

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

Von

Rudolf Scharizer in Czernowitz.

---

## 4. Das saure Ferrisulfat $[\text{HO}]_6\text{Fe}_2\text{S}_4\text{O}_{12} + 6 \text{ aq.}$

Seit vielen Jahren beschäftige ich mich mit der Synthese des Römerits und Coquimbits. Ich glaubte anfangs mein Ziel am besten dadurch zu erreichen, dass ich eine Eisenvitriollösung, der, um das Molekularverhältniss von  $\text{Fe} : \text{S}$  in der Lösung von 4 : 4 auf 2 : 3 bezw. 3 : 4 zu bringen, noch die Hälfte bezw. ein Drittel des ursprünglichen Gehaltes an Schwefelsäure zugesetzt worden war, dem oxydirenden Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffes aussetzte und gleichzeitig langsam verdunsten liess. Diese Versuche führten aber nicht zu dem angestrebten Ziele. Es bildete sich nämlich auf diese Weise weder Römerit noch Coquimbit, sondern es schied sich aus der concentrirten Lösung zuerst nur Eisenvitriol in flächenreichen Krystallen aus, und der Rest dickte zu einem gelblichen Brei ein, der allmählich erhärtete und zu einer weissen, federweissähnlichen, sich schmierig anfühlenden Masse wurde.

Die chemische Analyse dieses Salzes ergab, dass nach Abzug einer geringen Menge Ferrosulfat sich im Ferrisulfat  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3$  nahezu wie 4 : 4 verhalten. Zu ganz ähnlichen Ergebnissen führten auch die Analysen vieler käuflicher Ferrisulfate. Auch diese enthielten mit Ausnahme eines einzigen Falles immer mehr Schwefelsäure, als das normale Ferrisulfat verlangt.

Diese Thatsache kann auf zweifache Weise erklärt werden. 1. Können alle diese Präparate eine bestimmte Menge ungebundener Schwefelsäure enthalten. Dieser Ansicht scheinen alle Chemiker gewesen zu sein, welche bisher die besagte Substanz unter den Händen gehabt haben. Das weisse Pulver nämlich, welches sich nach den übereinstimmenden Angaben verschiedener Chemiker bildet, wenn man Eisenoxyd oder Eisenhydroxyd mit

warmer Schwefelsäure behandelt, und das erst durch Erhitzen von Schwefelsäure befreit werden muss, wenn man normales Ferrisulfat erhalten will, ist ident mit der eben erwähnten Substanz.

2. Kann neben dem normalen und den basischen Ferrisulfaten auch noch ein saures Ferrisulfat bestehen, das bisher übersehen wurde.

§ 8. **Vorversuche.** Um diese Frage zu entscheiden, versuchte ich vorerst die eventuell vorhandene ungebundene Schwefelsäure ohne Anwendung höherer Temperatur aus dem Salze zu entfernen. Es wurde zu diesem Behufe eine grössere Menge käuflichen Ferrisulfates mit einer zur vollständigen Auflösung ungenügenden Wassermenge behandelt und dann Lösung und Rückstand durch Filtration getrennt. Wenn wirklich ungebundene Schwefelsäure dem Salze beigemischt war, so musste sie bei diesem Versuche vollständig in die Lösung übergehen, während sich der Rückstand in seiner Zusammensetzung der des reinen Salzes nähern musste. Die Versuchsergebnisse waren:

im frischen Material war das Molekularverhältniss $Fe_2O_3 : SO_3 =$	4 : 5
in der Lösung	= 4 : 5,7
im Rückstande	= 4 : 4,2

Die Anwesenheit ungebundener Schwefelsäure ist also speciell für dieses Präparat bewiesen. Es ist aber eben so sicher, dass das Salz, welchem freie Schwefelsäure beigemischt war, nicht normales Ferrisulfat, sondern ein saures Ferrisulfat von der Formel  $Fe_2S_4O_{15}$  ist.

Da dieses Salz im Wasser sehr leicht löslich ist, so wurde bei einem zweiten Versuche 98procentiger Alkohol verwendet. Alkohol löst allerdings das Salz ebenfalls auf, aber ungleich schwerer als Wasser. Das Molekularverhältniss von  $Fe_2O_3 : SO_3$  war in dem Präparate, mit welchem dieser Versuch ausgeführt wurde, schon von vornherein 4 : 4. Nach mehrtägigem Digeriren wurde Rückstand und Lösung analysirt und in beiden der Molekularquotient  $\frac{SO_3}{Fe_2O_3} = 4$  gefunden.

Durch diese Vorversuche ist es also zweifellos sichergestellt, dass dem weissen feinschuppigen Salze die chemische Formel  $Fe_2S_4O_{15}$  zukommt und dass dieses Salz kein Gemenge von normalem Ferrisulfat und ungebundener Schwefelsäure, sondern ein neues, bisher übersehenes, saures Ferrisulfat ist.

§ 9. **Die chemische Zusammensetzung des sauren Ferrisulfates.** Das Material für die nachstehenden Analysen wurde auf folgende Art dargestellt. In kochende nicht allzu verdünnte Schwefelsäure wurde Eisenhydroxyd so lange eingetragen, als noch Auflösung erfolgte. Hierauf wurde die Lösung verdünnt und derselben so lange Schwefelsäure zugesetzt, bis

der Molekularquotient  $\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$  in der Lösung auf 4 gestiegen war. Aus dieser Lösung krystallisirte dann beim Verdunsten an der Luft jenes Salz aus, das im Nachfolgenden mit dem Buchstaben A bezeichnet wird.

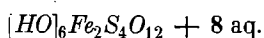
Die chemische Analyse wurde immer an zwei Quantitäten durchgeföhrt. Die eine Quantität wurde sofort aufgelöst, die andere zuerst über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, ein Process, der stets mehrere Monate in Anspruch nahm, dann allmählich bis 440° erhitzt. Sobald letztere Temperatur erreicht war, begann auch langsam Schwefelsäure zu entweichen. Auch hier vergingen in der Regel 3—4 Wochen, bis das Gewicht der Substanz constant blieb. Man kann selbstverständlich auch rascher zum Ziele kommen, wenn man höhere Temperaturen anwendet. Mir aber war hauptsächlich darum zu thun, die unterste Temperaturgrenze, bei welcher die Schwefelsäure aus der Verbindung auszutreten beginnt, festzustellen.

Die Ergebnisse der Analyse der Substanz A waren im Mittel folgende:

Gewichts- verlust	} 5 Monate über Schwefelsäure	18,76	—	
		bei 60° C.	—	
		- 100° C.	1,95	
		- 140° C.	20,06	
		$Fe_2O_3$	23,62	23,60
		$SO_3$	35,75	37,50
		100,44	71,10	

Beim Erwärmen auf 440° C. entweicht somit genau der vierte Theil der Schwefelsäure aus der Verbindung. Beobachtet wurden 44,75 %, die Rechnung verlangt 44,88 %. Das Wasser wird bis 440° vollständig aus der Verbindung ausgetrieben. Die Wassermengen, welche unter und über 400° sich verflüchtigen, verhalten sich wie 8 : 3.

Demnach wäre die Formel dieses Salzes, wenn man auch die Trennung von Krystall- und Constitutionswasser darin zum Ausdruck bringen will,



Dieser Formel entspricht nachstehende Zusammensetzung:

	Berechnet:	Beobachtet:
$Fe_2O_3$	23,60	23,64
$SO_3$	47,20	47,50
$H_2O$	29,20	28,89
	100,00	100,00

Dass die drei Moleküle Wasser, die über 400° aus der Verbindung austreten, wirklich Constitutionswasser sind, geht aus nachstehendem Versuche hervor. Derselbe war hauptsächlich zu dem Zwecke angestellt worden, um festzustellen, ob bei 440° zuerst Wasser und dann Schwefelsäure

entweicht oder ob zwischen dem Entweichen der Schwefelsäure und des Wassers ein gewisser Zusammenhang insofern besteht, als mit jedem Molekül Schwefelsäure sich gleichzeitig auch eine bestimmte Anzahl Wasserstoffatome als Wasser abspalten.

Es wurde deshalb bei einer anderen Salzmenge das Erhitzen auf  $140^{\circ}$  nicht bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt, sondern nach 10 Tagen unterbrochen. Die Substanz hatte

bei $100^{\circ}$ C. an Gewicht verloren:	20,74	—	
- $140^{\circ}$ C.	41,64	—	
und enthielt noch	$Fe_2O_3$	23,38	23,44
	$SO_3$	40,78	47,54

Da die Differenz zwischen den beiden Schwefelsäurebestimmungen 6,76 % beträgt, so sind während des zehntägigen Erwärms auf  $140^{\circ}$  noch 4,88 %  $H_2O$  aus der Verbindung ausgetreten. Diese beiden Mengen stehen in einem molekularen Verhältnisse  $H_2O : SO_3 = 3,22 : 1$ , woraus gefolgert werden muss, dass sich gleichzeitig mit jedem Schwefelsäuremolekül sechs Wasserstoffatome als Wasser abspalten.

Die beobachtete Wassermenge 4,88 % ist allerdings gegen die Theorie um 0,32 % zu gross. Dieses Plus findet aber darin seine Erklärung, dass der Gewichtsverlust bei  $100^{\circ}$ , welcher der Theorie zufolge 24,14 % sein soll, nur mit 20,74 %, also um 0,4 % zu niedrig bestimmt wurde. Es scheint also, dass noch nicht alles Krystallwasser aus der Verbindung entwichen war, als die Erhitzung auf  $100^{\circ}$  abgebrochen wurde.

Eine bessere Uebereinstimmung besteht selbstverständlich beim Rest. Wäre die Erhitzung auf  $140^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt worden, so hätten noch 5,21 %  $SO_3$  und 3,49 %  $H_2O$  entweichen müssen. Das Molekularverhältniss  $H_2O : SO_3$  ist hier gleich 3,03.

Zu etwas anderen Ergebnissen führten die Analysen aller Präparate, die entweder durch Abdunsten einer alkoholischen Lösung an der Luft (B) oder durch Behandeln des Salzes A mit einer zur vollständigen Lösung ungenügenden Menge Alkohol (C) erhalten worden waren, wie nachstehende Analysen zeigen.

		B.	C.		
Gewichts- verlust	4 Monate über Schwefelsäure	17,24	—		
		bei $60^{\circ}$	—		
		- $100^{\circ}$	0,29	17,71	
		- $140^{\circ}$	20,90	24,00	
		$Fe_2O_3$	24,66	24,28	24,56
		$SO_3$	36,66	49,22	36,55
	<u>99,72</u>		<u>99,82</u>		

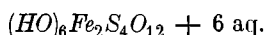
Die auf obige Weise erhaltenen Präparate unterscheiden sich also nur durch den geringeren Wassergehalt, der fast um zwei Moleküle kleiner ist

als der von Substanz A. Diese Verminderung trifft jedoch nicht das Constitutionswasser, sondern nur das Krystallwasser, denn das Molekularverhältniss von Constitutionswasser zum Eisenoxyd und zur Schwefelsäure ist hier wie dort 3 : 4 : 4. Auch im sonstigen chemischen Verhalten zeigen die Substanzen A, B und C keine Verschiedenheiten.

Die Ergebnisse der oben stehenden Analysen könnten als Beweis für die Existenz eines zweiten, wasserärmeren sauren Ferrisulfates, dessen Formel  $(HO)_6Fe_2S_4O_{12} + 6 aq$  wäre, angesehen werden. Ja es hat sogar den Anschein, als ob hier ein dem Verstäubungsprocess der Vitriole analoger Vorgang vorläge. Denn wenn man das Salz A längere Zeit dem Einflusse der atmosphärischen Luft aussetzt, so erleidet es ebenfalls einen Gewichtsverlust. Dieser Gewichtsverlust kann bis auf 5,25 %, d. i. zwei Molekülen  $H_2O$  ansteigen, wie nachstehende Analyse zeigt.

	Beobachtet:	Mol.-Verh.:	Berechnet:
$Fe_2O_2$	25,12	0,157	24,92
$SO_3$	49,44	0,618	49,84
$H_2O$	25,89	1,438	25,25
	<u>100,42</u>		<u>100,00</u>

Die analysirte Salzmenge war so lange der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen, bis Gewichtsconstanz eingetreten war. Die Zusammensetzung entspricht fast genau der Formel:



Diese Gewichtsabnahme wird aber keineswegs durch einen dem Verstäubungsprocess analogen Vorgang verursacht. Dies scheint mir neben Anderem schon das Verhalten des Salzes im Exsiccator zu beweisen. In den ersten 24 Stunden entweicht nämlich über Schwefelsäure — mag der ursprüngliche Wassergehalt grösser oder kleiner gewesen sein — stets nur so viel Wasser, dass das übrigbleibende Salz der Formel  $(HO)_6Fe_2S_4O_{12} + 6 aq$  entspricht.

So betrug der Gewichtsverlust bei einem ganz frischen Salze, dessen Gesamtwassergehalt gleich 30,04 %, d. i. 11,47 Moleküle war, in den ersten 24 Stunden 6,95 % = 2,64 Moleküle; dagegen bei einem Salze, das längere Zeit schon an der Luft gestanden hatte, und dessen Wassergehalt daher auf 26,46 %, d. i. 9,61 Moleküle gesunken war, nur mehr 1,98 % = 0,71 Moleküle. In den nächsten 24 Stunden war dann der Gewichtsverlust höchstens 0,3 % bei 1 g angewendeter Substanz. Ganz dieselben Wassermengen entweichen auch aus dem Salze, wenn es auf 35° erwärmt wird, während der übrige Theil des Krystallwassers erst beim Erwärmen auf 70° zu entweichen beginnt. Nach allem dem müsste wohl die Wassermenge, die bei langem Stehen an der Luft, im Exsiccator in den ersten 24 Stunden und beim Trocknen bei 35° entweicht, als hygroskopisches

Wasser angesehen werden, dessen Vorhandensein bei der feinschuppigen Beschaffenheit des Salzes nicht befremden würde.

§ 10. **Die Ursache des ungleichen Wassergehaltes.** Nach meiner Meinung ist aber die Bezeichnung »hygroskopisches Wasser« in diesem Falle nicht ganz zutreffend. Ich glaube nämlich, dass es sich hier nicht um Wasser handelt, welches das Salz aus der Luft aufgenommen hat, sondern dass der erhöhte Wassergehalt davon herrührt, dass das Salz zwischen den winzigen Schüppchen Reste der concentrirten Lösung mit grosser Zähigkeit festhält. In dieser Auffassung bestärkt mich die Thatsache, dass immer, wenn die Lösung auskrystallisirt, sich zuerst ein gelber Brei bildet, der nach und nach fester wird, und endlich allmählich die rein weisse Farbe des Salzes annimmt. Betrachtet man nun die gelbe Masse unter dem Mikroskope, so sieht man, dass dieselbe ein Gemenge von Flüssigkeit und winzigen Kryställchen ist. Da die Farbe der concentrirten Lösung braungelb ist, so wird die Farbe dieses Gemenges so lange gelb sein, als die Lösung noch quantitativ vorherrscht. In dem Maasse aber als diese auskrystallisirt, verändert sich die Farbe vom Gelb in's Weiss. Das Weisswerden des Salzes ist aber kein untrügliches Zeichen dafür, dass nun alle Lösung fest geworden sei, sondern es zeigt nur an, dass jetzt ein Verhältniss zwischen Lösung und fester Substanz eingetreten ist, wodurch die Wirkung der Eigenfarbe der Lösung aufgehoben wird. Es können daher im weissen Salze noch immer Reste der Lösung zwischen den Schüppchen vorhanden sein, die dann den Wassergehalt des Präparates wesentlich beeinflussen. Erst wenn das Präparat längere Zeit an der Luft gestanden hat, wird man sicher sein, dass die ganze zwischen den Blättchen eingeschlossene Lösung auskrystallisirt ist, und der Wassergehalt des Präparates wird das normale Minimum erreicht haben. Dieser Vorgang sieht allerdings in seinem Verlaufe einem Verstäubungsprocesse ziemlich ähnlich, ohne aber in Wirklichkeit ein solcher zu sein.

§ 11. **Gesättigte und übersättigte Lösungen des sauren Ferrisulfates.** Wenn man einen Tropfen der concentrirten Lösung des sauren Ferrisulfates auf einem Objectträger an der Luft stehen lässt, so vergehen immer mehrere Tage, bis sich aus demselben das Salz ausscheidet. Wenn aber dann die Krystallisation eintritt, so ergreift sie plötzlich die ganze Masse, so dass es auf diese Weise nicht möglich ist, einzelne besser entwickelte Krystalle zu erhalten. Der ganze Vorgang erinnert an das Verhalten übersättigter Lösungen.

Ein Maass für die Grösse der Uebersättigung, welche bei Lösungen des sauren Ferrisulfates Platz greifen kann, geben nachstehende Versuche.

Durch Eintragen des festen Salzes in Wasser wurde eine concentrirte Lösung des Salzes, d. h. eine Lösung, die weitere Salzmengen nicht mehr

aufzulösen vermochte, hergestellt. Dieselbe enthielt im  $\text{cm}^3$  bei  $18\frac{1}{2}^{\circ}$  C. 0,7489 g Salz. Die Lösung wurde nun so lange an der Luft stehen gelassen, bis  $\frac{1}{4}$  der Höhe des Glasgefässes mit dem auskrystallisirten Salze erfüllt war. Die darüberstehende Lösung, deren Salzgehalt ebenfalls dem Maximum der Concentration entsprechen soll, enthielt im  $\text{cm}^3$  bei derselben Temperatur schon 0,7743 g Salz, also um ungefähr den 13. Theil mehr als früher.

Diese Lösung wurde nun mitsammt dem Salzabsatze erwärmt, bis sich alles wieder gelöst hatte, und dann wieder abgekühlt. Die Temperatur der jetzt zweifellos übersättigten Lösung — dieselbe enthielt im  $\text{cm}^3$  schon 0,8435 g Salz bei  $18^{\circ}$  C., d. i. fast um ein Sechstel mehr als ursprünglich — sank bis  $18\frac{1}{2}^{\circ}$  C. und dann während der Nacht noch tiefer, ohne dass sich die leiseste Spur einer beginnenden Krystallisation zeigte. Selbst Erschütterungen oder das Filtriren brachten diesen Zustand der Uebersättigung nicht zur Auslösung. Erst nach zwei Tagen begann die Krystallisation ganz allmählich und nach weiteren zwei Tagen war der ganze Inhalt des Glases in einen gelben Brei verwandelt.

§ 12. Die **krystallographischen und optischen Eigenthümlichkeiten des sauren Ferrisulfates**. Diese Eigenthümlichkeit der Lösung des sauren Ferrisulfates habe ich deshalb besonders hervorgehoben, weil es sonst auffallen könnte, warum ich nicht, wie es ja allgemein üblich ist, einen Tropfen der Lösung auf einem Objectträger verdunsten liess und die sich dabei ausscheidenden mikroskopischen Kryställchen auf ihre optischen und krystallograpischen Eigenschaften untersuchte. Diese Methode führte aus den bekannten Gründen eben nicht zum gewünschten Ziele.

Die mikroskopische Untersuchung musste daher auf die Präparate A, B und C beschränkt werden. Das Präparat A bestand aus einem Haufwerk winziger, doppeltbrechender Blättchen von rhombischem Umriss. Der Prismenwinkel wurde annähernd mit  $57\frac{1}{2}^{\circ}$  bestimmt. Die Extinctionsmaxima sind parallel den Diagonalen der rhombischen Blättchen, und zwar fällt die grössere optische Elasticitätsaxe mit der Brachyaxe der rhombischen Blättchen zusammen. Axenbilder konnten nur deshalb nicht beobachtet werden, weil die Blättchen zu dünn waren. Die Polarisationsfarben der Blättchen erreichten in den seltensten Fällen das Gelb erster Ordnung.

Beim Präparate C — Rückstand nach vorhergegangener Behandlung mit Alkohol — war ein Studium der äusseren Gestalt wegen der eingetretenen theilweisen Auflösung nicht möglich. Es konnte nur festgestellt werden, dass die Blättchen auch nach der Behandlung mit Alkohol doppeltbrechend geblieben sind.

Die Substanz B, welche durch Verdunsten einer alkoholischen Lösung gewonnen worden war, bestand ebenfalls aus doppeltbrechenden Blättchen,

deren gestaltliche Entwicklung jedoch äusserst mangelhaft war. Nur hier und da sah man Blättchen mit rhombischer Umgrenzung. In einem einzigen Falle erhielt ich jedoch besser contourirte Blättchen.

Als ich nämlich eine alkoholische Lösung des sauren Ferrisulfates in einer Glasschale, die mit einer Glasplatte bedeckt war, langsam verdunsten liess, setzte sich am Rande der Glasschale und auf der Glasplatte eine weisse Kruste an, die sich unter dem Mikroskope als ein Haufwerk winziger — der grösste unter ihnen maass 0,06 mm — aber schön entwickelter Krystalle entpuppte. Die Kryställchen waren tafelförmig und zeigten rhombische Formen sowohl mit einem Prismenwinkel von  $57\frac{1}{2}^{\circ}$  als auch von circa  $96^{\circ}$ . Ausserdem traten noch sechsseitige und achteckige Blättchen auf. Wenn man das Prisma mit dem Winkel von  $57\frac{1}{2}^{\circ}$  als Grundprisma {110} annimmt, so kommt dem Prisma mit ungefähr  $96^{\circ}$  das Symbol {120} zu. Für diese Form berechnet sich dann der Winkel zu  $97^{\circ} 18'$ . Die Umgrenzungen der verschieden gestalteten Blättchen werden somit einerseits von den Formen {110} und {120} allein, andererseits von den Combinationen {110} und {010}, wenn sie sechseckig, von den Combinationen {110} und {120}, wenn sie achteckig sind, gebildet. Die optische Orientirung war wie bei dem Präparate A. Es liegt demnach auch in krystallographischer und optischer Hinsicht kein Grund für die Unterscheidung der Präparate A und C vor.

§ 43. **Das Verhalten der Kryställchen des sauren Ferrisulfates beim Erwärmen.** Um das Verhalten der Kryställchen des sauren Ferrisulfates beim Erwärmen festzustellen, wurde eine dünne Schicht des Salzes auf einem Objectträger ausgebreitet und im Trockenschranke erhitzt. So lange die Temperatur im Trockenkasten  $40^{\circ}$  war, zeigten die Kryställchen absolut keine Veränderung, einer der besten Beweise, dass jenes Wasser, welches bei dieser Temperatur vom Salze abgegeben wird, keine Rolle beim Aufbaue des Salz-moleküles spielt. Sobald aber die Temperatur im Trockenkasten  $70^{\circ}$  überstieg, konnte eine langsame Abnahme der Doppelbrechung beobachtet werden.

Ein zweiter Versuch wurde wie folgt angestellt. Zwischen Deckgläschen und Objectträger wurde eine kleine Menge der concentrirten Salzlösung eingeschlossen und das Ganze dann im Trockenkasten auf  $40^{\circ}$  erwärmt. Die ausserhalb des Deckgläschens befindlichen Theile der Salzlösung trockneten zu einem wirren Haufwerk winziger Kryställchen ein, die aber zum Theil in besserer Entwicklung auch in den Raum unter das Deckgläschen hineinragten. Diese Kryställchen stellten Combinationen von {110} und {010} dar und zeigten lebhaft polarisationsfarben. Die Lage und die relative Grösse der Extinctionsmaxima war wie beim Präparate A. Ein längeres Andauern des Erwärmens auf  $40^{\circ}$  vermehrte weder die Zahl, noch veränderte es die Grösse der ausgeschiedenen Krystalle. Der Raum unter dem



Deckgläschen blieb nach wie vor mit Flüssigkeit gefüllt. Erst als die Temperatur auf  $80^{\circ}$  oder auf  $100^{\circ}$  erhöht worden war, gelang es, auch die Lösung unter dem Deckgläschen zum Verdunsten und zur Krystallbildung zu bringen. Die grossen, oft schon mit freiem Auge erkennbaren Kryställchen zeigten die bekannten rhombischen Umrisse ( $57\frac{1}{2}^{\circ}$ ). Das Brachypinakoid  $\{010\}$  trat sehr zurück und die Form  $\{120\}$  war nur hier und da andeutungsweise vorhanden. Doppelbrechung und lebhaftere Polarisationsfarben zeigten die Blättchen nur dort, wo sie noch mit Resten der ursprünglichen Lösung in Berührung waren. Sonst waren sie trübe, manches Mal aber auch klar, aber dann einfachbrechend. An den Blättchen mit lebhafteren Polarisationsfarben konnte festgestellt werden, dass die optische Axenebene parallel zur Makroaxe und der Axenwinkel sehr gross — grösser als der des brasilianischen Topases — war, so dass die Axenpunkte selbst im Gesichtsfelde des Mikroskopes nicht erschienen. Aus der symmetrischen Austheilung der Farben konnte geschlossen werden, dass die Mittellinie mit der Plattennormale zusammenfällt, und mittelst des Quarzkeiles<sup>1)</sup> wurde der optische Charakter dieser Mittellinie als negativ bestimmt. Das optische Schema des sauren Ferrisulfates wäre dann nach Schrauf's Schreibweise  $[b\ c\ a]$ .

Neben den blättchenförmigen rhombischen Krystallen traten auch, allerdings seltener, nadelförmige Kryställchen auf, die zu divergentstrahligen, oft an Sphärokrystalle erinnernden Büscheln vereinigt waren. Die terminale Endigung wurde von einer Kante gebildet, die, soweit es bei der mikroskopischen Kleinheit der Nadeln zu erkennen war, senkrecht auf deren Längsrichtung stand. Die optischen Elasticitätsachsen waren parallel zu der rechteckigen Umgrenzung, und zwar stand die grössere optische Elasticitätsaxe senkrecht zur Längsdimension. Diese Büschel nadelförmiger Krystalle gehören meiner Ansicht nach nicht einer fremdartigen Substanz an, sondern sind nichts Anderes als durch partiellen Hypoparallelismus erzeugte Aggregate der gewöhnlichen tafelförmigen Kryställchen, die nun nicht wie sonst mit der Basisfläche, sondern mit einer Fläche der Prismenzone, wahrscheinlich mit der Prismenfläche selbst, auf dem Objectträger aufliegen. Da, die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt, die Längsdimension der Nadeln der Kante zwischen Basis und Prisma entspricht; so kann die Thatsache, dass die terminale Endigung der Nadeln durch eine Kante gebildet wird, die senkrecht auf der Basisfläche steht, als ein weiterer Beleg für das rhombische Krystallsystem der Blättchen gelten, das schon durch die optischen Eigenschaften derselben sehr wahrscheinlich gemacht wurde.

Die eben besprochenen Versuche sind ausserdem noch deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil aus ihnen unzweifelhaft hervorgeht, dass aus

1) Schrauf, Lehrbuch der physikalischen Mineralogie 2, 298.

Lösungen des sauren Ferrisulfates bei allen Temperaturen zwischen  $15^{\circ}$  — d. i. die gewöhnliche Zimmertemperatur — und  $100^{\circ}$  nur das Salz von der Zusammensetzung  $(HO)_6Fe_2(SO_3)_4 + 6 aq$  auskrystallisirt.

Die Abgabe des Krystallwassers hängt beim sauren Ferrisulfate nicht so sehr von der Temperatur, der das Salz ausgesetzt wurde, als vom Feuchtigkeitsgrade der umgebenden Luft ab. Denn sonst würde es nicht möglich sein, diesem Salze, wenn auch ungleich langsamer, aber doch nahezu vollständig, sein Krystallwasser ohne Zuhülfenahme einer Temperaturerhöhung im Exsiccator über Schwefelsäure zu entziehen.

§ 14. **Das Absorptionsspectrum der Lösung des sauren Ferrisulfates.** Wenn die Lösung des sauren Ferrisulfates erwärmt wird, so nimmt dieselbe eine immer dunklere Farbe an. Die kalte Lösung ist im verdünnten Zustande gelb, im concentrirten Zustande bei einer Dicke der Flüssigkeitsschicht von 1,5 cm gelbbraun, in dickeren Schichten dunkelroth. Die gelbe Farbe kommt dadurch zu Stande, dass der violette Antheil des Sonnenspectrums stark absorbirt wird. Mit zunehmender Dicke der absorbirenden Schicht und zunehmender Concentration der Lösung wird ein immer grösserer Antheil der stärker brechbaren Strahlen absorbirt, so dass schliesslich nur mehr die rothen Strahlen durchgehen. Dieselbe Wirkung übt auch das Erwärmen der Lösung aus. Eine Lösung, die bei gewöhnlicher Temperatur in einer Schicht von 1,5 cm Dicke nur das Violett absorbirt, absorbirt bei  $100^{\circ}$  auch schon einen beträchtlichen Theil des Blau, und bei einer concentrirten Lösung, die bei gleicher Dicke und bei gewöhnlicher Temperatur Violett und Blau auslöschte, erstreckte sich die Absorption bei  $100^{\circ}$  bis in's Gelb.

§ 15. **Die theoretische Constitution des sauren Ferrisulfates.** Für den ersten Augenblick befremdet es sehr, dass ein Theil der Schwefelsäure aus der Verbindung schon bei Temperaturen entweicht, die tief unter dem Siedepunkte der Schwefelsäure ( $338^{\circ}$ ) liegen. Doch gerade dieses ungewöhnliche Verhalten spricht für die chemische Bindung dieses Schwefelsäuretheiles, denn ungebundene Schwefelsäure entweicht, wie nachstehender Versuch zeigt, erst weit über  $140^{\circ}$ . Ein käufliches Präparat, das nachweisbar ungebundene Schwefelsäure enthielt, wurde, um die Versuchsdauer abzukürzen, sofort auf  $210^{\circ}$  erhitzt. Die Ergebnisse der drei Versuchsreihen sind folgende:

	I.	II.	III.
Gewichtsverlust bei	$210^{\circ}$	—	40,04
	$325^{\circ}$	—	1,26
	$Fe_2O_3$	22,81	22,94
	$SO_3$	47,99	36,52
$H_2O$ als Analysenabgang auf $100\%$	= 29,19	0,53	0,33

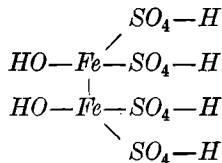
Berechnet man nun auf Grund der früher mitgetheilten Beobachtungen,

ausgehend vom Eisenoxydgehalte, die Menge des vorhandenen Ferrisulfates, so ergibt sich, dass — vergleiche nachstehende Tabelle — das Präparat neben 94,99 % saurem Ferrisulfat noch 2,83 % ungebundene Schwefelsäure [ $H_2SO_4$ ] und 5,48 % hygroskopisches Wasser enthält.

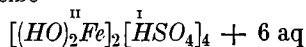
Hygroskopisches Wasser = 5,48 %	}	Gewichtsverlust bis 240° = 40,37 %
Saures Ferrisulfat {		
Krystallwasser = 15,75		
Constitutionswasser = 7,72		
$\frac{1}{4}SO_4$ = 11,42		
$\frac{3}{4}SO_4$ = 34,26		
$Fe_2O_3$ = 22,84		
ungebundene $H_2SO_4$ = 2,83 % = [2,31 $SO_3$ + 0,52 $H_2O$ ].		

Aus dieser und der vorhergehenden Zusammenstellung geht deutlich hervor, dass die ungebundene Schwefelsäure erst bei 325° zu entweichen beginnt. Denn der bei 325° beobachtete Gewichtsverlust von 1,26 % ist genau gleich der Summe aus der Differenz zwischen den beiden Schwefelsäureanhydridbestimmungen (II—III) mit 1,08 % und der Differenz zwischen den beiden als  $H_2O$  zu deutenden Analysenabgängen (II—III) mit 0,20 %. Diese Zahlen entsprechen überdies fast vollkommen der Formel  $H_2SO_4$ , wofür die Theorie 1,02 %  $SO_3$  und 0,24 %  $H_2O$  fordert.

Es scheint mir nun zur Genüge bewiesen, dass neben dem normalen Ferrisulfat und den basischen Ferrisulfaten noch ein wohldefiniertes, wahrscheinlich rhombisch krystallisirendes saures Ferrisulfat mit der empirischen Formel  $(HO)_6Fe_2(SO_3)_4 + 6 aq$  existirt. Wollte man die Constitutionsformel dieser Verbindung aufstellen, so kann sie nur folgendermassen geschrieben werden:



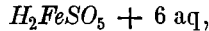
Nach dieser Formel wäre das saure Ferrisulfat eigentlich ein »basisch-saures« Salz. Denn es sind weder alle Wasserstoffatome der Säure  $H_2(SO_4)$  vollkommen durch das basische Metall, noch alle Hydroxyle der Base  $(HO)_6Fe_2$  durch Säureradiale — hier  $SO_4$  — vollkommen ersetzt. Wollte man diese Erscheinung auch in der empirischen Formel zum Ausdruck bringen, so müsste dieselbe



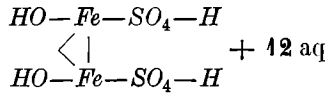
geschrieben werden. Jede andere Schreibweise macht das Verhalten des Constitutionswassers, welches S. 347 erwähnt wurde, unmöglich.

Im Uebrigen steht diese Auffassung nicht ganz vereinzelt da. Bekanntlich wird von vielen Chemikern das Halhydratwasser der Vitriole als eine

Art Constitutionswasser angesehen und in die Formel des Salzmoleküles einbezogen. Der Eisenvitriol besäße dann die empirische Formel:



was zur Constitutionsformel:



führt, in der ganz analoge Verhältnisse zum Ausdruck kommen. Der Eisenvitriol wäre dann

ein basisch-saures Ferrosulfat  $[(HO^I)Fe][HSO_4^I]$  und das oben beschriebene Salz  
 - - - Ferrisulfat  $[(HO^{II})Fe][HSO_4]_2$ .

Vorläufig will ich mich mit diesem Hinweise begnügen. Ich hoffe nämlich, dass ich im Verlaufe meiner weiteren Studien noch öfters werde Gelegenheit haben, auf dieses eigenthümliche Verhalten zurückzukommen, und dass ich dann auch weitere Belege für diese Auffassung werde erbringen können.

Czernowitz, im Mai 1904.

