

XXXII. Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Paragenese der natürlichen Eisensulfate. IV.

Von

Rudolf Scharizer in Czernowitz.

(Mit 4 Textfigur.)

5. Die chemische Zusammensetzung des Römerits und seine Synthese.

§ 16. **Römeritausblühungen auf Eisenkies.** Im Jahre 1889 war ich vom k. k. Unterrichtsministerium mit der Ordnung und Inventarisirung der Mineraliensammlung der k. k. geologischen Reichsanstalt betraut worden. Beim Durcharbeiten der Localsuite »Příbram« kam mir eine Schwefelkiesstufe in die Hand, welche neben den gewöhnlichen Ausblühungen von Eisenvitriol auch solche von rothbrauner Farbe trug. Derartige Ausblühungen erwähnt meines Wissens nur noch Linck¹⁾, ohne jedoch eine Analyse derselben zu geben. Da die Menge der rothbraunen Ausblühungen so gross war, dass man, ohne die Stufe zu schädigen, Material für die Analyse entnehmen konnte, so machte ich eine chemische Analyse dieser an Römerit erinnernden Ausblühungen, die zu nachstehendem Resultate führte:

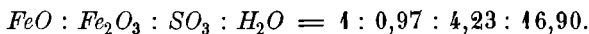
<i>FeO</i>	8,25 %	Molek.-Quotient	0,445
<i>Fe₂O₃</i>	17,94 2)		0,442
<i>SO₃</i>	38,85		0,486
	65,04 %		
<i>H₂O</i>	34,99	als Analysenabgang	1,944

FeO, *Fe₂O₃* und *SO₃* stehen in einem molekularen Verhältnisse zu

1) Diese Zeitschr. 1889, 15, 28, Fussnote.

2) Mittelwerthe zweier Analysen.

einander, das jenem des natürlichen Römerits fast vollkommen entspricht. Nur der Wassergehalt ist etwas zu gross.



Man könnte also diese Ausblühungen thatsächlich als Römeritausblühungen ansprechen.

Die Beobachtungen aber, welche ich beim successiven Trocknen dieser Substanz machte, belehrten mich, dass diese rothen Ausblühungen trotz ihres homogenen Aussehens ein Gemenge von mindestens zwei Substanzen seien. Beim Trocknen über Schwefelsäure wurde nämlich das ursprünglich gleichmässig braunrothe Pulver in gelblichweisse und rothbraune, bei einer Temperatur von 100° in weisse und schwarzgrüne Partien zerlegt, und erst bei 130° ward die ganze Masse wieder einheitlich gelblichweiss. Die beobachteten Gewichtsverluste waren:

über Schwefelsäure	6,97 %
bei 100° C.	19,04
120 $^{\circ}$	5,50
160 $^{\circ}$	2,24
210 $^{\circ}$	0,31
320 $^{\circ}$	constant
	34,06 %

§ 17. Die Formel des Römerits und sein Verhalten beim successiven Erwärmen. Hauptsächlich, um Vergleichspunkte für das Verhalten des Römerits beim successivem Trocknen zu gewinnen, worüber bisher in der Literatur gar keine Angaben vorlagen, habe ich auch die natürlichen Römeritvorkommen in mein Studium einbezogen. Gleichzeitig wollte ich auch versuchen, die strittige Frage nach dem Wassergehalte des Römerits, der nach Tschermak¹⁾ 12, nach Linck²⁾ dagegen 15 Moleküle betragen soll, zu entscheiden.

Für die Linck'sche Formel $FeFe_2(SO_4)_4 + 15 aq$ scheint der Umstand zu sprechen, dass nach derselben der Römerit aufgefasst werden könnte als ein Eisenvitriol, dessen Halhydratwasser durch das Coquimbimolekül $Fe_2(SO_4)_3 + 9 aq$ ersetzt worden ist. Es fehlt auch nicht an Forschern, welche die von der Linck'schen Formel abweichenden Tschermak'schen Analysenresultate durch eine Beimengung von Misy erklären wollen, eines Minerals, welches bekanntlich am Rammelsberge mit Römerit zusammen gefunden wurde. Eine Beimengung von Misy könnte allerdings den Wassergehalt herabdrücken, aber, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, nicht in dem Maasse, wie es die Tschermak'sche Formel verlangt.

1) Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. 28, 277.

2) l. c.

Beim Römerit kommen zufolge der Formel $FeFe_2(SO_4)_4 + 15 \text{ aq}$ auf 1 Mol. Fe 5 Mol. Wasser;
 beim Misy, dessen Formel $Fe_4S_5O_{21} + 18 \text{ aq}$ ist, kommen auf 1 Mol. Fe 4,5 Mol. Wasser;
 beim Römerit nach Tschermak's Formel $FeFe_2(SO_4)_4 + 12 \text{ aq}$ kommen auf 1 Mol. Fe 4 Mol. Wasser.

Ich muss hier vorgreifend bemerken, dass die Ergebnisse meiner Untersuchung der natürlichen Römerite weder zu einer Bestätigung der Linck'schen, noch der Tschermak'schen Formel führten. Der von mir beobachtete Wassergehalt war sowohl bei den südamerikanischen Vorkommnissen, als auch beim Römerit vom Rammelsberge kleiner als 15 Moleküle und grösser als 12 Moleküle. Ich wurde dabei in die Lage versetzt, zwei wichtige, bisher nirgends erwähnte Eigenschaften des natürlichen Römerits festzustellen.

1. Der Römerit giebt im Exsiccator über Schwefelsäure kein Wasser ab.

2. Eine merkbare Wasserabgabe beginnt erst bei 70° C. , wobei sich die ursprüngliche rothbraune Farbe des Pulvers in eine blauschwarze umwandelt.

Diese letzterwähnte Beobachtung ist deshalb sehr wichtig, weil durch die ganz analoge Farbenänderung, welche Partien der rothen Ausblüfung auf der Kiestufe von Pfibram zeigten, bewiesen wird, dass diese Ausblüfung wenigstens zum Theil aus Römerit bestand.

§ 18. Die Synthese des Römerits. Die Differenzen, welche zwischen meinen Analysen natürlicher Römerite und jenen von Tschermak und Linck bestanden, liessen es wünschenswerth erscheinen, durch Synthese den Römerit möglichst frei von Verunreinigungen herzustellen. Die oben angegebene Deutung der Linck'schen Römeritformel legte die Idee nahe, den Römerit durch Krystallisation aus einer Ferro- und Ferrisulfat haltenden Lösung zu gewinnen. Ich versuchte dieses Ziel auf zweifache Art zu erreichen.

1. Einer Lösung von Ferrosulfat wurde soviel Schwefelsäure hinzugesetzt, dass dadurch das Verhältniss von $Fe : SO_3$ auf 3 : 4 gebracht wurde. Die so vorbereitete Lösung wurde sodann dem oxydirenden und concentrirten Einflusse der atmosphärischen Luft ausgesetzt. Die Ergebnisse dieses Versuches habe ich schon in einer früheren Arbeit¹⁾ mitgetheilt. Es krystallisirte zuerst aus der Lösung Eisenvitriol aus, und der Rest dickte zu einem gelben Brei ein, der nach und nach hart und weiss wurde und aus dem sauren Ferrisulfat $(HO)_6Fe_2S_4O_{12} + 6 \text{ aq}$, oder richtiger geschrieben

$\left. \begin{array}{l} H_4 \\ [(HO)Fe]_2 \end{array} \right\} (SO_4)_4 + 6 \text{ aq}$, bestand.

1) Diese Zeitschr. 35, 345.

2. Ein anderes Mal gab ich zu einer Lösung von normalem Ferrisulfat Eisenvitriol hinzu und liess die Lösung auskrystallisiren. Auch hier war der Effect ein negativer. Es bildete sich kein Doppelsalz, sondern es trennten sich auch hier die Constituenten; zuerst krystallisirte der Eisenvitriol für sich aus, und das normale Ferrisulfat wurde über demselben als derbe gelbe Masse fest.

Nach langem Hin- und Hertasten wies mir der Zufall den richtigen Weg. In einer Glasschale war etwas Ferrosulfat haltendes saures Ferrisulfat vom ersten Versuche über die Ferien stehen geblieben. Als ich im Herbste diese Substanz wieder besah, bemerkte ich in dem weissen Pulver eine ziemliche Anzahl rothbrauner Wärzchen. Ich isolirte dieselben, so gut es ging, von dem anhaftenden sauren Ferrisulfat und analysirte sie. Die Ergebnisse waren überraschend. Beim allmählichen Trocknen wurden sie, wie der natürliche Römerit, blauschwarz und dann wieder weiss.

Der Gewichtsverlust über Schwefelsäure war äusserst gering. Kurz die Wärzchen verhielten sich so wie echter Römerit. Die Analysen zeigten jedoch, dass dem künstlichen Römerit noch saures Ferrisulfat beigemischt war. Denn einmal war das Verhältniss von $FeO : Fe_2O_3$ nicht genau 4 : 4, ferner entwich, was für das saure Ferrisulfat bezeichnend ist, beim Erhitzen auf 430° etwas Schwefelsäure. Die Analysenergebnisse waren folgende:

	I.	II.	III.
Gewichtsverlust über H_2SO_4	0,26	0,08	—
bei 75°	48,37	—	—
- 100°	5,22	—	—
- 130°	6,84	—	—
- 200°	0,09	—	—
- 250°	0,08	—	—
- 300°	0,08	—	—
FeO	—	—	7,58
Fe_2O_3	29,17	29,44	—
SO_3	40,82	41,93	—

Der Gewichtsverlust bis 300° beträgt im Ganzen 30,94 %. Hiervon sind 4,41 % auf Rechnung der bei 130° aus dem sauren Ferrisulfat entweichenden Schwefelsäure zu setzen, so dass der dem Wassergehalte entsprechende Gewichtsverlust 29,83 % beträgt. Die chemische Zusammensetzung der Wärzchen ist demnach folgende:

	a.	Mol.-Quot.	b.	B.—R.
FeO	7,58	0,105	7,52	+ 0,06
Fe_2O_3	20,87	0,130	20,69	+ 0,18
SO_3	41,93	0,524	41,44	+ 0,52
H_2O	29,83	0,656	30,38	— 0,55
	<u>100,21</u>			

Diese Zahlen führen zu der Formel $24 [FeFe_2(SO_4)_4 + 14 aq] + [(HO)_6Fe_2S_4O_{12} + 6 aq]$, was einem Gemenge von 24 Theilen Römerit und 5 Theilen sauren Ferrisulfates entsprechen würde. Die dieser Formel entsprechenden Zahlen sind in Columne b. aufgeführt. Die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung sind relativ gering. Das wichtigste Ergebniss dieser Analyse ist, dass nach derselben der Römerit nur 14 Moleküle Wasser besitzen würde.

Durch diese Beobachtung war der Fingerzeig für die Synthese des Römerits gegeben, und was früher nicht gelingen wollte, war jetzt jederzeit zu erreichen. Man brauchte nur Eisenvitriol und saures Ferrisulfat in Pulverform zusammen zu mischen, und nach wenigen Stunden schon konnte man im Sommer eine leichte Röthung des Gemisches wahrnehmen. Dabei wurde das vorher vollkommen trockene Pulver immer feucht. Die Farbe des Pulvers wurde nach und nach immer intensiver, bis es endlich die Sättigung des natürlichen Römerits erreichte.

Auffallend war es, dass dieses Pulver seine rothbraune Farbe über Winter von selbst in eine grüne umwandelte und dass jedes Mal im Sommer die ursprüngliche Farbe wiederkehrte. Diese anfangs mir vollkommen unerklärliche Thatsache veranlasste mich, die grüne Substanz zu analysiren. Sie enthielt:

<i>FeO</i>	10,75 %	Mol.-Quot.	149
<i>Fe₂O₃</i>	17,48		109
<i>SO₃</i>	48,84		598
<i>H₂O</i>	23,93	als Verlust	1332
	<u>100,00</u>		

Das Verhältniss der Schwefelsäure zum Eisenoxyd und Eisenoxydul entspricht vollkommen dem ursprünglichen Zustande. Denn $149 SO_3 + (109 \times 4) SO_3 = 585$ Moleküle gegen 598, die beobachtet wurden. Der Wassergehalt ist jedoch bedeutend geringer. $(7 \times 149) + (9 \times 109) = 2024$ gegen 1332 beobachtete Moleküle.

Um die Ursache dieser Farbenänderung zu ermitteln, blieb eine gewogene Menge dieses grünen Pulvers vom Februar bis October an der Luft stehen. Ueber die Ferienmonate hatte das Pulver seine ursprüngliche rothe Farbe wieder angenommen. Es zeigte sich dabei eine bedeutende Gewichtszunahme, welche nur auf Rechnung der aus der Luft absorbirten Feuchtigkeit gestellt werden kann.

Am 19. II. 1899 wog diese Substanz	1,0037 g
- 18. X. 1899 - - -	<u>1,2352 -</u>
die Gewichtszunahme beträgt	0,2315 g

das sind 23,06 %. Hierauf blieb die Substanz wieder über Winter stehen und ward abermals grün.

Am 11. V. 1900 war ihr Gewicht = 0,9932 g und ein Jahr später
im Mai 1901 1,0197 g

Im Jahre 1901 war indess nicht mehr die ganze Masse grün geworden, sondern es hatten einzelne Partien ihre rothe Farbe auch über den Winter beibehalten.

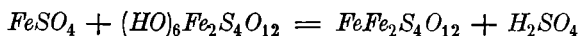
Der wechselnde Wassergehalt erscheint somit als die erste Ursache dieser Farbenänderung, und dieser Wechsel war nur auf den ungleichen Wassergehalt der Luft im Laboratorium während des Sommers und der Periode der Zimmerheizung zurückzuführen. In letzterer Periode konnte der Feuchtigkeitsgehalt der Zimmerluft, wie nachträgliche Beobachtungen am Klinkerfues'schen Patenthgrometer ergaben, bis auf 15 % sinken, im Sommer dagegen auch bis 80 % steigen. Die Monatsmittel betragen:

für den Februar	25 %	für den Juni	57 %	für den October	62,6 %
- - März	37,7	- - Juli	64,6	- - Novemb.	42
- - April	39,4	- - August	64	- - Decemb.	37,5
- - Mai	52,8	- - Septemb.	66	- - Januar	35,9

Dafür, dass lediglich der wechselnde Wassergehalt der Luft und nicht etwa thermische Verhältnisse die Ursache des Farbenwechsels ist, spricht weiter, dass die rothe Farbe des Pulvers auch im Winter erhalten blieb, wenn die Substanz unter einer Glasglocke den Feuchtigkeitsschwankungen der Zimmerluft entrückt war, sowie dass die Farbenänderung sich nur auf oberflächlichen Partien beschränkte, wenn die Substanz anstatt in Pulverform in compacten Stücken vorlag.

Ebenso war die Bildung des Römerits selbst vom Feuchtigkeitsgehalte der Luft abhängig. Im Sommer, wo die Zimmerluft reich an Wasserdampf war, trat nach wenigen Stunden die Einwirkung des Ferrosulfates auf das saure Ferrisulfat ein, wie die auftretende Röthung des Gemisches bewies. Im Winter dagegen konnte das Gemisch Wochen und Monate lang an freier Luft stehen, ohne dass sich die leiseste Spur der Römeritbildung zeigte. Sie trat aber nach kurzer Zeit auch im Winter auf, wenn das Gemisch unter eine Glasglocke gestellt wurde und man den Feuchtigkeitsgehalt der eingeschlossenen Luft dadurch erhöhte, dass man neben dem Salzgemisch auch Wasser unter die Glasglocke brachte. Man konnte dabei das allmähliche Vordringen der rothen Farbe von der Oberfläche nach Innen sehr schön beobachten.

Wenn sich durch das Zusammenmischen von Eisenvitriol und saurem Ferrisulfat Römerit bildet, so muss entsprechend der Reactionsgleichung:



Schwefelsäure frei werden. Dies geschieht thatsächlich, und diese freige-wordene Schwefelsäure ist die Ursache, weshalb das anfangs trockene

Pulvergemisch aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, oft in so grossen Mengen, dass dasselbe zerfliesst.

Um diese frei gewordene Schwefelsäure zu entfernen, wurde die Mischung in einen Glastrichter, dessen Röhre mit Glaswolle verstopft war, gleichzeitig mit einem Gefässe, das reines Wasser enthielt, unter eine Glasglocke gebracht. Es dauerte immer einige Wochen, bis der erste Tropfen in das unter dem Trichter stehende Becherglas fiel. Gleichzeitig erschienen aber auch auf der im Trichter befindlichen Römeritmasse Ausblühungen von Eisenvitriol.

Die abgetropfte Flüssigkeit, die eine gelbbraune Farbe hatte, enthielt im cm^3 :

FeO	0,0179 g	Mol.-Quot.:	25
Fe_2O_3	0,4739 g		409
SO_3	0,4444 g		518
	0,6062 g		

Es sind nun drei Auftheilungen dieser Bestandtheile möglich. 1) kann man in der Lösung das Vorhandensein von Ferrosulfat und saurem Ferri-sulfat, 2) von Römerit und saurem Ferrisulfat, 3) von Ferrosulfat und normalem Ferrisulfat annehmen. Immer ergibt sich ein Ueberschuss von freier Schwefelsäure, der im ersten Falle 0,0456 g SO_3 , im zweiten Falle 0,0656 g SO_3 , im dritten Falle sogar 0,4328 g SO_3 betragen würde, wie nachstehende Tabelle zeigt.

	Ferro-sulfat	s. Ferri-sulfat	Freies SO_3	Römerit	s. Ferri-sulfat	Freies SO_3	Ferro-sulfat	n. Ferri-sulfat	Freies SO_3
FeO	25	—	—	25	—	—	25	—	—
Fe_2O_3	—	409	—	25	84	—	—	409	—
SO_3	25	436	57	100	336	82	25	327	166

Welcher von diesen drei Austheilungen das Vorrecht zukommt, vermag ich jetzt noch nicht zu entscheiden.

Das rothe Salz am Trichter schien ganz trocken, war es aber in Wirklichkeit nicht, denn es verlor beim blossen Stehen an der Luft schon 5,85 %, was 325 Molekülen entspräche. Nachdem jene Partien, die Eisenvitriol-ausblühungen erkennen liessen, sorgfältig entfernt worden waren, wurde das Pulver analysirt. Es enthielt:

FeO	7,18	Mol.-Quot.:	400
Fe_2O_3	19,12		120
SO_3	38,09		476
H_2O	35,61 ¹⁾		1977
	100,00		

1) Aus der Differenz bestimmt.

Der molekulare Ueberschuss des Eisenoxydes über das Eisenoxydul weist auf das Vorhandensein des sauren Ferrisulfates hin, während die freie Schwefelsäure — man vergleiche nachstehende Zusammenstellung — schon völlig verschwunden ist.

	Römerit:	Saures Ferrisulfat:	Differenz:
FeO	400	—	—
Fe_2O_3	400	20	—
SO_3	400	80	— 4

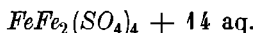
Diesen Ueberschuss von Ferrisulfat, der noch $\frac{1}{5}$ der Gesamtmenge molekular genommen betrug, versuchte ich durch Waschen mit absolutem Alkohol zu entfernen, nachdem ich festgestellt hatte, dass die Löslichkeit des Römerits in Alkohol eine sehr geringe ist. Die Zusammensetzung des so gereinigten Pulvers war nun:

FeO	8,75	Mol.-Quot.:	1245
Fe_2O_3	49,88		1242
SO_3	40,03		5000
H_2O	34,02 ¹⁾		17248
	99,68		

Auch hier ist noch etwas saures Ferrisulfat zurückgeblieben. Bringt man die dem sauren Ferrisulfat entsprechende Anzahl der Moleküle: für Fe_2O_3 27, SO_3 108, H_2O 243, in Abzug, so stellt sich das Molekularverhältniss für den Römerit wie folgt:

$$FeO : Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O = 1245 : 1245 : 4892 : 16975 = 1 : 1 : 4,03 : 13,97.$$

Es resultirt bei diesen Versuchen somit dieselbe Formel für den Römerit wie früher (S. 533), nämlich:



Wegen der geringen, allerdings nur 1,73 % betragenden Beimengung von saurem Ferrisulfat konnten die mit diesem Material angestellten Bestimmungen des Gewichtsverlustes bei verschiedenen Temperaturen nicht als genau angesehen werden. Immerhin bestätigten diese Versuche die vollkommene Gleichheit dieser Substanz mit dem natürlichen Römerit, da jene ebenso wie dieser beim Erhitzen auf 80° im Trockenschränke blauschwarz wurde. Es wurde auch festgestellt, dass, so lange das Pulver blauschwarz blieb, selbst beim Erhitzen auf 440° keine merkliche Oxydation des Eisenoxyduls stattfand, ferner dass die letzten Reste des Wassers erst bei circa 300° entweichen, wobei dann das Pulver weiss wird.

Es wurde nun noch zweimal Römerit auf die angegebene Weise hergestellt und durch Waschen mit Alkohol möglichst vollkommen gereinigt. Die Ergebnisse der Analysen waren folgende:

1) Der Wassergehalt wurde durch Glühen mit PbO bestimmt.

	A.	B.	Berechnet:
FeO	8,92	8,98	8,95
Fe_2O_3	19,81	19,42	19,90
SO_3	40,33	39,77	39,80
H_2O	31,81	31,69	31,35
	<hr/> 100,87	<hr/> 99,86	<hr/> 100,00

Das Molekularverhältniss von $FeO : Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O$ ist

$$\text{bei A.} = 1 : 1 : 4,06 : 14,25$$

$$\text{- B.} = 1 : 0,97 : 3,99 : 14,12$$

Die Formel des künstlichen Römerits ist daher nicht $FeFe_2(SO_4)_4 + 15 \text{ aq.}$, sondern $FeFe_2(SO_4)_4 + 14 \text{ aq.}$ Dieser Formel entsprechen die in der Columnen »Berechnet« aufgeführten Procentzahlen.

§ 19. **Der Wassergehalt des Römerits.** Die 14 Wassermoleküle, welche die Formel des künstlichen Römerits aufweist, entweichen aus der Verbindung nicht bei ein und derselben Temperatur. Im Exsiccator giebt die lufttrockene Substanz kein Wasser ab. Dasselbe beginnt vielmehr erst bei 70° zu entweichen, wobei sich die ursprüngliche rothbraune Farbe in eine blauschwarze verwandelt. Durch das Blauschwarzwerden wird indess der relative Eisenoxydul- und Eisenoxydgehalt des Römerits nicht alterirt. So wurde bei einem Versuche der Eisenoxydulgehalt noch immer mit 8,79 % (theoretisch 8,95 %) bestimmt, trotzdem der Römerit auf 103° erhitzt worden war und dabei 25,60 % verloren hatte.

Wenn dagegen der Römerit so stark erhitzt wurde, dass er seine Farbe in Gelbgrau bis Gelblichweiss umänderte, oxydirte sich auch das Eisenoxydul in merklicher Weise. Zwei Versuche mögen dies beweisen:

Substanz A. enthielt nur noch 6,90 % FeO von 8,92 % bei einem Gewichtsverluste von 29,17 %,

- B. enthielt nur noch 0,89 % FeO von 8,98 % bei einem Gewichtsverluste von 28,41 %.

Bringt man an diesen Gewichtsverlusten die Sauerstoffcorrection an, so ergibt sich für Substanz A. ein Wasserverlust von 29,39, für Substanz B. ein solcher von 29,21 %.

Dazu ist zu bemerken, dass die Gewichtsverlustbestimmung bei 140° zu ganz verschiedenen Ergebnissen führte, je nachdem dieselbe im Trockenkasten oder in einem Porzellanrohre im trockenen Luftstrome vorgenommen wurde. Im ersteren Falle behielt die Substanz ihre blauschwarze Farbe, die sie bei 70° angenommen hatte, im letzteren Falle dagegen ward sie bei der gleichen Temperatur vollkommen weiss. Im Nachfolgenden sind die beobachteten Werthe für beide Substanzen aufgeführt.

		Trockenkasten:	Porzellanrohr:
Substanz A.	84°	23,57 %	23,49 %
	100°	1,14	1,14
	130°	2,74	4,54
		27,45 %	29,17 % (corrigirt 29,39)
Substanz B.	100°	26,47 %	24,33 %
	140°	1,08	4,10
		27,55 %	28,93 % (corrigirt 29,21)

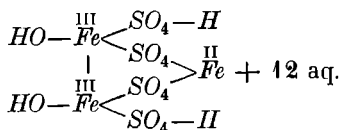
Bei einem anderen Versuche wurde das Römeritpulver sofort auf 140° und zwar im Kohlendioxydstrome erhitzt, das Wasser aufgefangen und gewogen. Es wurden 29,34 % gefunden, welche Zahl mit dem obigen Werthe gut übereinstimmt, wenn man an denselben die Sauerstoffcorrection anbringt. Der Rest des Wassers entweicht auch im Porzellanrohre erst bei Temperaturen über 300°.

Diese Differenz zwischen den Gewichtsverlustbestimmungen im Trockenkasten und Porzellanrohre wird nicht etwa ausgeglichen, wenn man etwa die Temperatur des Trockenkastens erhöht. Die Gewichtsabnahme von 140°—160° betrug nämlich nur 0,09 % und erst bei Temperaturen nahe an 300° nahm dieselbe wieder grössere Werthe an.

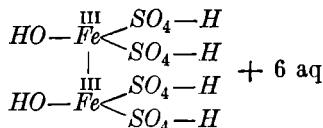
Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens kann nur in den Versuchsbedingungen liegen, welche im zweiten Falle (Porzellanrohr mit trockenem Luftstrome) der weiteren Abspaltung des Wassers trotz der niederen Temperatur günstiger war, als im ersteren Falle.

Die Differenzen zwischen den beiden Versuchsreihen kommen dem theoretischen Procentsatze für ein Wassermolekül, d. i. 2,24 %, ziemlich nahe. Es dürfte nach allem dem berechtigt sein, anzunehmen, dass die ersten 12 Wassermoleküle, die zwischen 70° und 130° im Trockenkasten entweichen und deren Abgang den Farbenwechsel verursacht, Krystallwasser seien, während das 13. Molekül, bei dessen Austritt der Römerit weiss wird, und das 14. Molekül, das erst bei hohen Temperaturen entweicht, als Constitutionswasser mit ungleicher Bindung anzusehen sind.

§ 20. Die Constitutionsformel des Römerits. Dieser Auffassung entspricht die nachstehende Constitutionsformel des Römerits:



In derselben kommen auch die genetischen Beziehungen des Römerits zum sauren Ferrisulfat



prägnant zum Ausdrucke. Der Krystallwassergehalt des Römerits wäre dann die Summe aus dem Krystallwassergehalte des sauren Ferrisulfates und des Eisenvitriols nach der Erlenmeyer'schen Auffassung.

§ 21. Die krystallographischen und optischen Eigenschaften des künstlichen Römerits. Der auf die früher angegebene Weise künstlich erzeugte Römerit stellt ein rothbraunes Pulver dar, dass sich unter dem Mikroskope als ein Haufwerk wohlentwickelter, aber winziger Kryställchen erweist. Die Grösse derselben ist stets unter 0,5 mm. Diese Kryställchen liegen bald auf dieser, bald auf jener Fläche auf, und dieser Umstand erschwert sehr die krystallographische Bestimmung.

Zur Identificirung waren nur jene Kryställchen zu verwenden, welche den Austritt einer optischen Axe zu beobachten gestatteten, denn diese Kryställchen mussten auf der Basisfläche aufliegen, da Linck auch für die natürlichen Römeritkrystalle von *Tierra amarilla* angiebt, dass sie meist nach der Basisfläche tafelförmig entwickelt sind und auf dieser Fläche den Austritt einer Axe beobachten lassen. Er giebt ferner an, dass die Axenebene den stumpfen Winkel der Kanten $a : c$ und $b : c$ halbirt.

Um eine Identificirung der künstlichen und natürlichen Römeritkrystalle zu ermöglichen, berechnete ich vorerst die ebenen Winkel der Basisfläche, wenn sie von Flächen der Zonen: $(100) : (001)$, $(010) : (001)$, $(110) : (001)$, $(1\bar{1}0) : (001)$, $(3\bar{2}0) : (001)$ und $(2\bar{3}0) : (001)$ begrenzt wird. Den Ausgangspunkt der Rechnung bildeten die Linck'schen Werthe: .

$$a : c = 89^{\circ} 36', \quad b : c = 64^{\circ} 20' \quad \text{und} \quad p : b = 46^{\circ} 58'.$$

Die Ergebnisse dieser Rechnung enthält nachstehende Tabelle, zu der nur bemerkt sei, dass nicht die wahren ebenen Winkel, sondern deren Supplementwinkel angeführt sind:

$$\begin{array}{llll}
 b(010) : p(110) = 54^{\circ} 2' & a(100) : p'(1\bar{1}0) = 39^{\circ} 17' & m'(3\bar{2}0) : a(100) = 28^{\circ} 36' \\
 p(110) : a(100) \quad 48 \ 50 & p'(1\bar{1}0) : b'(0\bar{1}0) \quad 40 \ 51 & r'(2\bar{3}0) : a(100) \quad 50 \ 20 \\
 b(010) : a(100) \quad 99 \ 52 & b'(0\bar{1}0) : m'(3\bar{2}0) \quad 54 \ 32 & r'(2\bar{3}0) : b'(0\bar{1}0) \quad 29 \ 48 \\
 & b'(0\bar{1}0) : a(100) \quad 80 \ 8 &
 \end{array}$$

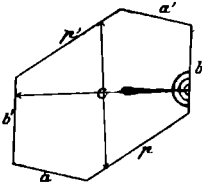
Die künstlichen Römeritkrystalle haben, falls sie auf der Basisfläche aufliegen, entweder rhomboidische oder sechsseitige Umriss. Die Winkel der rhomboidischen Blättchen schwanken um 100° , was einer Begrenzung durch Flächen aus den Zonen $(100) : (001)$ und $(010) : (001)$ entsprechen würde. Zur Bekräftigung dieser Annahme könnte man die Lage der Auslöschungsrichtung herbeiziehen, welche nach Linck diesen Winkel halbiren

soll. Mehrfache Bestimmungen an verschiedenen Blättchen zeigten aber, dass dies bei den vorliegenden Krystallen nicht zutrifft. Der Winkel des Extinctionsmaximums ist nicht $49^{\circ} 56'$ zu (040) und (100), sondern circa 18° bezw. 72° .

Eine genauere krystallographische und optische Orientirung ermöglichten die sechsseitigen Blättchen, die, nach den Winkelmessungen zu urtheilen — es wurden beobachtet $53\frac{1}{2}^{\circ}$, $46\frac{1}{2}^{\circ}$ und 100° bezw. 80° — Combinationen von $a\{100\}$, $b\{040\}$ und $p\{110\}$ sind.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : p = (100) : (110) = 46\frac{1}{2}^{\circ}$	$53\frac{1}{2}$	$48^{\circ} 50'$
$p : b = (110) : (040)$	80	$52 \quad 2$
$a : b = (100) : (040)$	80	$80 \quad 8$

Daneben treten noch schmale Flächen auf, deren Kleinheit genaue Messungen unmöglich macht, deren Lage aber den Flächen (1 $\bar{1}$ 0) und (2 $\bar{3}$ 0) entsprechen dürfte.



Die häufigste Gestalt dieser Blättchen und die optische Orientirung soll nebenstehende Zeichnung verständlichen helfen. Die Lage der optischen Axenebene wurde mittelst des Verlaufes des schwarzen Balkens bei der Nullstellung des Präparates ermittelt. Die Axenebene steht nicht senkrecht auf der Basisfläche.

Von den beiden Schwingungen, die in der Ebene der Basisflächen erfolgen, ist die zur Axenebene senkrechte die schnellere. Das Bild einer Axe ist am Rande des Blättchens kaum zur Hälfte sichtbar.

Trotz der Abweichung, welche bezüglich der Lage der optischen Axenebene gegen die Linck'schen Angaben festgestellt wurde, dürfte es wohl kaum einen Zweifel unterliegen, dass der künstliche Römerit und der natürliche Römerit idente Körper sind.

§ 22. Das Verhalten des Römerits beim Auflösen in Wasser.

Weil das mir zur Verfügung stehende Material des natürlichen wie auch des künstlichen Römerits in Bezug auf seine krystallographische Ausbildung sehr viel, wenn nicht alles, zu wünschen übrig liess, so suchte ich durch Auflösen und Wiederauskrystallisiren der Lösung bessere Römeritkrystalle zu gewinnen. Die darauf Bezug habenden Versuche schlugen aber gänzlich fehl, weil beim Auflösen des Römerits in Wasser stets eine Zerlegung desselben in seine Componenten, das Ferro- und Ferrisulfat erfolgte. Diese Zerlegung kann aber erst erkannt werden, wenn die Lösung eintrocknet. Da scheiden sich zuerst Eisenvitriolkrystalle aus, und das Ferrisulfat wird zu einem anfangs gelben Brei, der allmählich unter Beibehaltung seiner ursprünglichen Farbe zu einer anscheinend amorphen Masse erhärtet. Nirgends zeigte sich nur die geringste Spur von Römerit.

Ganz ohne Mithülfe des Wassers kann jedoch, wie schon früher gezeigt wurde, die Römeritbildung nicht vor sich gehen. Der Wassergehalt des Eisenvitriols und des sauren Ferrisulfates würden zusammen vollständig hinreichen, um den Wasserbedarf des Römerits zu decken. Aber dieses in den Molekülen festgelegte Wasser vermag nicht jenen innigen Contact zwischen den Massentheilchen des Ferro- und Ferrisulfates herzustellen, der eintreten muss, wenn Römerit entstehen soll. Dies vermag nur der Feuchtigkeitsgehalt der Luft, der sich auf und in dem pulverigen Gemenge theilweise condensirt und so den Process einleitet. Später mag bei dem weiteren Verlaufe die hygroskopische Wirkung der sich bei der Römeritbildung abspaltenden Schwefelsäure eine Rolle spielen.

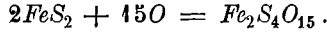
Die geringe Menge Wasser, welche sich auf diese Weise im Römeritpulver ansammelt, wirkt sicherlich lösend auf die Römeritsubstanz ein; aber diese Lösungen erreichen nie jenen Grad der Verdünnung, der nothwendig ist, um die oben angedeutete Zerlegung des Römerits im Gefolge zu haben. Sie fördern vielmehr die Krystallbildung. Dies bestätigt auch der Versuch. Wenn man nämlich Römeritpulver mit recht wenig Wasser zu einem steifen Brei anrührt und denselben dann austrocknen lässt, so treten die Anzeichen der Zersetzung ganz zurück. Es bildet sich ein fester Kuchen von derselben tief braunrothen Farbe, die den natürlichen Römerit auszeichnet, und der sich schon unter der Lupe als ein Aggregat prächtig ausgebildeter, aber leider so innig verwachsener Krystalle erweist, dass es unmöglich ist, nur einen Krystall daraus zu isoliren.

§ 23. Genetische Folgerungen aus dem Verhalten des Römerits beim Auflösen. Die Thatsache, dass sich der Römerit bei einer bestimmten Verdünnung seiner wässerigen Lösung in seine Componenten spaltet, ist von grosser genetischer Bedeutung. Dieselbe beweist nämlich, dass sich der natürliche Römerit nicht ebenso wie die meisten im Wasser löslichen Salze durch allmähliche Concentration aus verdünnten wässerigen Lösungen abgeschieden haben kann, sondern dass auch die Natur einen ähnlichen Vorgang, wie der ist, welcher die künstliche Darstellung des Römerits möglich machte, bei der Entstehung des Römerits befolgt haben dürfte.

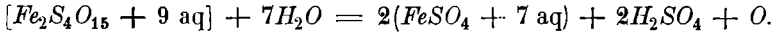
Allerdings steht dieser Annahme der Umstand hindernd entgegen, dass man bisher das saure Ferrisulfat in der Natur nicht beobachtet hat. Dies schliesst aber nicht aus, dass es in der Natur thatsächlich vorkommt, und ich glaube, dass es sich beim sorgsamem Untersuchen frischer Römeritstufen wird auffinden lassen.

Das saure Ferrisulfat dürfte in der Natur nämlich einen recht ephemeren Charakter an sich tragen. Die Ferrisulfate sind ja sammt und sonders dadurch ausgezeichnet, dass sie sehr leicht Sauerstoff abgeben und sich zu Ferrosulfat reduciren, ein Vorgang, der ja auch bei der galvanischen Gewinnung des Kupfers aus seinen Erzen technisch verwendet wird.

Trotz der verschiedensten Versuche, die Werthigkeit des Eisens in seinen Schwefelverbindungen festzustellen, scheint mir diese Frage doch noch immer nicht endgültig gelöst zu sein. Ich glaube, allerdings ohne vorläufig einen Beweis hierfür erbringen zu können, dass durch Oxydation des Eisendisulfids sich zuerst saures Ferrisulfat bildet nach der Gleichung:



Dieses saure Ferrisulfat fällt aber sofort unter Abspaltung freier Schwefelsäure der Reduction zu Ferrosulfat anheim, wenn noch unoxydirte Kiese zugegen sind:



Es wird in diesem Falle die Ferrisulfatstufe in ganz analoger Weise unterdrückt, wie bei der Umwandlung der Eisenkiese in Brauneisen bei Gegenwart carbonathaltender Wässer die Sulfatstufe überhaupt.

§ 24. Die chemische Zusammensetzung der natürlichen Römerite.

Es erübrigt nunmehr noch, die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen an natürlichen Römeritvorkommnissen mitzutheilen und dieselben mit der chemischen Constitution des künstlichen Römerits zu vergleichen. Diese quantitativen Untersuchungen habe ich in den Jahren 1890—1892 ausgeführt, also zu einer Zeit, da mir die Synthese des Römerits noch nicht gelungen war. Das spärliche Material, das mir zur Verfügung stand, beraubte mich der Möglichkeit, jetzt diese Untersuchungen, vor allem die Wasserbestimmung, in allen Fällen zu wiederholen. Nur für das Vorkommen vom Rammelsberge machte es mir die Freigebigkeit meines seither verstorbenen Lehrers Schrauf möglich, diese Bestimmungen nochmals durchzuführen.

Ich konnte drei verschiedene Vorkommnisse untersuchen, nämlich das Römeritvorkommen vom Rammelsberge und zwei dem Aussehen nach differente Vorkommen aus Südamerika.

a. Römerit aus Südamerika. Dieses Handstück hatte ich von der Mineralienhandlung Krantz ohne nähere Fundortsangabe erworben. Es glich ganz jenen Römeritstufen, die ich im Jahre 1889 bei Linck in Strassburg gesehen und welche nachher vielfach in den Handel gekommen waren. Daraus schliesse ich, dass es vom selben Fundorte, Tierra amarilla, stammt.

Die Analysenergebnisse des ausgesuchten Materials waren:

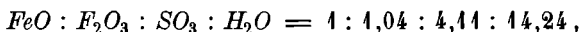
	a.	b.	c.	d.	Mittel:	Mol.-Quot.:
<i>FeO</i>	8,74	—	—	—	8,74	1209
<i>Fe₂O₃</i>	—	29,84 ¹⁾	29,77 ¹⁾	—	20,44	1257
<i>SO₃</i>	—	39,80	39,77	—	39,79	4974
<i>H₂O</i>	—	—	29,44 ²⁾	30,99 ³⁾	30,99	17217
Unlöslich	—	0,16	—	—	0,16	—
					99,76	

1) Totalsumme (*FeO* + *Fe₂O₃*).

2) Gewichtsverlust im Trockenschranke ohne Sauerstoffcorrection.

3) Bestimmt durch Glühen mit *PbO* incl. Sauerstoffcorrection.

Aus diesen Zahlen folgt das Molekularverhältniss von



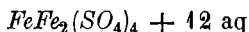
was auf die Formel $FeFe_2(SO_4)_4 + 14 \text{ aq}$ hinweist.

Die Gewichtsverluste, bei verschiedenen Temperaturen im Trockenschranke bestimmt, waren:

über H_2SO_4	—		
bei 60°	0,13 %	wird blaugrau	} 26,83 %, M.-V. 1,4905
70°	24,14		
100°	1,57		
130°	0,99		
150°	constant		
200°	0,15		
250°	0,84	wird oberflächlich gelb	
300°	1,62	- gelblichweiss	
	<u>29,44</u>		

Der Gewichtsverlust bis 130° verhält sich hier, wie beim künstlichen Römerit, zum Gesamtverluste wie 12 : 14. Wenn man an der oben angegebenen Zahl die Sauerstoffcorrection vornimmt, so erhält man für den Gesamtgewichtsverlust die Zahl 30,40, was mit dem durch Glühen mit Bleioxyd erhaltenen Werthe 30,99 so ziemlich übereinstimmt und beweist, dass alles Wasser bis 300° aus dem Römerit entweicht.

b. Der Römerit vom Rammelsberge. Dieses Vorkommen wurde zuerst von Tschermak untersucht und auf Grund seiner Analysen stellte er die Formel:



auf. Mehrfache Analysen von sorgfältigst ausgesuchtem Material, die ich theilweise noch in Wien, theilweise schon in Czernowitz durchgeführt hatte, führten aber stets zu derselben Formel, welche auch die Formel des künstlichen Römerits ist. Bezeichnend für das Vorkommen vom Rammelsberge ist der bedeutende Zinkgehalt, der darin seine Erklärung findet, dass am Rammelsberge neben den Eisen- und Kupferkiesen auch Zinkblende einbricht.

Die Mittelwerthe aus den gut übereinstimmenden Analysen sind:

SO_3	39,71	Mol.-Quot.	0,4965	
Fe_2O_3	19,77		0,1236	
FeO	5,80		0,0807	} 0,1246
ZnO	3,06		0,0377	
CoO	Spur		—	
MgO	0,25		0,0062	
H_2O	34,17 ¹⁾		0,7317	
Unlöslich	0,04		—	
	<u>99,80</u>			

1) Durch Glühen mit PbO bestimmt incl. Sauerstoffcorrectio..

(*Fe, Zn, Mg*)O, Fe_2O_3 , SO_3 , H_2O verhalten sich wie 1 : 1 : 4,01 : 14,00, also genau so wie beim künstlichen Römerit. Ebenso beträgt der Gewichtsverlust bis 130° fast genau 12 Moleküle, wie nachstehende Tabelle zeigt.

Gewichtsverlust über H_2SO_4	0,10 %	} 26,43 % = M.-Quot. 1,4683
bei 70°	23,10	
100°	2,10	
130°	1,23	
150°	constant	
200°	0,28	
250°	1,08	
300°	1,91	}
	29,80	

Da mir genügend Material zur Verfügung stand, konnte ich auch den Wasserverlust beim Erhitzen im Porzellanrohre bestimmen und konnte dieselben Differenzen wie beim künstlichen Römerit feststellen. Im Porzellanrohre gingen bei 130° 29,08 % H_2O weg, wobei ebenfalls das Pulver gelblichweiss wurde.

c. Römerit von Alcapa rossa. Dieses Vorkommen verdanke ich der Liebenswürdigkeit des vor Kurzem verstorbenen Hüttenchemikers Dr. A. Frenzel in Freiberg. Die den Handstücken beiliegende Etikette trug den Vermerk: Sierra de la Alcapa rossa zwischen Calama und Sierra Gorda. Der Fundort ist derselbe wie vom Römerit a.; denn nach Steinmann¹⁾ ist die Mine Alcaparossa, die der Eisenbahnstation Tierra amarilla gegenüberliegt, die Hauptfundstätte der schon seit 1831 der Gelehrtenwelt bekannten südamerikanischen Eisensulfate. Das Aussehen der beiden Handstücke war aber ein gänzlich verschiedenes. Hier war der Römerit innig verwachsen mit einem körnigen weissen Mineral, welches im Wasser viel schwerer löslich war, als der Römerit, und das sich bei näherer Untersuchung als $FeSO_4 + aq$ ²⁾ erwies. Die Verwachsung war eine so innige, dass es unmöglich war, beide Mineralien mechanisch zu sondern. Selbst die anscheinend reinen Stücke hinterliessen beim Auflösen dieses schwerlösliche Ferrosulfat als ein weisses Pulver.

Die Analysenergebnisse waren folgende:

	a.	b.	c.	d.	e.	Mittel:	Mol.-Quot.:
Unlöslich	0,78	0,57	—	—	—	0,67	—
Gewichtsverl. 25,83 ³⁾	—	—	—	—	28,14 ⁴⁾	28,14	1,5633
<i>FeO</i>	—	—	13,79	13,64	—	13,71	0,1904
Fe_2O_3	31,97	31,79	—	—	—	16,65	0,1040
SO_2	39,11 ⁴⁾	41,34	—	—	—	41,34	0,5167
						400,61	

1) Diese Zeitschr. 15, 4.

2) Dieses Vorkommen beschreibt Frenzel (Tsch. M. M. 11, 224; diese Zeitschr. 21, 183). Nur giebt er dort an, dass Eisenvitriol mit Römerit zusammen vorkomme.

3) Gewichtsverlust bis 280° C. ohne Sauerstoffcorrection.

4) Gewichtsverlust beim Glühen mit PbO incl. Sauerstoffcorrection.

Da auch dem reinsten Material noch immer das Ferrosulfat $FeSO_4 + aq$ beigemischt war, so kann man das Plus von FeO , welches die Analyse ergibt, auf Rechnung dieser Verunreinigung setzen. Berechnet man nun die Menge dieses Salzes — sie beträgt 44,78 % — und bringt diese Menge dann vom Gesamtergebnisse der Analyse in Abzug, so verbleibt für den Römerit:

FeO	7,49	Mol.-Quot.	0,1040
Fe_2O_3	46,65		0,1040
SO_3	34,43		0,4303
H_2O	26,59		1,4769
	85,16		

was zu einem Verhältnisse von $FeO : Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O = 1 : 1 : 4,13 : 14,2$, also ebenfalls zur Formel $FeFe_2(SO_4) + 44 aq$

führt. Bemerkenswerth ist die Beobachtung, dass die bei 280° C. getrocknete Substanz einen geringeren Schwefelsäuregehalt aufweist, als die ungetrocknete Substanz. Wie ich mich nachträglich überzeugen konnte, giebt der Römerit beim Erhitzen über 200° etwas Schwefelsäure ab, daher diese Differenz.

Die Bestimmung des Gewichtsverlustes bei verschiedenen Temperaturen im Trockenkasten ist mit Rücksicht darauf, dass Ferrosulfat beigemischt war und Schwefelsäure theilweise entweicht, etwas unsicher. Ich theile aber trotzdem die Zahlen mit.

Gewichtsverlust bei 70°	=	1,82 %
95		12,88
110		5,89
120		3,04
180		0,52
280		1,68

Auch hier entweichen bis 120° nahezu 12 Moleküle. Doch darf man eine vollkommene Uebereinstimmung nicht erwarten, weil es ja nicht absolut sicher steht, ob thatsächlich das Ferrosulfat nur in seiner wasserärmsten Form enthalten war.

J. B. Makintosh hat in seiner Arbeit »Notes on some nativ iron sulfates from Chile«¹⁾ eine Analyse des südamerikanischen Römerits veröffentlicht, die ich hier mittheile.

SO_3	40,19	Mol.-Quot.	0,5024
Fe_2O_3	49,40		0,1212
FeO	9,52		0,1312
NaO	0,14		0,0023
H_2O	[30,85]		0,7139

1) Amer. Journ. Sc. 1889 (3), 38, 242—245. Diese Zeitschr. 18, 670.

Diese Analyse zeigt einen ähnlichen Ueberschuss des Eisenoxyduls über das Eisenoxyd, wie die von mir ausgeführte Analyse, so dass, zumal Makintosh unter den von ihm untersuchten Sulfaten gleichfalls die Verbindung $FeSO_4 + aq$ beobachtete, die Vermuthung nahe liegt, dass der Ueberschuss an Eisenoxydul auch in diesem Falle von einer geringen Beimengung dieses Salzes herrührt. Theilt man nun die chemischen Bestandtheile zuerst auf Ferronatrium und Ferrosulfat auf, so hat der Römeritrest, wie nachstehende Tabelle zeigt, genau dieselbe Zusammensetzung, wie sie meine Analysen des künstlichen und der natürlichen Römerite ergaben.

	Mol.-Quot.:	Ferronatrium:	Ferrosulfat:	Römerit:
SO_3	0,5024	0,0048	0,0118	0,4855
Fe_2O_3	0,1212	0,0008	—	0,1204
FeO	0,1322	—	0,0118	0,1204
NaO	0,0023	0,0023	—	—
H_2O	1,7139	0,0048	0,0118	1,6973

Das Molekularverhältniss von $FeO : Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O$ ist nämlich für den Römeritrest gleich $1 : 1 : 4,03 : 14,09$.

Es dürften nun genug Belege erbracht worden sein, um es als absolut sicher erscheinen zu lassen, dass der Wassergehalt des Römerits weder durch die Linck'sche Formel $[FeFe_2(SO_4)_4 + 15 aq]$, noch durch die Tschermak'sche Formel $[FeFe_2(SO_4)_4 + 12 aq]$ richtig ausgedrückt wird, sondern dass derselbe 14 Moleküle beträgt, von denen 12 Moleküle als Krystall-, die restlichen zwei als Constitutionswasser von ungleichartiger Bindung aufzufassen sind.

6. Der künstliche Zinkrömerit.

§ 25. Die Synthese des Zinkrömerits. Nachdem die Methode der Römeritsynthese aufgefunden war, war es nun ein Leichtes, auch andere Römerite als den gewöhnlichen Ferrorömerit zu erzeugen. Das Hauptinteresse wandte sich naturgemäss zuerst dem Zinkrömerit zu, der ja am Rammelsberge mit Eisenrömerit isomorph gemischt vorkommt.

Derselbe wurde auf folgende Weise hergestellt. In einen Trichter, dessen Röhre mit Glaswolle locker verstopft war, wurde ein trockenes Gemenge von Zinkvitriol und saurem Ferrisulfat gebracht. Der Trichter wurde in ein Becherglas gesteckt, damit sich in demselben etwa abtropfende Flüssigkeit ansammeln könne und das Ganze dann mit noch einem zweiten mit Wasser gefüllten Glase unter eine Glasglocke gestellt. Nach wenigen Tagen begannen die ersten Anzeichen der beginnenden Reaction sichtbar zu werden. Das ursprünglich weisse Gemenge wurde oberflächlich gelb und diese Farbe drang immer tiefer in die Masse ein, bis das ganze Pulver gleichmässig

gelb geworden war. Zugleich nahm das Wasser im zweiten Bechergläse stetig ab. Nachdem einige Tropfen Lösung vom Filter in das untergestellte Gefäss gefallen waren, wurde das Ganze unter der Glasglocke hervorgehoben und gut gedeckelt dem Einflusse der Atmosphäre überlassen. Die abgetropfte Flüssigkeit trocknete zu einem gelben Brei ein, in dem man deutlich spiessige Krystalle des Zinksulfates wahrnehmen konnte. Der gelbe Inhalt des Trichters wurde nach und nach hart und trocken und nahm schliesslich zum grössten Theile eine blassrothbraune Farbe an. Daneben hatten sich aber auch gelbe Partien erhalten. Beide waren aber so innig verwachsen, dass man dieselben von einander nicht vollkommen trennen konnte.

Die chemische Analyse führte zu folgendem Ergebnisse:

<i>FeO</i>	3,29	Mol.-Quot.	0,0457	} 0,1367
<i>ZnO</i>	6,60		0,0810	
<i>Fe₂O₃</i>	19,59		0,1224	
<i>SO₃</i>	39,41		0,4926	
<i>H₂O</i>	31,38		1,7433	
	<hr/>		<hr/>	
	100,27			

Das Molekularverhältniss von $(ZnO + FeO) : Fe_2O_3 : SO_3 : H_2O = 1,04 : 4,02 : 14,25$, was ebenfalls zur Formel $(Zn, Fe)Fe_2(SO_4)_4 + 14 aq$ führt. Der Gewichtsverlust, bis 130° im Trockenkasten bestimmt, betrug $27,13\%$, also ungefähr 12 Moleküle H_2O . Dabei ist zu bemerken, dass die zur Analyse verwendete Substanz doch noch nicht absolut lufttrocken gewesen zu sein scheint, weil dieselbe schon über Schwefelsäure einen Gewichtsverlust von $1,28\%$ erlitt.

Unerklärlich ist bei dem Umstande, dass eisenoxydulfreie Substanzen angewendet wurden, das Auftreten des Eisenoxyduls in diesem Präparate. Es muss einem späteren Reductionsprocesse seine Entstehung verdanken, dessen Veranlassung allerdings nicht klar vor Augen liegt. Dass es aber so sein dürfte, beweist meiner Meinung nach die Thatsache, dass die Röthung des künstlichen Zinkrömerits nicht sofort, sondern erst nach mehreren Monaten eintrat. Die rothbraune Farbe scheint daher ein ganz besonderes Merkmal für den Ferrorömerit zu sein, indess der reine Zinkrömerit eine gelbe Farbe besitzen dürfte. Versuche, die noch im Gange sind, werden voraussichtlich darüber Aufklärung geben.

7. Ferropallidit.

§ 26. Die chemische Constitution des Ferropalladits. Diesen Namen möchte ich auf Vorschlag meines verstorbenen Lehrers, Professor A. Schrauf, dem wasserärmsten Ferrosulfat geben, welches mit Römerit zusammen in Chile beobachtet wurde. Auf dieses Mineral macht schon

J. Makintosh¹⁾ aufmerksam, ohne aber dessen mineralogische Selbständigkeit zu betonen. Frenzel²⁾ scheint es für Eisenvitriol gehalten zu haben. Doch von diesem Minerale unterscheidet es sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser und seine fast reinweisse Farbe. Auf Grund des erst erwähnten Verhaltens versuchte ich auch das Mineral vom mitvorkommenden Römerit zu trennen, indem ich das grübliche Pulver nur kurze Zeit mit Wasser behandelte, den ungelösten Rest auf dem Filter sammelte und rasch zwischen Filterpapier trocknete. Dabei beobachtete ich, dass das Pulver dieses Minerals, wie das des analog zusammengesetzten Kieserits, bei längerer Berührung mit dem Wasser zuerst zu einer festen Masse zusammenbuk (Kieseritstein) und sich nicht unmerklich erwärmte.

Das auf diese Weise erhaltene Pulver hatte folgende Zusammensetzung:

	a.	b.	c.	d.	Mittel:	Mol.-Quot.:
<i>FeO</i>	—	40,93	40,95	—	40,94	0,5686
<i>Fe₂O₃</i>	46,44	—	—	—	0,92	0,0057
<i>SO₃</i>	46,66	—	—	—	46,66	0,5825
<i>H₂O</i>	—	—	—	5,78 ³⁾	10,33	0,5739
Unlös.	0,87	—	—	—	0,87	—
					99,72	

Der geringe Ferridgehalt, den die Analyse aufweist und der die stöchiometrische Deutung der Analysenergebnisse etwas erschwert, ist aller Wahrscheinlichkeit nach einer partiellen Oxydation des Ferrosalzes beim Trennungs- bzw. Trocknungsprocesse zuzuschreiben. Denn wenn man diesen *Fe₂O₃*-Gehalt als *FeO* berechnet und am Glühverluste dann die entsprechende Sauerstoffcorrection vornimmt, so erhält man ein Verhältniss von

$$FeO : SO_3 : H_2O = 1,010 : 1,015 : 1,$$

was zur Formel $FeSO_4 + aq$ führt.

Für diese Formel spricht auch der Umstand, dass die Substanz beim allmählichen Trocknen bis 175° fast gar keinen Gewichtsverlust erleidet und erst bei 230° Wasser in grösseren Mengen abgiebt.

Die Gewichtsverluste betragen:

bei 60°	0,10 %	
- 115	0,10	
- 175	0,20	wird gelblichweiss
- 230	5,76	

Unter dem Mikroskope besteht der Ferropallidit aus klaren doppeltbrechenden Körnern, an denen aber eine krystallographische Begrenzung nicht zu erkennen ist. Durch diese körnige Structur unterscheidet sich der

1) l. c.

2) l. c.

3) Glühverlust beim Glühen mit *PbO* ohne Sauerstoffcorrection.

Ferropallidit von dem Producte der Eisenvitriolverstäubung, welches ebenfalls aus doppeltbrechenden Partien besteht, die aber vornehmlich die Gestalt splittiger Bruchstücke besitzen.

Ob der Ferropallidit als solcher entstanden ist, oder ob er sich in Folge Verstäubung bezw. Entwässerung im Eisenvitriol gebildet hat, ist kaum zu entscheiden. Eines kann nur festgestellt werden, dass, wenn der Ferropallidit wirklich durch Verstäuben aus dem Eisenvitriol hervorgegangen ist, diese Umwandlung lange vor der Römeritbildung stattgefunden haben muss, weil ja dieser den Ferropallidit umschliesst. Auch wäre die Möglichkeit zu erwägen, ob die Entwässerung des Eisenvitriols nicht durch die bei der Römeritbildung freiwerdende Schwefelsäure eingeleitet wurde. Dass concentrirte Schwefelsäure entwässernd auf Eisenvitriol einwirkt, beweist nachstehender Versuch.

Käuflicher Eisenvitriol wurde mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und so lange mit derselben in Berührung gelassen, bis sich derselbe ohne Mühe zu einem feinen Pulver zerdrücken liess. Hierauf wurde das Ferrosulfat durch Filtration über einen Trichter, dessen Röhre mit Glaswolle verstopft war, und durch Waschen mit absolutem Alkohol von der Schwefelsäure getrennt. Der Rückstand hatte folgende Zusammensetzung:

FeO	38,70	Mol.-Quot.	0,5375
Fe_2O_3	1,60		0,0400
SO_3	46,62		0,5828
H_2O	13,08		0,7267

Die Möglichkeit der Entwässerung ist also sichergestellt. Ob aber eine solche Entwässerung als Begleiterscheinung der Römeritbildung auftreten kann, gelang mir bisher nicht auf experimentellem Wege zu beweisen.

Czernowitz, am Christabend 1902.