwirkung der Zimmerluft nicht nur jene 3 Moleküle  $H_2O$  aus der Verbindung ausgetreten, die der Eisenvitriol über Schwefelsäure nach wenigen Tagen abzugeben pflegt, sondern die Wasserabgabe schritt noch weiter zur theilweisen Bildung der nächsten Stufe  $FeSO_4 + aq$  vor. Die Zusammensetzung des analysirten, verstäubten Eisenvitriols lässt sich durch die Formel:



ausdrücken. Dieser Formel entspricht die sub b) angeführte Zusammensetzung.

Einen Prüfstein für die Richtigkeit obiger Annahme liefert auch das Verhalten des verstäubten Eisenvitriols beim allmählichen Erhitzen. Derselbe verlor:

über Schwefelsäure	=	0,05 %
bei 80°	=	11,18
- 150	=	0,56
- 190	=	0,34

1) Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie **3**, 328.

2) Lehrbuch der Chemie 5. Aufl. **II**, **4**, 589.

3) System of Mineralogy, 6. Ed., 942.

4) Am. Journ. of Sc. III, **38**, 245. Diese Zeitschr. **18**, 671.

Da die Oxydation des Eisenvitriols nach dem im vorhergehenden Paragraphen Gesagten bei  $190^{\circ}$  zweifellos schon vollendet ist, so wären noch  $4,48\%$  als Aequivalent für die Gewichtszunahme des Pulvers in Folge der Oxydation dazuzurechnen. Der Gesamtverlust bis  $190^{\circ}$  betrüge dann  $46,34\%$  und der Verlust über  $190^{\circ}$  würde dann  $4,70\%$  sein.

Gestützt auf die im vorigen Abschnitte gemachten Erfahrungen sollen verlieren:

Tabelle III.

	$30[FeSO_4 + 4 aq]$	$42[FeSO_4 + aq]$	Summe	Berechnet $H_2O\%$	Beobacht.
üb. Schwefelsäure	0 Mol.	0 Mol.	0	—	—
bei $80^{\circ}$	90 -	0 -	90	44,69	46,34
- 150	40 -	14 -	24	3,44	
bis $300$	5 -	7 -	42	4,56	
über $300$	15 -	21 -	36	4,68	
	120	42	162	21,04	21,04

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist eine befriedigende.

b) Beim Zerreiben des verstäubten Krystalles beobachtete ich, dass derselbe aus einem härteren Kerne und einer weicherer Hülle bestand. Ich versuchte nun bei anderen verstäubten Krystallen Kern und Hülle durch gelindes Schütteln in einem feinmaschigen Messingsiebe zu trennen, was auch gelang.

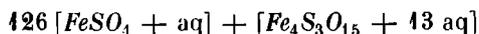
Das durch das Messingsieb durchgefallene Pulver der weicheren Hülle hatte folgende Zusammensetzung:

	a.	Mol.-Quot.:	b.	Beob. — Rechn.:
$FeO$	40,84	0,567	40,84	—0,03
$Fe_2O_3$	1,37	0,009	1,44	—0,07
$SO_3$	46,49	0,584	46,46	—0,03
$H_2O$	11,33	0,630	11,36	+0,07
	100,00		100,00	

Das Verhältniss  $H_2O : SO_3 = 4,08 : 1$ . Der Verstäubungsprocess hat somit hier schon zur Bildung der fast reinen Verbindung  $FeSO_4 + aq$  geführt. Diesem Salze ist noch ein Ferrisulfat von einer Hohmannit-ähnlichen Zusammensetzung beigemischt. Denn der Schwefelsäureüberschuss und der beobachtete Eisenoxydgehalt stehen in einem molekularen Verhältnisse wie  $4,55 : 1$  [bei Hohmannit =  $4,5 : 1$ ]. Obwohl es dadurch keineswegs als bewiesen gelten soll, dass Hohmannit thatsächlich dem Pulver beigemischt ist <sup>1)</sup>, stelle ich dennoch den geringen Eisenoxydgehalt

1) Der Hohmannit ist nach der Beschreibung, die Frenzel (Min. Mitth. 9, 397 und 11, 245) von diesem Minerale giebt, zweifellos ein Zersetzungsproduct des Ama-

als Hohmannit in Rechnung, um die theoretische Zusammensetzung des Pulvers, dessen Formel dann



lauten würde, ermitteln zu können. Dieser Mischung entsprechen die in Columne b. angeführten Zahlen.

Der Gewichtsverlust dieses Pulvers betrug:

über Schwefelsäure	0,08 %
bei 80°	0,67
- 150	0,37

also in toto 1,12%. Wenn bei 150° die Oxydation schon vollendet war, müssten hierzu noch 4,52% als Aequivalent für den aufgenommenen Sauerstoff hinzukommen, so dass sich der Gesamtverlust bis 150° auf 5,64% stellen würde. Nach den in § 4 gemachten Beobachtungen darf man schliessen, dass die Verbindung  $FeSO_4 + aq$  bis 150°  $\frac{1}{3}$  Molekül, über 150°  $\frac{2}{3}$  Molekül Wasser verliert. Dem würde ein theoretischer Gewichtsverlust von 3,20% bis 150° und von 6,78% über 150° entsprechen. Es scheint also, dass bei 150° noch nicht alles Eisenoxydul in Oxyd übergegangen war. Zudem werden die Verhältnisse auch durch die Beimengung des Hohmannit-ähnlichen Sulfates verschleiert, über dessen Verhalten beim Erhitzen noch gar nichts bekannt ist.

c) Die im Messingsiebe zurückgebliebenen härteren Theile hatten nachstehende Zusammensetzung:

	a.	Mol.-Quot.:	b.	Beob. — Rechn.:
<i>FeO</i>	38,96	0,544	38,92	+0,04
<i>SO<sub>3</sub></i>	43,28	0,544	43,25	+0,03
<i>H<sub>2</sub>O</i>	17,76	0,987	17,83	-0,07
	100,00		100,00	

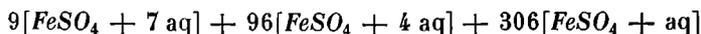
Der Gewichtsverlust der centralen Partien war:

über Schwefelsäure	= 0,62 %
bei 80°	= 6,54
- 150	= 0,77

Die Gewichtszunahme in Folge der Oxydation beträgt 4,33%. Der Gesamtverlust von 80°—150° ist somit gleich 11,64%. Es entfallen dann

ranitites. Beide Mineralien lassen sich sehr leicht in eine chemische Beziehung zu einander bringen. Es sind drei Gleichungen möglich: Entweder erfolgt die Zersetzung des Amaranitites unter Zutritt von Wasser nach der Gleichung:  $2Fe_2S_2O_9 + H_2O = Fe_4S_3O_{15} + H_2SO_4$  oder nach der Gleichung:  $3Fe_2S_2O_9 = Fe_4S_3O_{15} + Fe_2S_3O_{12}$ , oder endlich nach der Gleichung:  $4Fe_2S_2O_9 = Fe_4S_3O_{15} + Fe_4S_5O_{21}$ . Ich halte die letztere Gleichung auf Grund später zu besprechender Beobachtungen für die wahrscheinlichere. Der Hohmannit ist nach Frenzel im Wasser unlöslich, dagegen ist die Verbindung  $Fe_4S_5O_{21}$  löslich. Ihr wären dann die braunen Flecken zuzuschreiben, die beim Verstäuben von Eisenvitriol sehr häufig auf einer papiernen Unterlage entstehen.

auf den Gewichtsverlust über  $150^{\circ}$  nur 5,53 %/. Die relativ grosse Gewichtsabnahme des Pulvers über Schwefelsäure macht es wahrscheinlich, dass neben den Verbindungen  $FeSO_4 + aq$  und  $FeSO_4 + 4 aq$  auch noch kleine Mengen von unverstäubtem Eisenvitriol dem Pulver beigemischt waren. Die Constitution des Kernes kann durch die Formel:



ausgedrückt werden. Die dieser Formel entsprechenden Zahlen sind oben in der Columne b. aufgeführt.

Der theoretische Wasserverlust bei verschiedenen Temperaturen berechnet sich nach obiger Formel wie folgt:

Tabelle IV.

	$9[FeSO_4 + 7 aq]$	$96[FeSO_4 + 4 aq]$	$306[FeSO_4 + aq]$	Summe	Berechnet $H_2O$ %/o	Bcob.
über Schwefels.	27 Mol.	—	—	27	0,64	0,62
bei $80^{\circ}$	27 -	288 Mol.	—	315	7,46	11,64
- 150	3 -	32 -	102 Mol.	137	3,24	
bis $300$	4,5 -	46 -	54 -	68,5	1,62	
über $300$	4,5 -	48 -	153 -	205,5	4,87	5,53
	63,0	384	306	753	17,83	17,76

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung muss als befriedigend angesehen werden, weil ja nicht festgestellt ist, ob die Annahme, dass bei  $150^{\circ}$  schon alles Eisenoxydul oxydirt sei, der Wirklichkeit entspricht. Hätte sich nur der fünfte Theil des Eisenoxyduls der Oxydation entzogen, so würde die Uebereinstimmung eine vollkommene sein.

Durch diese Versuche wird bewiesen, dass der Verstäubungsprocess des Eisenvitriols nur auf die Bildung von  $FeSO_4 + aq$  hinarbeitet, und dass neben diesem Vorgange die gleichzeitig eintretende Oxydation als unwesentlich bezeichnet werden muss.

Die vollkommene Umwandlung eines Eisenvitriolkrystalles in  $FeSO_4 + aq$  nimmt eine ziemlich lange Zeit in Anspruch. Die drei ersten Krystallwassermoleküle entweichen auch beim Liegen an der Luft sehr rasch, je nach der Grösse der angewendeten Krystalle in 2½ Stunden bis 3 Wochen. Dann nimmt aber das Gewicht sehr langsam und gegen Ende durch viele Wochen kaum merklich ab. Erst nach Jahren ist der Krystall vollends in  $FeSO_4 + aq$  umgewandelt. Zwei Krystalle, welche vier Jahre der Einwirkung der Zimmerluft ausgesetzt waren, hatten nachstehende Zusammensetzung:

	a.	Mol.-Quot.:	b.	Mol.-Quot.:
<i>FeO</i>	44,34	0,574	40,75	0,566
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,05	—	0,52	0,003
<i>SO<sub>3</sub></i>	46,34	0,579	46,64	0,583
<i>H<sub>2</sub>O</i>	42,27	0,682	42,42	0,673
	<hr/> 400,00		<hr/> 400,00	

Bei beiden Krystallen ist das Verhältniss von  $SO_3 : H_2O = 1 : 1,47$ . Die geringe Bedeutung der bei der Verstäubung eintretenden Oxydation wird durch diese Analysen gleichfalls bewiesen.

## 2. Die Oxydation von Eisenvitriollösungen.

Wenn eine Eisenvitriollösung längere Zeit der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt wird, so nimmt dieselbe unter gleichzeitiger Abscheidung eines gelbbraunen Niederschlages eine braunrothe Färbung an. Sowohl die Zusammensetzung des Niederschlages als auch jene der Lösung wechselt je nach dem jeweiligen Concentrationsgrade der Lösung. Eine Gesetzmässigkeit konnte bisher nicht aufgefunden werden wahrscheinlich deshalb, weil auf zwei Umstände, welche den glatten Verlauf der Reactionen verschleiern, nicht genügend Rücksicht genommen wurde:

1) scheint man übersehen zu haben, dass der gelbbraune Niederschlag von basischem Ferrisulfat beim lange fortgesetzten Waschen mit Wasser beständig Schwefelsäure an das Waschwasser abgiebt, wodurch im Niederschlage das Molekularverhältniss  $Fe_2O_3 : SO_3$  stets zu Ungunsten der Schwefelsäure beeinflusst wird;

2) dürfte es nicht genügend beachtet worden sein, dass sich in wässrigen Lösungen nicht allein das directe Oxydationsproduct des Eisenvitriols, die Verbindung  $Fe_2S_2O_9$ , zersetzt, sondern dass auch das normale Ferrisulfat  $Fe_2S_3O_{12}$  — selbst ohne Erhitzen — einer ähnlichen Zersetzung anheimfällt, wenn dessen Lösung über eine gewisse Grenze hinaus verdünnt wird.

Bevor also auf die Oxydation von Eisenvitriollösungen selbst eingegangen werden kann, muss diese Erscheinung näher untersucht werden.

§ 3. Die Zersetzung einer verdünnten Lösung von normalem Ferrisulfat. Die Ferrisulfatlösung, welche zu den nachstehenden Versuchen verwendet wurde, enthielt im Cubikcentimeter im Mittel:

<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,0672 g
<i>SO<sub>3</sub></i>	0,4043 g
	<hr/> 0,4685 g

Das Molekularverhältniss  $Fe_2O_3 : SO_3 = 1 : 3,04$ . Die Lösung war in der vorliegenden Concentration gelbroth. Eine merkliche Trübung trat erst ein, als 1 ccm der Lösung mit 89 ccm  $H_2O$  verdünnt worden war. Die Verdünnung, d. h. die Zahl der Cubikcentimeter Wasser, in denen 0,4 g Salz gelöst war, betrug 53,4.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass nach 24 Stunden beziehungsweise 8 Tagen der Niederschlag auf einem kleinen Filter gesammelt wurde. Das Filtrat, dem kein Tropfen Waschwasser beigemischt war, der Niederschlag, der bis zum Verschwinden der Eisenoxydreaction gewaschen wurde, und das Waschwasser wurden jedes für sich analysirt.

Wie die nachstehende Tabelle V beweist, ist das Molekularverhältniss von  $Fe_2O_3 : SO_3$  im Filtrat sowohl von der Concentration als auch von der Zeit, welche zwischen Verdünnung und Filtration verfloss, abhängig. Der Exponent dieses Verhältnisses ist um so grösser, je verdünnter die Lösung war, und bei gleicher Verdünnung um so grösser, je mehr Zeit zwischen dem Momente der Verdünnung und dem der Filtration verstrich.

Tabelle V.

1 ccm Lösung verdünnt mit	Abfiltrirt wurde nach			
	24 Stunden		8 Tagen	
	Im Filtrat waren enthalten	$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$	Im Filtrat waren enthalten	$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$
89 ccm $H_2O$			$Fe_2O_3 = 0,0624$ $SO_3 = 0,0989$	3,17
100 - -			$Fe_2O_3 = 0,0572^1)$ $SO_3 = 0,0957$	3,35
200 - -	$Fe_2O_3 = 0,0649$ $SO_3 = 0,1024$	3,29	$Fe_2O_3 = 0,0434$ $SO_3 = 0,0917$	4,25
300 - -	$Fe_2O_3 = 0,0509$ $SO_3 = 0,0943$	3,58		
400 - -	$Fe_2O_3 = 0,0414$ $SO_3 = 0,0960$	4,64 <sup>2)</sup>	$Fe_2O_3 = 0,0298$ $SO_3 = 0,0912$	6,12
600 - -	$Fe_2O_3 = 0,0300$ $SO_3 = 0,0942$	6,08 <sup>3)</sup>	$Fe_2O_3 = 0,0224$ $SO_3 = 0,0932$	8,32
800 - -	$Fe_2O_3 = 0,0258$ $SO_3 = 0,0944$	7,10 <sup>4)</sup>	$Fe_2O_3 = 0,0167$ $SO_3 = 0,0905$	10,78
1000 - -	$Fe_2O_3 = 0,0212$ $SO_3 = 0,0896$	8,45	$Fe_2O_3 = 0,0149$ $SO_3 = 0,0887$	14,78
1200 - -	$Fe_2O_3 = 0,0178$ $SO_3 = 0,0924$	10,35	$Fe_2O_3 = 0,0108$ $SO_3 = 0,0909$	16,83
1400 - -	$Fe_2O_3 = 0,0134$ $SO_3 = 0,0900$	13,44	$Fe_2O_3 = 0,0089$ $SO_3 = 0,0948$	21,07
2000 - -	$Fe_2O_3 = 0,0090$ $SO_3 = 0,0905$	20,11	$Fe_2O_3 = 0,0064$ $SO_3 = 0,0924$	30,80
2800 - -	$Fe_2O_3 = 0,0064$ $SO_3 = 0,0903$	28,22		
3000 - -			$Fe_2O_3 = 0,0051$ $SO_3 = 0,0923$	36,28
4000 - -	$Fe_2O_3 = 0,0042$ $SO_3 = 0,0915$	43,57	$Fe_2O_3 = 0,0040$ $SO_3 = 0,0921$	46,05

1) Der Niederschlag wurde nach 3 Wochen abfiltrirt.

2) Ein zweiter Versuch ergab das Verhältniss  $Fe_2O_3 : SO_3 = 4 : 4,53$ .

3) - - - - - = 4 : 5,90.

4) Zwei weitere Versuche ergaben das Verhältniss von  $Fe_2O_3 : SO_3 = 4 : 6,92$  resp. 7,15.

Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, dass mit zunehmender Verdünnung immer grössere Mengen eines basischen Eisensulfates herausfallen. Denn nicht allein der Eisen-, sondern auch der Schwefelsäuregehalt der Lösung vermindert sich beständig sowohl bei 24 stündiger, als auch bei 8 tägiger Reaktionsdauer mit zunehmender Verdünnung.

Tabelle VI.

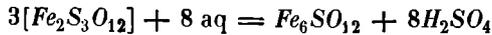
4 ccm Lösung wurde verdünnt mit $x$ ccm $H_2O$	$x =$ 200	$x =$ 400	$x =$ 600	$x =$ 800	$x =$ 1000	$x =$ 1200	$x =$ 1400	$x =$ 2000	$x =$ 4000
nach 24 Stunden waren statt 40 % $Fe_2O_3$ noch in Lösung . . .	36,34	26,17	18,47	15,78	12,78	10,49	8,06	5,39	2,46
nach 8 Tagen waren statt 40 % $Fe_2O_3$ noch in Lösung . . . . .	27,22	18,42	13,34	10,11	7,50	7,62	5,00	3,65	2,37
nach 24 Stunden waren statt 60 % $SO_3$ noch in Lösung . . .	59,85	56,30	56,14	55,79	55,01	54,27	54,21	53,68	53,57
nach 8 Tagen waren statt 60 % $SO_3$ noch in Lösung . . . . .	57,91	56,36	55,34	54,73	54,98	54,10	54,16	54,14	53,31

Dies erhellt aus Tabelle VI. Dieselbe zeigt, wie viel Procente Eisenoxyd beziehungsweise Schwefelsäure anstatt der 40 %  $Fe_2O_3$  resp. 60 %  $SO_3$  des unzersetzten Salzes nach 24 stündiger bez. 8 tägiger Reaktionsdauer noch in der Lösung enthalten waren. Aus derselben Tabelle geht ferner auch hervor, dass die absolute Menge des gefällten Eisensulfates nach 8 tägiger Reaktionsdauer stets grösser ist als nach 24 stündiger. Die Differenz zwischen beiden Versuchsreihen wird mit steigender Verdünnung immer kleiner. Sie beträgt 9,12 %  $Fe_2O_3$  und 1,94 %  $SO_3$ , wenn 4 ccm Lösung mit 200 ccm  $H_2O$  verdünnt wurde, dagegen nur mehr 0,09 %  $Fe_2O_3$  und 0,26 %  $SO_3$ , wenn 4000 ccm  $H_2O$  zu 4 ccm Lösung gegeben wurden. Die Ausfällung erreicht somit um so rascher ihr Ende, je stärker die ursprüngliche Lösung verdünnt wird.

Die chemische Zusammensetzung des Niederschlages entspricht der Formel  $Fe_8SO_{12}$ . (Vergl. Tabelle VII.) Die Differenzen, welche zwischen Beobachtung und Rechnung bestehen, sind sehr gering. Sie betragen bei der angewandten Menge nur 0,0002 g im Mittel. Mit diesem Ergebnisse stimmen auch die Beobachtungen Scheerer's<sup>1)</sup> überein, der beim Kochen einer verdünnten Lösung von normalem Ferrisulfat einen ganz analogen Niederschlag erhielt.

1) Pogg. Ann. 1838, 44, 453.

Die Zersetzung, welche wahrscheinlich nach der Gleichung:

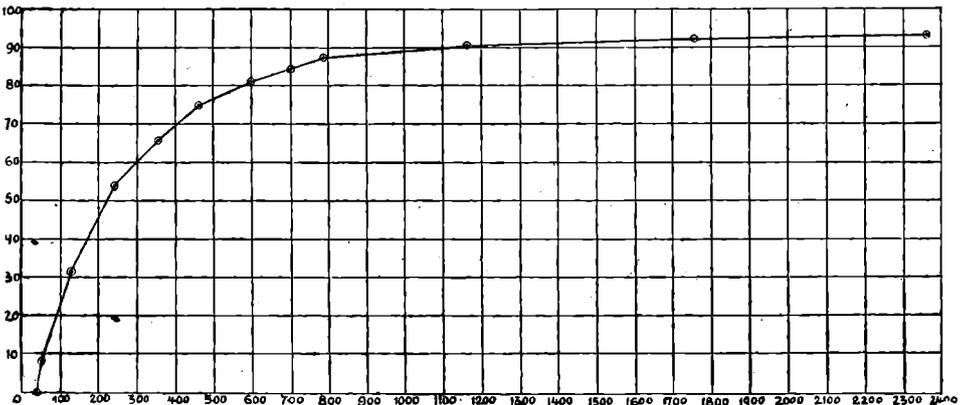


verläuft, lässt sich durch eine einfache Curve graphisch darstellen, wenn man auf die Ordinatenaxe die Procente des ausgefallenen Eisenoxydes — den Gesamtgehalt der Lösung an Eisenoxyd = 100 % gesetzt — und auf die Abscissenaxe die Verdünnung, d. i. die Menge Wasser, in der 0,4 g  $Fe_2S_3O_{12}$  gelöst war, aufträgt. (Vergl. Tabelle VII.)

Tabelle VII.

0,4 g $Fe_2(SO_4)_3$ ist gelöst in	Ausgefalltes $Fe_2O_3$ in % des Gesamt- eisengehaltes	In den Nieder- schlag überge- gangene Schwefel- säure	$\frac{Fe_2O_3}{SO_3}$
52,4 ccm $H_2O$	8,74%	0,59%	3,05
62,8 - - -	9,75	0,74	2,58
124,6 - -	34,62	2,29	2,83
243,2 - -	54,03	3,70	2,94
350,8 - -	66,67	4,57	2,92
473,4 - -	74,89	5,04	3,00
600,8 - -	84,06	5,40	2,98
703,2 - -	84,50	5,80	3,00
787,4 - -	87,50	5,84	3,00
1158,7 - -	90,87	5,90	3,07
1764,8 - -	92,43	5,17	3,55
2374,4 - -	93,99	5,17	3,55

Die Curve, welche bei einer Verdünnung von circa 48 beginnt, steigt anfangs sehr steil an und nähert sich im weiteren Verlaufe immer mehr



einer Parallelen zur Abscissenaxe, mit welcher sie vollkommen parallel läuft, wenn  $y = 100\%$  ist, d. h. wenn alles Eisenoxyd ausgefällt ist. Dann

ändert natürlich eine weitere Verdünnung der Lösung nichts mehr an der Menge des Niederschlages. Den Verdünnungsgrad, bei welchem alles Eisenoxyd ausgefällt wird, konnte ich durch das Experiment nicht feststellen, weil die zur Verdünnung nothwendigen Wassermengen zu bedeutend geworden wären.

Vergleicht man die Resultate der Scheerer'schen Untersuchungen mit den obigen Ergebnissen, so ersieht man, wie sehr durch Erhitzen der Lösung die Zersetzung gefördert wird. Scheerer giebt nämlich an, dass

bei einer Verdünnung von 1 g  $Fe_2S_3O_{12}$  auf 200 ccm  $H_2O$  ungefähr die Hälfte des Gesamteisengehaltes,

bei einer Verdünnung von 1 g  $Fe_2S_3O_{12}$  auf 400 ccm  $H_2O$  ungefähr  $\frac{3}{4}$  des Gesamteisengehaltes,

bei einer Verdünnung von 1 g  $Fe_2S_3O_{12}$  auf 800 ccm  $H_2O$  ungefähr  $\frac{7}{8}$  des Gesamteisengehaltes,

bei einer Verdünnung von 1 g  $Fe_2S_3O_{12}$  auf 1000 ccm  $H_2O$  ungefähr  $\frac{9}{10}$  des Gesamteisengehaltes

herausfalle, welche Wirkung nach meinen Untersuchungen ohne Anwendung von Wärme erst bei Verdünnungen von 1 g  $Fe_2S_3O_{12}$  in circa 2000, 5000, 7874 und 11587 ccm Wasser erreicht würde.

Sowohl die in Tabelle VII mitgetheilten Werthe für den Exponenten des Molekularverhältnisses  $Fe_2O_3 : SO_3$ , als auch aus den in den Niederschlag übergegangenen Schwefelsäuremengen geht hervor, dass bei einer 1158,7 ccm überschreitenden Verdünnung die Niederschläge schwefelsäurearmer werden. Es gewinnt daher den Anschein, als ob grosse Mengen von Wasser dem Niederschlage von der Zusammensetzung  $Fe_6SO_{12}$  Schwefelsäure zu entziehen vermöchten.

§ 4. Die Zersetzung oxydirter Eisenvitriollösungen. Die eben mitgetheilten Thatsachen müssen berücksichtigt werden, wenn man sich Klarheit darüber verschaffen will, wie der Oxydationsprocess einer verdünnten Eisenvitriollösung verläuft. Bekanntlich bestehen darüber drei Ansichten:

1) Gmelin stellt in seinem Lehrbuche <sup>1)</sup> für den Oxydations- und Zersetzungsvorgang die Gleichung:  $10FeSO_4 + 5O = Fe_4SO_9 + 3Fe_2S_3O_{12}$  auf.

2) Nach Wittstein <sup>2)</sup> verläuft dieser Vorgang wie folgt:  $6FeSO_4 + 3O = Fe_4S_3O_{15} + Fe_2S_3O_{12}$ .

3) Berzelius <sup>3)</sup> endlich nimmt an, dass sich eine oxydirte Eisenvitriollösung nach der Gleichung:  $4FeSO_4 + 2O = Fe_2SO_6 + Fe_2S_3O_{12}$  zerlege.

1) Handbuch der anorg. Chemie 6. Aufl., 3, 342 und 345.

2) Buchner, Rep. 3. Reihe, 1. Heft 2.

3) Lehrbuch der anorganischen Chemie 5. Aufl., 3, 596. Ich entnehme diese Literaturcitate der Arbeit Muck's (Journ. f. prakt. Chemie 99, 103).

So verschieden auch im Grossen und Ganzen die Ansichten der drei Chemiker sind, in Einem stimmen alle überein, nämlich dass schliesslich normales Eisenoxydsulfat in der Lösung enthalten sei.

Bei der Oxydation und Zersetzung von 4 g Eisenvitriol würde im Niederschlage beziehungsweise in der Lösung enthalten sein :

Tabelle VIII.

Wenn die Zersetzung verläuft		Niederschlag	Lösung
nach Gleichung I	$Fe_2O_3$	0,4151 g	0,1727 g
	$SO_3$	0,0288	0,2590
		0,4439 g	0,4347 g
nach Gleichung II	$Fe_2O_3$	0,4949 g	0,0959 g
	$SO_3$	0,4439	0,4439
		0,3358 g	0,2998 g
nach Gleichung III	$Fe_2O_3$	0,4439 g	0,4439 g
	$SO_3$	0,0720	0,2158
		0,2159 g	0,3597 g

Um nun die im vorigen Paragraphen festgestellte Verdünnungsgrenze für normale Ferrisulfatlösungen, d. i. 4 g  $Fe_2S_3O_{12}$  in circa 500 ccm Wasser, nicht zu überschreiten, soll 4 g Eisenvitriol, falls die Reaction nach

Gleichung I verläuft, in höchstens 245,9 ccm

- II - - - 119,9 -

- III - - - 179,9 - gelöst werden.

Die im Nachstehenden mitgetheilten Versuche wurden so ausgeführt, dass stets 4 g Eisenvitriol mit Wasserstoffsperoxyd oxydirt wurde, damit mit einem Schlage das ganze Eisenoxydul in Oxyd übergeführt werde. Dann blieb die Lösung 12 Stunden, beziehungsweise 8 Tage stehen. Der flüssige Antheil wurde durch Filtration von dem Niederschlage getrennt und, ohne dass ein Tropfen Waschwasser beigemischt wurde, analysirt. Der Niederschlag wurde bis zum Verschwinden der Eisenreaction gewaschen<sup>1)</sup>. Die directen Analysenergebnisse sind in nachstehender Tabelle aufgeführt.

1) Muck, der im Jahre 1866 (Journ. f. prakt. Chemie 99, 403) ähnliche Versuche ausführte, liess Eisenvitriollösungen von bestimmter Concentration langsam an der Luft oxydiren. Diese Methode hat, abgesehen davon, dass sie sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, noch den Uebelstand, dass man nie eindeutige Resultate erhält, weil sich nie alles Eisenoxydul freiwillig oxydirt. Auch ist es fast unmöglich, die Lösung auf einem constanten Concentrationspunkte zu erhalten.

Tabelle IX.

	1 g $FeSO_4 + 7$ aq wurde gelöst in	Es enthielten:	Nach 12 Stunden			Nach 8 Tagen		
			$Fe_2O_3$	$SO_3$	$Fe_2O_3:SO_3$	$Fe_2O_3$	$SO_3$	$Fe_2O_3:SO_3$
1	12½ ccm $H_2O$	Filtrat	0,1800	0,2379	1 : 2,64	0,1727	0,2356	1 : 2,73
		Niederschlag	0,0884	0,0203	2,17 : 1	0,0923	0,0200	2,34 : 1
		Waschwasser	0,0185	0,0260	1 : 2,80	0,0211	0,0306	1 : 2,90
2	25 - -	Filtrat	0,1817	0,2442	1 : 2,69	0,1695	0,2364	1 : 2,79
		Niederschlag	0,0976	0,0199	2,45 : 1	0,1052	0,0204	2,58 : 1
		Waschwasser	0,0133	0,0200	1 : 3,01	0,0171	0,0273	1 : 3,20
3	50 - -	Filtrat	0,1733	0,2465	1 : 2,84	0,1644	0,2450	1 : 2,98
		Niederschlag	0,1100	0,0233	2,36 : 1	0,1156	0,0233	2,48 : 1
		Waschwasser	0,0079	0,0146	1 : 3,70	0,0086	0,0137	1 : 3,65
4	75 - -	Filtrat	0,1643	0,2453	1 : 2,99	0,1597	0,2475	1 : 3,10
		Niederschlag	0,1199	0,0260	2,34 : 1	0,1257	0,0266	2,37 : 1
		Waschwasser	0,0069	0,0132	1 : 3,88	0,0047	0,0114	1 : 4,85
5	100 - -	Filtrat	0,1633	0,2473	1 : 3,03	0,1545	0,2491	1 : 3,29
		Niederschlag	0,1230	0,0271	2,27 : 1	0,1332	0,0273	2,39 : 1
		Waschwasser	0,0050	0,0099	1 : 3,96	0,0040	0,0094	1 : 4,09
6	150 - -	Filtrat	0,1544	0,2469	1 : 3,20	0,1438	0,2476	1 : 3,44
		Niederschlag	0,1327	0,0298	2,22 : 1	0,1439	0,0299	2,44 : 1
		Waschwasser	0,0036	0,0092	1 : 5,11	0,0033	0,0088	1 : 5,33
7	200 - -	Filtrat	0,1436	0,2468	1 : 3,32	0,1343	0,2464	1 : 3,67
		Niederschlag	0,1384	0,0304	2,23 : 1	0,1338	0,0315	2,44 : 1
		Waschwasser	0,0032	0,0077	1 : 4,81	0,0029	0,0078	1 : 5,26
8	250 - -	Filtrat	0,1403	0,2457	1 : 3,50	0,1291	0,2425	1 : 3,76
		Niederschlag	0,1479	0,0312	2,37 : 1	0,1591	0,0325	2,45 : 1
		Waschwasser	0,0023	0,0072	1 : 6,26	0,0021	0,0094	1 : 8,95

Aus dieser Zusammenstellung ergeben sich folgende Thatsachen:

1) Die Zusammensetzung der oxydirten Eisenvitriollösung ist eine Function der Verdünnung und bei gleicher Verdünnung eine Function der Reaktionsdauer. Der Exponent des Molekularverhältnisses  $SO_2 : Fe_2O_3$  steht zu den beiden Factoren in einem geraden Verhältnisse. Er wächst mit zunehmender Verdünnung und mit zunehmender Reaktionsdauer. Nach acht-tägigem Stehen scheint das chemische Gleichgewicht zwischen Niederschlag und Lösung vollkommen hergestellt zu sein, denn, wie Controlversuche lehrten, bleibt die abfiltrirte Lösung dann vollkommen klar.

2) Normales Eisenoxydsulfat ist vorübergehend nur in einer Lösung von 1 g Eisenvitriol auf 75 ccm Wasser nach zwölfstündiger Reaktionsdauer [Tabelle IX 4 und Tabelle X a], dauernd bei einer Verdünnung von 1 g Eisenvitriol auf 50 ccm Wasser nach acht-tägiger Reaktionsdauer [Tabelle IX 3

und Tabelle Xb] vorhanden. Bei grösserer Concentration enthält die Lösung ein basisches, bei geringerer Concentration anscheinend ein saures Salz.

3) In den beiden hier angegebenen Fällen verläuft der Zersetzungsprocess der oxydirten Eisenvitriollösung nach der Gmelin'schen Gleichung (siehe Tabelle X).

Tabelle X.

	Niederschlag			Lösung		
	beobachtet		berechnet	beobachtet		berechnet
	a.	b.		a.	b.	
$Fe_2O_3$	0,1199 g	0,1156 g	0,1154 g	0,1742 g	0,1730 g	0,1727 g
$SO_3$	0,0289	0,0262	0,0288	0,2556	0,2578	0,2590

Die Tabelle IX zeigt, dass immer der Schwefelsäuregehalt des Waschwassers relativ grösser ist als der des Filtrates. Es erklärt sich dies durch die Thatsache, dass die Niederschläge von basischem Ferrisulfat beim Waschen Schwefelsäure an das Waschwasser abgeben. Daher wurde in der vorstehenden, sowie in der nachfolgenden Tabelle der Schwefelsäureüberschuss im Waschwasser dem Schwefelsäuregehalte des Niederschlages zugerechnet.

a) Die Thatsache, dass eine oxydirte Eisenvitriollösung, welche 1 g Eisenvitriol in mehr als 50 ccm Wasser gelöst enthielt, nach der Zersetzung einen grösseren Gehalt an Schwefelsäure aufweist, als dem normalen Ferrisulfat entspricht, dürfte nach dem im vorigen Paragraphen Gesagten darin ihre Erklärung finden, dass in diesen Fällen auch das normale Ferrisulfat schon theilweise nach der Gleichung:  $3Fe_2S_3O_{12} + 8aq = Fe_6SO_{12} + 8H_2SO_4$  zersetzt wurde. Die Lösung enthält somit  $Fe_2S_3O_{12}$  und wechselnde Mengen freier Schwefelsäure und der Niederschlag ist ein Gemenge von  $xFe_4SO_9 + yFe_6SO_{12}$ .

Die unter dieser Voraussetzung berechnete Zusammensetzung von Lösung und Niederschlag stimmt mit den Beobachtungen, wie Tabelle XI lehrt, recht gut überein. Bei dieser Berechnung wurden nur die Zahlen berücksichtigt, welche bei achttägiger Dauer der Reaction erhalten worden sind.

(Siehe nebenstehende Tabelle.)

Der Gang der Rechnung war folgender: Wenn die Zersetzung nach der Gmelin'schen Gleichung verläuft, sollen 0,1727 g  $Fe_2O_3$  in der Lösung sein. In der Wirklichkeit sind aber weniger in der Lösung. Die Differenz im Eisengehalte ist als  $Fe_6SO_{12}$  dem Niederschlage zuzuzählen, der ursprünglich 0,1154 g  $Fe_2O_3$  und 0,0288 g  $SO_3$  enthielt. Der Gehalt der Lösung an Schwefelsäure berechnet sich als Summe aus dem Schwefelsäuregehalte

Tabelle XI.

		Beobachtet			Berechnet			Zersetzt wurden
		$Fe_2O_3$	$SO_3$	$Fe_2O_3 : SO_3$	$Fe_2O_3$	$SO_3$	$Fe_2O_3 : SO_3$	
4	Filtrat	0,1644 g	0,2548 g	1 : 3,10	0,1644 g	0,2578 g	1 : 3,14	4,810/0
	Niederschlag	0,1257	0,0307	2,05 : 1	0,1234	0,0303	2,04 : 1	
5	Filtrat	0,1555	0,2557	1 : 3,29	0,1555	0,2564	1 : 3,30	10
	Niederschlag	0,1332	0,0306	2,16 : 1	0,1323	0,0317	2,09 : 1	
6	Filtrat	0,1474	0,2534	1 : 3,44	0,1474	0,2548	1 : 3,47	14,82
	Niederschlag	0,1439	0,0329	2,19 : 1	0,1407	0,0331	2,13 : 1	
7	Filtrat	0,1372	0,2544	1 : 3,67	0,1372	0,2530	1 : 3,69	20,56
	Niederschlag	0,1538	0,0340	2,26 : 1	0,1506	0,0347	2,17 : 1	
8	Filtrat	0,1312	0,2465	1 : 3,76	0,1312	0,2520	1 : 3,85	24,41
	Niederschlag	0,1591	0,0379	2,10 : 1	0,1566	0,0357	2,22 : 1	

des noch gelösten normalen Ferrisulfates und der durch die partielle Zersetzung desselben nach obiger Gleichung freigewordenen Schwefelsäure.

Als Beispiel diene Versuch 4. In der Lösung sollen sein 0,1727 g  $Fe_2O_3$ ; gelöst sind 0,1644 g  $Fe_2O_3$ . Differenz ist 0,0083 g  $Fe_2O_3$ . Diese Eisenmenge bindet als  $Fe_6SO_{12}$  0,0014 g  $SO_3$  und gab an die Lösung 0,0112 g  $SO_3$  ab. Da die gelösten 0,1644 g  $Fe_2O_3$  als  $Fe_2S_3O_{12}$  0,2466 g  $SO_3$  binden, so soll in der Lösung sein: 0,1644 g  $Fe_2O_3$  und 0,2466 + 0,0112 g = 0,2578 g  $SO_3$ ; der Niederschlag enthält 0,1151 + 0,0083 = 0,1234 g  $Fe_2O_3$  und 0,0288 + 0,0014 = 0,0302 g  $SO_3$ .

Wieviel normales Ferrisulfat jedesmal zersetzt wurde, giebt in vorstehender Tabelle die letzte Columnne in Procenten ausgedrückt an.

Hervorzuheben ist, dass bei diesen Versuchen die Zersetzung des normalen Ferrisulfates schon bei viel grösseren Concentrationen eintritt, als bei den früheren Verdünnungsversuchen. Dort wurde als Verdünnungsgrenze, bei welcher sich das normale Ferrisulfat zu zersetzen anfängt, der Gehalt von 0,1 g  $Fe_2S_3O_{12}$  in ca. 50 ccm Wasser angegeben. Hier entspricht der

Versuch Nr. 4 einer Verdünnung von 0,1 g  $Fe_2S_3O_{12}$  in 17,37 ccm Wasser

-	-	5	-	-	-	-	23,17	-	-
-	-	6	-	-	-	-	34,75	-	-
-	-	7	-	-	-	-	46,33	-	-
-	-	8	-	-	-	-	57,91	-	-

b. Die nächste Frage, welche zu beantworten ist, betrifft das Auftreten der basischen Ferrisulfate in den concentrirteren Lösungen des oxydirten Eisenvitriols. Um diese Erscheinung zu erklären, kann man zwei Annahmen machen:

1) Ist es möglich, dass bei einer Concentration, die grösser ist als 1 g Eisenvitriol in 50 ccm Wasser, nicht mehr die ganze Menge des anfänglich gebildeten Salzes  $Fe_2S_2O_9$ , sondern nur ein Theil desselben, dessen Grösse

sich als Function der Concentration darstellt, in  $Fe_2S_3O_{12}$  und  $Fe_4SO_9$  zersetzt wird.

2) Wäre es auch denkbar, dass das durch die Zersetzung der Gesamtmenge von  $Fe_2S_2O_9$  entstandene normale Ferrisulfat einen Theil des Niederschlages wieder auflöst und zwar um so mehr, je concentrirter die Lösung ist.

In beiden Fällen müsste der Niederschlag stets die Zusammensetzung  $Fe_4SO_9$  haben. Für die letztere Annahme könnte die Thatsache in's Feld geführt werden, dass Lösungen von normalem Ferrisulfat, wie in einem späteren Paragraphen gezeigt werden wird, thatsächlich Eisenhydroxyd und basisches Ferrisulfat aufzulösen im Stande sind.

Gegen dieselbe und zugleich für die erste Annahme spricht der Umstand, dass der Eisengehalt der Lösung bei längerem Stehen nicht, wie die vorige Annahme verlangen würde, zu-, sondern abnimmt und dass sich gleichzeitig der Exponent des Molekularverhältnisses  $SO_3 : Fe_2O_3$  in der Lösung erhöht. Die Zersetzung des basischen Ferrisulfates  $Fe_2S_2O_9$  erfolgt in Lösungen nicht plötzlich, sondern allmählich und zwar so lange, bis ein dem Concentrationsgrade der Lösung entsprechender chemischer Gleichgewichtszustand hergestellt ist.

Wenn man von den beobachteten Exponenten des Verhältnisses  $SO_3 : Fe_2O_3$  ausgeht, so wären in der Lösung enthalten:

Tabelle XII.

	Nach zwölfstündigem Stehen	Nach achttägigem Stehen
bei Versuch 1	$36 Fe_2S_3O_{12} + 20 Fe_2S_2O_9$	$54 Fe_2S_3O_{12} + 20 Fe_2S_2O_9$
- - 2	45 - + 20 -	78 - + 20 -

Es wurden demnach zersetzt:

Tabelle XIII.

	Nach zwölfstündigem Stehen	Nach achttägigem Stehen	Differenz
bei Versuch 1	75,00 % $Fe_2S_2O_9$	81,81 % $Fe_2S_2O_9$	6,81 %
- - 2	78,94 -	86,66 -	7,72

In der verdünnteren Lösung 2 ist also nicht nur innerhalb 24 Stunden mehr  $Fe_2S_2O_9$  zersetzt worden als in der concentrirteren Lösung 1, sondern auch innerhalb 8 Tagen fiel noch ein grösserer Procentsatz der nachträglichen Zersetzung anheim.

Versucht man auf Grund obiger Annahmen die Constitution von Lösung und Niederschlag zu ermitteln, so ergibt sich — vergl. Tabelle XIV — eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung.

Tabelle XIV.

		Zwölfstündige Reaktionsdauer				Achtstägige Reaktionsdauer			
		beobachtet		berechnet		beobachtet		berechnet	
		$Fe_2O_3$	$SO_3$	$Fe_2O_3$	$SO_3$	$Fe_2O_3$	$SO_3$	$Fe_2O_3$	$SO_3$
1	Lösung	0,1985	0,2623	0,2015	0,2662	0,1938	0,2644	0,1936	0,2642
	Niederschlag	0,0884	0,0219	0,0863	0,0216	0,0923	0,0218	0,0942	0,0236
2	Lösung	0,1950	0,2618	0,1969	0,2654	0,1866	0,2599	0,1880	0,2628
	Niederschlag	0,0976	0,0223	0,0909	0,0227	0,1052	0,0239	0,0998	0,0250

§ 5. Das Verhalten des Eisenvitriols in einer Sauerstoffatmosphäre. Der geringe Gehalt der mir zur Verfügung stehenden Wasserstoffsuperoxydlösung an  $H_2O_2$  gestattete mir leider nicht, die obigen Experimente mit stärker concentrirten Eisenvitriollösungen fortzusetzen. Ich versuchte daher eine weitere Bestätigung der am Schlusse des vorigen Paragraphen gemachten Annahmen dadurch zu erlangen, dass ich Eisenvitriol der Einwirkung einer Sauerstoffatmosphäre aussetzte.

Zu diesem Zwecke wurde Eisenvitriol in einer Glasschale unter einen mit Sauerstoff gefüllten Recipienten gebracht. Dies geschah auf folgende Weise. Ein grosser tubulirter Recipient, dessen Tubulatur durch einen eingeschlifenen Stöpsel verschliessbar war, wurde nach Entfernung des Stöpsels über eine auf dem Wasser schwimmende, Eisenvitriol enthaltende Glasschale gestülpt und dann so tief in das Wasser eingetaucht, dass möglichst viel Luft daraus verdrängt wurde. Hierauf wurde die Tubulatur mittelst eines gut eingefetteten Stöpsels verschlossen, der Recipient auf die Brücke der pneumatischen Wanne gehoben und mit Sauerstoff gefüllt.

Bei den zahlreichen auf diese Weise ausgeführten Versuchen machte ich die Wahrnehmung, dass die Oxydation des Eisenvitriols nur im unverstäubten Zustande erfolgt. Denn als ich verstäubten Eisenvitriol unter denselben Bedingungen der Einwirkung einer Sauerstoffatmosphäre aussetzte, beobachtete ich eine beginnende Oxydation erst dann, als sich der verstäubte Eisenvitriol durch Wasseraufnahme zu normalem Eisenvitriol mit 7 Molekülen Wasser regenerirt hatte. Diesen Vorgang verrieth der allmähliche Wechsel der Farbe des Pulvers vom ursprünglichen Weiss in's Grün. Wurde dagegen durch Einschalten einer 2 cm dicken Oelschicht zwischen Sauerstoff und Wasser dem verstäubten Vitriol die Möglichkeit der Wasseraufnahme genommen, so trat in derselben Zeit, in welcher der Eisenvitriol des vorigen Versuches schon ganz braun geworden war, hier noch keine merkliche Spur einer Oxydation auf.

Ferner beobachtete ich, dass während der Oxydation des Eisenvitriols stets eine theilweise Verflüssigung des Salzes in Folge von Wasseraufnahme stattfand. Es waren nun zwei Möglichkeiten offen, um diese Erscheinung zu

erklären. Einerseits konnte die Wasseraufnahme eine rein hygroskopische Wirkung des Pulvers sein, andererseits konnte sie auch eine unmittelbare Folge des Oxydationsprocesses sein. Würde nämlich beispielsweise die Oxydation des Eisenvitriols nach der Gleichung:



erfolgen, so wäre das Auftreten von Flüssigkeit zur Genüge erklärt.

Um nun all' diese Fragen zu entscheiden, wurden grosse Stücke Eisenvitriol mittelst eines Glasdreieckes und eines Filterpapierblattes in die Glasschale gelegt. Auf diese Weise war unter dem Filterpapiere ein leerer Raum geschaffen worden, in den die sich bildende Flüssigkeit filtriren konnte. Der Eisenvitriol wurde dadurch möglichst schnell der Einwirkung der sich bildenden Flüssigkeit entzogen. Nach fünf Monaten hatte sich unter dem Filterpapiere eine kleine Menge einer rothbraunen Flüssigkeit angesammelt, die im cem enthielt:

$Fe_2O_3$	0,0764 g	Mol.-Quot. 0,00047
$FeO$	0,0548	0,00076
$SO_3$	0,1550	0,00194
	0,2859	

Es war demnach nicht wässerige Schwefelsäure durchfiltrirt, sondern es waren Eisenvitriol und ein Ferrisulfat gelöst worden. Das Ferrisulfat hatte die Zusammensetzung  $Fe_4S_5O_{21}$ , denn nach Abzug der an das Eisenoxydul gebundenen Schwefelsäure stellte sich das Molekularverhältniss des Schwefelsäurerestes zum Eisenoxyd wie 2,54 : 1.

Dieser Versuch lehrt also, dass selbst dann, wenn bei der Oxydation des Eisenvitriols nur Wasserdunst zugegen ist, sich nicht bleibend  $Fe_2S_2O_9$  bildet, sondern dass sofort eine Zersetzung dieses Sulfates eintritt. Ferner geht daraus hervor, dass die beobachtete Wasseranziehung nicht davon herrührt, dass sich freie Schwefelsäure abspaltet, sondern dass diese hygroskopische Wirkung den neugebildeten Ferrisulfaten zugeschrieben werden muss.

Die Zersetzung verläuft hier ganz so, wie in den früheren Versuchen. Es bildet sich  $Fe_2S_2O_9$ , das jedoch wegen der grossen Concentration der Lösung nur mehr theilweise in  $Fe_2S_3O_{12}$  und  $Fe_4SO_9$  zerfällt wird.

Den exacten Beweis hierfür erbringt nachstehender Versuch. 3,0998 g Eisenvitriol wurden vier Monate lang in einer Glasschale der Einwirkung einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Nach Ablauf dieser Frist wurde die Schale aus dem Recipienten herausgenommen und die rothbraune Lösung durch Filtration vom ockergelben Niederschlage getrennt. Diese unverdünnte Lösung ist in der nachstehenden Tabelle XV unter »Filtrat« verstanden. Hierauf wurde der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser farblos durchlief (1. Waschwasser), dann wurde aber

das Waschen noch so lange fortgesetzt, bis im Waschwasser kein Eisen mehr nachweisbar war (2. Waschwasser). Der unlösliche Rückstand wurde lufttrocken vom Filter herabgenommen und besonders analysirt. Die am Filter haften gebliebenen Reste wurden in Salzsäure gelöst und die darin gefundenen Eisen- und Schwefelsäuremengen wurden unter »Filterrückstand« in die Tabelle eingestellt.

Tabelle XV.

	$FeO$	$Fe_2O_3$	$SO_3$
Filtrat	0,0467 g	0,2612 g	0,3734 g
1. Waschwasser	0,0627	0,3162	0,4584
2. -	—	0,0128	0,0183
Niederschlag	—	0,1516	0,0354
Filterrückstand	—	0,0289	0,0068
	0,1094 g	0,7707 g	0,8920 g

Die Verdünnung war 7,34 ccm, d. h. in dieser Wassermenge war 1 g Substanz gelöst. Innerhalb vier Monaten war somit noch nicht aller Eisenvitriol oxydirt worden. Die Menge des unoxydirten Vitriols beträgt 0,4228 g = 13,64 %. Bringt man den noch unveränderten Eisenvitriol in Abzug, so lautet dann obige Tabelle :

Tabelle XVI.

	$Fe_2O_3$	$SO_3$	$SO_3/Fe_2O_3$
Filtrat	0,2612 g	0,3213 g	2,46
1. Waschwasser	0,3162	0,3887	2,46
2. -	0,0128	0,0183	2,86
Niederschlag in toto	0,1805	0,0422	2,44/1
Summe	0,7707 g	0,7705 g	

Wenn die Annahme, dass in concentrirten Lösungen nur mehr ein Theil des ursprünglichen Ferrisulfates  $Fe_2S_2O_9$  zersetzt wird, durch diesen Versuch eine Bestätigung finden soll, dann müssen jedem Molekül  $Fe_4SO_9$  im Niederschlage 3 Moleküle  $Fe_2S_3O_{12}$  in der Lösung entsprechen.

Berechnet man auf diese Weise die Zusammensetzung der Lösung und des Niederschlages, indem man vom beobachteten Eisengehalte des Niederschlages ausgeht, so gelangt man zu folgenden Zahlen :

Tabelle XVII.

		$Fe_2O_3$	$SO_3$
Lösung	$Fe_2S_2O_9$	0,3195 g	0,3195 g
	$Fe_2S_3O_{12}$	0,2707	0,4064
	Summe berechnet	0,5904 g	0,7256 g
	- beobachtet	0,5902	0,7267
	Beob. — Rechn.	+0,0004 g	+0,0014 g
Niederschlag	$Fe_4SO_9$ berechnet	0,4805 g	0,0454 g
	- beobachtet	0,4805	0,0438
	Beob. — Rechn.	0,0000 g	-0,0013 g

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist fast eine absolute. Der Gehalt der Lösung an Schwefelsäure erscheint hier um 0,0016 g kleiner als in Tabelle XVI, weil der Ueberschuss an Schwefelsäure im Waschwasser 2 dem Niederschlage zugerechnet wurde.

Die wichtigsten Ergebnisse vorstehender Untersuchungen sind in Kürze folgende:

1. Der Eisenvitriol verstäubt, wenn er lange genug an der Luft gelegen ist, zu  $FeSO_4 + aq$ .

2. Die nebenher schreitende Oxydation ist von ganz untergeordneter Bedeutung.

3. Die Zersetzung einer oxydirten Eisenvitriollösung ist ebenso wie die Zersetzung einer verdünnten Lösung von  $Fe_2S_3O_{12}$  kein plötzlicher, sondern ein allmählicher Vorgang. Die Zeit, welche vom Beginne der Zersetzung bis zur Herstellung des chemischen Gleichgewichtes verstreicht, ist im Allgemeinen bei oxydirten Eisenvitriollösungen um so länger, bei verdünnten Lösungen von Ferrisulfat jedoch um so kürzer, je verdünnter die Lösung ist.

4. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes sind die Producte der Zersetzung lediglich Functionen der Concentration der oxydirten Eisenvitriollösung.

5. Nur wenn 4 g Eisenvitriol in circa 50 ccm Wasser gelöst ist, enthält die Lösung dauernd normales Ferrisulfat.

6. Bei grösserer Concentration sind basische Salze gelöst, bei geringerer Concentration ist neben normalem Ferrisulfat noch freie Schwefelsäure in der Lösung enthalten.

7. Das Auftreten basischer Sulfate in der Lösung erklärt sich dadurch, dass in concentrirteren Lösungen immer nur ein zur Concentration umgekehrt proportionaler Theil des ursprünglichen Salzes  $Fe_2S_2O_9$  der Zersetzung anheimfällt.

8. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung  $5Fe_2S_2O_9 = 3Fe_2S_3O_9 + Fe_4SO_9$ .

9. Das Auftreten freier Schwefelsäure neben normalem Ferrisulfat in verdünnteren Lösungen ist eine Folge der Thatsache, dass sich Lösungen von normalem Ferrisulfat, wenn sie über eine gewisse Grenze verdünnt werden, auch in der Kälte partiell in  $Fe_6SO_{12}$  und freie Schwefelsäure spalten.

10. Auch in diesem Falle wird um so mehr Salz zersetzt, je verdünnter die Lösung ist.

11. Die bei der Zersetzung einer oxydirten Eisenvitriollösung sich bildenden Niederschläge bestehen nur dann, wenn in der Lösung normales Ferrisulfat oder basisches Ferrisulfat enthalten ist, aus  $Fe_4SO_9$ . Bei stärkeren Verdünnungen sind sie Gemenge von  $Fe_4SO_9$  und  $Fe_6SO_{12}$  in wechselnden Mengen.

12. Es ist bisher noch nicht gelungen, durch Oxydation von Eisenvitriollösungen die Verbindung  $Fe_2S_2O_9$  allein und dauernd in der Lösung zu erhalten. Das basischeste Salz, welches bis jetzt in Lösungen beobachtet wurde, nähert sich in seiner Zusammensetzung der Formel  $Fe_{10}S_{12}O_{51} = 3Fe_2S_2O_9 + 2Fe_2S_3O_{12}$ .

Czernowitz, den 8. Mai 1898.

---