

Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Ferrisulfate. IX

von

Rudolf Scharizer

Mit 21 Figuren im Text

Sonderabdruck aus: »Zeitschrift für Krystallographie usw.« LIV Band, 2. Heft .



Leipzig und Berlin

Wilhelm Engelmann

1914

X. Beiträge zur Kenntniss der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Ferrisulfate IX.

Von

Rudolf Scharizer in Graz.

(Mit 24 Textfiguren.)

Inhalt.

17. Der Voltait von Schmölnitz.		Seite
§ 69.	Das Vorkommen	127
§ 70.	Der Szomolnokit von Schmölnitz	128
§ 71.	Die chemische Konstitution des Voltaites von Schmölnitz	129
§ 72.	Der Wassergehalt des Voltaites.	130
§ 73.	Das Verhalten einer wässrigen Voltaitlösung beim Eintrocknen.	132
§ 74.	Das Verhalten einer mit Schwefelsäure versetzten Voltaitlösung beim Eintrocknen.	132
§ 75.	Die künstlichen Voltaitkrystalle.	134
§ 76.	Die optischen Eigenschaften der künstlichen Voltaitkrystalle	137
§ 77.	Die Auflösungserscheinungen	144
§ 78.	Vergleich der Analyse des Schmölnitzer Voltaites mit anderen Voltaitanalysen	143

17. Der Voltait von Schmölnitz.

§ 69. Das Vorkommen. Das Mineral Voltait wurde zuerst im Jahre 1792 von Breislack¹⁾ in den Solfataren von Puzzuoli beobachtet, aber erst 1844 von Scacchi²⁾ benannt. Von diesem Vorkommen liegt keine Analyse vor und Scacchi schloß nur aus der alauähnlichen Gestalt der Krystalle, daß die Zusammensetzung wahrscheinlich $FeFe_2[SO_4]_4 + 24 aq.$ sein dürfte.

1) Essai de minéralogique sur la Solfatara de Puzzole. Napoli 1792.

2) Zeitschr. d. d. g. Ges. 1852, 4, 163.

Der Voltait ist überhaupt nur zweimal analysiert worden. Tschermak¹⁾ untersuchte den Voltait von Kremnitz und J. Blaas²⁾ den von Madeni Zagh in Persien. Beide Analysen stimmen nicht gut überein und deshalb ist es auch noch nicht gelungen, die chemische Konstitution des Voltaites in befriedigender Weise zu deuten.

In der Sammlung des mineralogisch-petrographischen Institutes der Universität Graz befindet sich ein Voltaithandstück von Schmölnitz in Oberungarn, über welches Vorkommen ganz kurz Krenner³⁾ berichtet. Das fragliche Handstück besteht fast ganz aus schwarzem krystallinischen Voltait. Nur an einer Stelle waren demselben kleine lichtbraune Körner in größerer Zahl eingelagert.

§ 70. **Der Szomolnokit von Schmölnitz.** Das lichtbraune Mineral ließ ebensowenig wie der Voltait eine kristallographische Umgrenzung erkennen. Unter dem Mikroskop war es glashell und stark doppelbrechend. Das spezifische Gewicht wurde durch Schwimmenlassen im Methylenjodid bei 20° C mit 3,083 bestimmt. Dieses hohe spezifische Gewicht, das dem des Jarosits nahesteht, veranlaßte mich, da für eine normale Gewichtsanalyse ohne das ganze Handstück zu opfern nicht genug Material zu gewinnen war, den Vorstand des Laboratoriums für allgemeine Chemie an der Grazer technischen Hochschule, Herrn Professor Dr. Fr. Emich, zu bitten, von diesem Mineral eine Mikroanalyse ausführen zu lassen. Professor Emich kam bereitwilligst meinem Wunsche nach und betraute mit der Ausführung der Analyse seinen Assistenten Herrn Dr. J. Donau. Beiden Herren sei für ihr lebenswürdiges Entgegenkommen und für ihre Mühewaltung hiermit der beste Dank gesagt.

Da diese Analyse die erste mikrochemische Mineralanalyse sein dürfte, so teile ich im Nachfolgenden die Werte mit, die Dr. J. Donau auf der Mikrowage direkt abgelesen hat. 40 Teilstriche der Mikrowage entsprachen ungefähr einem Milligramm.

Angew. Substanz	Fe_2O_3	Fe_2	$Fe_2\%$	$BaSO_4$	SO_4	$SO_4\%$
92,95 Teilstriche	42,30 T.	29,59 T.	34,8	123,25 T.	50,75 T.	54,6
87,50 >	40,05 >	28,00 >	32,0	116,57 >	47,95 >	54,8
109,90 >	50,80 >	35,52 >	32,3	146,23 >	60,17 >	54,7
122,35 >	56,16 >	39,27 >	32,4	163,67 >	67,30 >	55,0
Mittel	—	—	32,05	—	—	54,8

1) Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1867, **56**, 1. Abt., 831.

2) Sitzungsber. d. Wiener Akad. 1883, **87**, 1. Abt., 151. Diese Zeitschr., **10**, 409.

3) Földt. Közl. 1887, **17**, 556.

Die titrimetrische Bestimmung des Eisenoxyduls lieferte folgende Werte:

Angew. Substanz	cm ³ $\frac{1}{100}$ $KMnO_4$	Fe-Gehalt	%
0,009236 g	4,46	0,00247 g	26,7
0,006300 >	3,03	0,00169 >	26,8
0,011050 >	5,34	0,00297 >	26,9
Mittel	—	—	26,8

Nach diesen Analysendaten stellt sich die prozentuale Zusammensetzung des lichtbraunen Mineralen, wie folgt, dar:

FeO	= 34,46%	Mol.-Quot. = 0,479
Fe_2O_3	= 7,43	0,046
SO_3	= 45,66	0,571
H_2O	= 12,45	0,692
100,00		

Das Verhältnis $Fe : SO_4 = 1 : 1$. Dies weist auf den Szomolnokit Krenner's hin, dessen Farbe von diesem Autor ebenfalls als gelblich oder bräunlich angegeben wird. Da mir aber eine Analyse des Original-Szomolnokites nicht bekannt ist, so kann die Frage, ob im vorliegenden Falle der Eisenoxyd-gehalt primär oder sekundär ist, nicht beantwortet werden. Der Ferropallidit von Chile¹⁾, der mit dem Szomolnokit ident ist, enthält nur 0,92% Fe_2O_3 und ist von grünlichweißer Farbe. Es ist deshalb wahrscheinlicher, daß der Eisenoxyd-gehalt des Szomolnokites von Schmölnitz erst einer nachträglichen Oxydation seine Entstehung verdankt und daß auch die gelbliche oder bräunliche Farbe sekundär ist.

§ 71. Die chemische Zusammensetzung des Voltaites von Schmölnitz. Das spezifische Gewicht des Voltaites beträgt 2,695 bei 20° C. Es wurde ebenfalls durch Schwimmenlassen in Methylenjodid bestimmt. Das Voltaitpulver ist blauschwarz. Unter dem Mikroskop erkennt man, daß es aus bläulich- bis grünlichschwarzen Splintern besteht, von denen die meisten das Gesichtsfeld der gekreuzten Nicol nicht aufhellen, aber auch im konvergenten Licht kein Axenbild geben. Die doppeltbrechenden Splitter haben eine bläulichgraue Polarisationsfarbe und zeigen keinen Pleochroismus. Hervorzuheben wäre noch der Umstand, daß an manchen Splintern isotrope und anisotrope Partien in scharfer Grenze aneinanderstießen.

1) Scharizer, Diese Zeitschr. (1903), 37, 547.

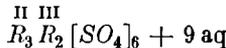
Das Ergebnis der chemischen Analyse ist folgendes:

SO_3	= 46,78 %	Mol.-Quot. = 0,585	
Fe_2O_3	= 13,47	0,084	} 0,099
Al_2O_3	= 1,58	0,045	
FeO	= 14,07	0,195	
ZnO	= 1,69	0,021	} 0,236
CuO	= 0,55	0,007	
MgO	= 0,48	0,042	} 0,294
NiO	= 0,08	0,004	
K_2O	= 4,73	0,050	
Na_2O	= 0,50	0,008	} 0,058
H_2O	= 15,70	0,872	
99,73			

Zu einer recht einfachen Formel kommt man, wenn man R_2O und RO zusammenzieht. Dann ist das Molekularverhältnis von

$$[R_2O + RO] : R_2O_3 : SO_3 : H_2O = 3 : 4 : 6 : 9,$$

was zur Formel



führt.

Durch diese Formel tritt der Voltait von Schmölnitz in eine gewisse stöchiometrische Beziehung zum Ferrinatrit, dessen Formel



geschrieben werden kann.

Hier wären die sechs Valenzen des Ferridoppelmoleküles durch das einwertige Radikal $[NaSO_4 -]$ dort zum kleineren Teil durch das Radikal $[KSO_4 -]$ zum größeren Teil durch das Radikal $Fe \begin{matrix} \diagup SO_4 - \\ \diagdown SO_4 - \end{matrix}$ abgesättigt.

Eine weitere Analogie besteht darin, daß sich beide Mineralien nur aus Lösungen abscheiden, die viel überschüssige Schwefelsäure enthalten¹⁾.

§ 72. Der Wassergehalt des Voltaites. Der Voltait unterscheidet sich von allen von mir untersuchten Ferrisulfaten dadurch, daß er sein Wasser erst bei 200° abzugeben beginnt. Auf diese Tatsache hat schon Tschermak aufmerksam gemacht.

Nach meinen Versuchen beträgt der Gewichtsverlust

bis	170°	190°	200°	220°	240°	270°	280°	300°	350°	440°
1. Versuch	0,07 %	0,34 %	5,84 %	6,24 %	7,50 %	11,59 %	—	—	—	—
2. Versuch	—	—	—	—	—	—	12,04 %	12,53 %	12,80 %	15,09 %

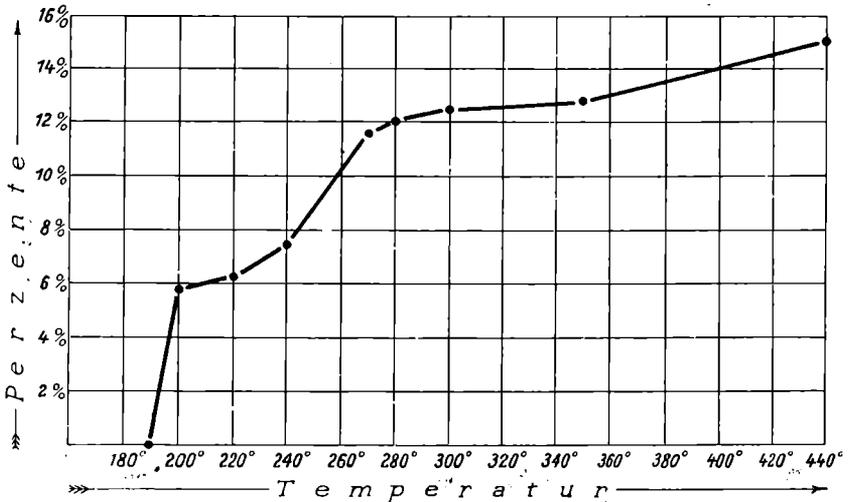
¹⁾ Scharizer, Diese Zeitschr. (1906), 41, 249. J. Blaas l. c.

Beim Glühen mit Bleioxyd ergab

die erste Wägung einen Gewichtsverlust von 15,20% in toto
 die zweite » » » » nur 14,17 » » .

Dann trat Gewichtskonstanz ein. Diese Abnahme des Glühverlustes bei der zweiten Wägung ist darauf zurückzuführen, daß jetzt erst die Oxydation des Eisenoxydul einsetzte. Der Gesamtwassergehalt würde demnach unter Berücksichtigung der Oxydation des Eisenoxyduls 15,72% betragen. Wenn man diese Zahl mit dem Gewichtsverlust bei 440° vergleicht, so gewinnt es den Anschein, als ob auch beim allmählichen Erhitzen die Oxydation des Eisenoxyduls erst bei sehr hohen Temperaturen einsetzen würde.

Fig. 4.



Ein Verfärben des Voltaitpulvers vom Blaugrau ins Gelbbraun tritt aber schon bei 200° ein. Obwohl das Verhalten des Römerits¹⁾ beim Erwärmen deutlich zeigt, daß das Verfärben des erwärmten Pulvers eines Ferroferrisulfates nicht von einer Oxydation des Ferroanteiles begleitet sein muß, sondern lediglich die Folge des Wasserverlustes sein kann, so habe ich doch auch hier versucht, den Gang der Oxydation des Ferroanteiles beim Erwärmen zu bestimmen. Die Versuche scheiterten aber an dem Umstande, daß das auf 200° erhitze Voltaitpulver in wässriger Schwefelsäure nahezu unlöslich ist.

Die Temperatur-Wasserverlustkurve (Fig. 4) zeigt, abgesehen vom Anfangsknickpunkt bei 200°, noch einen zweiten deutlichen Knick bei 270°.

1) Scharizer, Diese Zeitschr. (1902), 35, 537.

Würde bis dahin keine merkliche Oxydation des Eisenoxyduls stattgefunden haben, so wären bis 270° ungefähr 7 Moleküle Wasser aus der Verbindung ausgetreten.

§ 73. **Das Verhalten einer wässerigen Voltaitlösung beim Eintrocknen.** J. Blaas erwähnt in seiner schon mehrmals angeführten Arbeit 1), daß eine wässerige Lösung von Voltait beim Verdunsten nicht wieder Voltait ausscheidet, sondern daß sich ein faseriges Aggregat von weißen doppeltbrechenden Nadeln und gelbem Metavoltin in sechsseitigen Tafeln bilden. Erst wenn man einen Tropfen Schwefelsäure hinzusetze, entsteht auch Voltait.

Meine Versuche mit dem Voltait von Schmölnitz gaben Resultate, die von denen, die Blaas mitteilt, in mancher Beziehung abweichen. Aus der wässerigen Lösung krystallisierte in großen Mengen Eisenvitriol aus, der meist skelettartige Wachstumsformen zeigte. Daneben fanden sich auch gelber Metavoltin und stellenweise war das Ganze mit einer braunen Haut überdeckt, die ein Ferrisulfat sein dürfte, von dem ja bekannt ist, daß es sehr gern zu amorphen Massen eintrocknet.

Da sich der Voltait von Madeni Zagh, den Blaas für seine Versuche verwendete, vom Voltait von Schmölnitz unter anderem durch seinen hohen Magnesiumgehalt unterscheidet, so dürften jene feinen, weißen doppeltbrechenden Nadeln, deren mineralogische Natur Blaas offenläßt, Bittersalz gewesen sein, das sich bei seinen Versuchen statt des Eisenvitriols bilden mußte.

Beim Wiederbefeuchten des Krystallisationsproduktes mit wenig Wasser löste sich alles bis auf den gelben Metavoltin. Zugleich wurden aber auch kleine farblose Alaunoktaëder sichtbar.

Wenn man nun diesen Zerfall auf Grund der beobachteten Molekularquotienten zahlenmäßig darstellen wollte, so würde man finden, daß aus der Lösung des Voltaites auskrystallisieren: 15 Moleküle Kalialaun, 22 Moleküle Metavoltin $\{K_4Fe_2[SO_4]_4 + 6 aq\}$, 236 Moleküle Eisenvitriol und 62 Moleküle eines Ferrisulfates, das in seiner Zusammensetzung der Formel $Fe_2S_3O_{12} + x aq$ sehr nahesteht.

§ 74. **Das Verhalten einer mit Schwefelsäure versetzten Voltaitlösung beim Eintrocknen.** Aus einer derartigen Lösung scheiden sich nach J. Blaas halbkugelige, zuweilen von Krystallflächen begrenzte Gebilde mit radiärem Bau ab. Ich habe diese halbkugeligen oder scheibenförmigen Krystallanfänge gleichfalls beobachtet. Dieselben wandelten sich aber immer gegen das Ende des Krystallisationsaktes in mehr oder minder schöne Kryställchen um. Zu gleicher Zeit erschienen auch winzige Krystalle,

1) l. c. 154.

die sich aber nicht aus solchen Krystallanfängen entwickelt haben. Vielleicht war es die geringere Konzentration der freien Schwefelsäure am Beginn der Krystallisation, die die Bildung der Sphärokrystalle begünstigte.

Aus derselben Lösung, in welcher sich die Voltaikrystalle bildeten, schieden sich neben oder nach dem Voltait noch drei andere farblose Salze ab.

1. Das eine Salz bildete winzige farblose Nadelchen, bei denen die kleinere optische Elastizitätsaxe parallel der Längserstreckung der Nadelchen verläuft. Die Nadeln sind gewöhnlich anscheinend gesetzmäßig zu sechsstrahligen Gruppen vereinigt, bei denen ein Strahl immer an Länge die beiden anderen etwas übertrifft. Die Seitenstrahlen bilden mit dem Hauptstrahl Winkel von 54° im Mittel. Dieses Salz dürfte nach dem Habitus der Krystalle und deren optischen Verhalten¹⁾ zu schließen, dem Halotrichit nahestehen, von dem Klauer²⁾ behauptet, daß er sich nur bilde, wenn die Mutterlauge überschüssige Schwefelsäure enthält.

2. Neben diesem Salz, sehr oft aber auch ohne dasselbe, traten auch sechsseitige Blättchen mit einem Prismenwinkel von 58° auf. Diesen Winkel halbierte die größere optische Elastizitätsaxe. Der Durchmesser dieser Blättchen war immer kleiner als die Länge der Nadeln des vorhin beschriebenen Salzes. Stets sind zahlreiche Blättchen zu eisenrosenartigen Aggregaten vereinigt. Die krystallographischen und optischen Eigenschaften stimmen mit denen des Rhomboklas überein. Wenn man das Salzgemenge mit Alkohol behandelt und die Lösung dann verdunsten läßt, scheidet sich nur dieses Salz aus, was wieder zugunsten der Bestimmung als Rhomboklas spricht.

3. Aus den mit Schwefelsäure versetzten Auflösungen des Voltaites von Schmölnitz schied sich nie das Salz Nr. 1 aus. Nach den Voltaitsphärolithen erschien der Rhomboklas und ganz zuletzt, wenn der Schwefelsäuregehalt der Mutterlauge nicht allzugroß war, erschien noch ein drittes farbloses Salz, das zumeist garbenförmige Aggregate winziger doppeltbrechender Krystalle bildete. Solche garbenförmige Aggregate vereinigen sich wieder zu Komplexen höherer Ordnung anscheinend nach zwei verschiedenen Gesetzen. Manchmal schließen nämlich zwei solcher Garben einen Winkel von 94° , manchmal aber auch einen solchen von nur 50° ungefähr ein. Die scheinbar einfachen Krystalle selbst sind aber schon Zwillinge mit Durchkreuzung der Individuen (Fig. 2). Die Schwingungsrichtung, welche der größeren optischen Elastizität entspricht,

Fig. 2.



1) J. Uhlig, N. J. f. M. Zentralbl. 1912, 729; Arzruni, Diese Zeitschr. (1882), 6, 93; Linck, Diese Zeitschr. (1889), 15, 26; Césaro, Diese Zeitschr. (1899), 31, 92.

2) Liebigs Ann. f. Pharm. (1835), 14, 264.

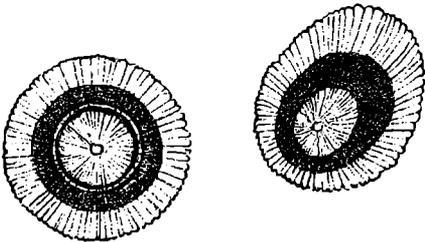
bildet mit der Zwillingskante einen Winkel von beiläufig 24° . Bei der Winzigkeit der Objekte — dieselben waren bei einer Vergrößerung von 280 nur 7 Teilstriche eines Mikrometers ($\frac{1}{10}$ mm) lang und $4\frac{1}{2}$ solche Teilstriche breit — sind diese Winkelangaben nur annähernd. Welcher Substanz diese Kryställchen angehören, konnte ich nicht feststellen.

§ 75. Die künstlichen Voltaitkrystalle. Um Voltaitkrystalle herzustellen, braucht man nicht die von Abich¹⁾ angegebene Methode anzuwenden. Man erhält auch manchmal eine allerdings recht geringe Ausbeute an Voltaitkrystallen, wenn man die schwefelsaure Lösung der Bestandteile bei Zimmertemperatur verdunsten läßt. Am besten gelingt dies mit einer wässerigen Voltaitlösung selbst, die man zuerst eintrocknen läßt, dann mit einem Tropfen Schwefelsäure befeuchtet, zu der man dann soviel Wasser gibt, daß sich alles gerade löst. Dort wo die Schwefelsäure mit dem Salzgemisch »Metavoltin-Eisenvitriol-Ferrisulfat« zusammentrifft, tritt sofort die schwarzgrüne Farbe des Voltaites auf, ohne daß man die Voltaitbildung selbst mikroskopisch nachweisen könnte. Beim neuerlichen Eintrocknen der Lösung ist der Metavoltin und Eisenvitriol gänzlich verschwunden und an ihrer Stelle erscheinen die früher beschriebenen weißen Salze und der Voltait.

Am besten kann man die Wachstumsvorgänge unter dem Mikroskop studieren, wenn man die Lösung auf flachen Uherschalen oder auf einem Objektträger verdunsten läßt.

Wie schon J. Blaas angegeben hat, entstehen zuerst scheiben- oder halbkugelförmige Bildungen, erstere vornehmlich am Rande, letztere in den mittleren Partien, wo die Mutterlauge eine größere Dicke hat. Beide Bildungen besitzen strahligen Bau und an den Scheibchen kann man auch deutlich Schichtenbau wahrnehmen.

Fig. 3.



Als Ansatzpunkt der manchmal auch etwas gekrümmten Fasern erscheint bei den Scheibchen in der Regel ein kleines Bläschen, das bald zentrisch, bald exzentrisch liegt (Fig. 3). Die innerste Zone ist farblos oder gelblichweiß, dann folgen mehrere schmale oder als Ersatz für diese eine breitere grüne Zone und die

äußersten Partien sind wieder farblos oder gelblichweiß. Bei den halbkugelförmigen Sphärolithen läßt höchstens eine Nuancierung der grünen Farbe auf vorhandenen Schalenbau schließen.

1) l. c.

Aus diesen Sphärolithen entwickeln sich im Verlaufe des weiteren Wachstums Krystalle, indem zuerst auf der Kugeloberfläche isolierte Facetten erscheinen, die nach und nach an Größe zunehmen, bis sie sich endlich in geraden Kanten berühren. Zuerst treten immer die den Würfelflächen entsprechenden Facetten auf, dann jene, die dem Dodekaëder entsprechen. Diese Reihenfolge in der Entstehung der Facetten erlaubt auch einen Schluß auf die relativen Werte der Wachstumsgeschwindigkeit in den verschiedenen Richtungen. Das langsamste radiale Wachstum findet in der Richtung der quartärnären Axe statt.

An den Krystallen, die sich manchmal ohne das Anfangsstadium der Sphärokrystalle zu durchlaufen bilden können, habe ich verschiedene Krystalltracht beobachtet.

1. Hexaëder mit Ecken, die durch das Oktaëder abgestumpft waren.
2. Oktaëder mit durch das Hexaëder abgestumpften Ecken.
3. Kombinationen von Würfel, Oktaëder und Dodekaëder, an denen bald diese, bald jene Form vorherrschte. Auch ein Deltoidikositetraëder kam oft hinzu.

Von diesen Formen war das Hexaëder immer ebenflächig, die anderen Flächen dagegen sehr oft gekrümmt, sodaß die Kanten zwischen dem Oktaëder und Dodekaëder ganz verschwanden.

Nach Goldschmidt haben sich Krystalle mit krummen Flächen und gerundeten Kanten nicht im Wachstum, sondern im Auflösungsstadium befunden. Da meine Krystallisationsversuche im Sommer gemacht wurden, war es leicht, beide Stadien herzustellen. Die Mutterlauge, aus der sich die Voltaitkrystalle abgeschieden hatten, war wegen ihres großen Gehaltes an ungebundener Schwefelsäure sehr hygroskopisch und ihre Konzentration somit vom jeweiligen Feuchtigkeitsgehalt der Luft abhängig. Sie sank mit der Zunahme des letzteren und stieg mit dessen Abnahme. So konnten die Voltaitkrystalle bald teilweise aufgelöst werden, bald setzten dieselben neue Krystallflächen an. Es ist mir gelungen, bei ein und demselben Versuche die Voltaitkrystalle den einen Tag mit scharfen Kanten im Wachstumsstadium, den anderen Tag im Auflösungsstadium anzutreffen.

Die Voltaitkrystalle zeigen auch mancherlei Wachstumsstörungen. Oft war die Gegenfläche zur Fläche, auf welcher die Krystalle auflagen, napfförmig vertieft. Mit Hilfe des binokularen Mikroskopes konnte ich feststellen, daß die derart ausgebildeten Krystalle sich nicht in der Mutterlauge, sondern an deren Rand oder deren Oberfläche gebildet hatten. Es waren also richtige Näpfe. Von den mannigfachen Gestalten dieser Näpfe sind hier in Fig. 4 und 5 zwei abgebildet. Fig. 4 stellt einen Napf auf der Oktaëderfläche, Fig. 5 einen solchen auf der Würfelfläche dar. Die Flächen, welche die Näpfe begrenzten, sind, da deren kristallographischer

Charakter nicht bestimmt werden konnte, unbezeichnet, während die Flächen der äußeren Umgrenzung des Krystall mit den Anfangsbuchstaben der jeweiligen Formen bezeichnet sind.

Fig. 4.

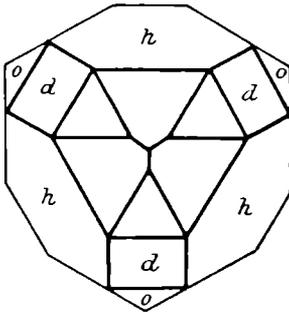
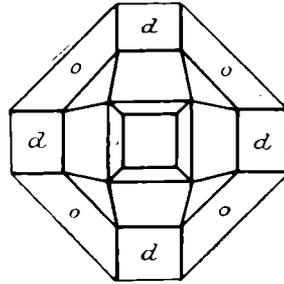


Fig. 5.



Oft sind Napfbildung und Kantenkerbung miteinander verbunden. Fig. 6 stellt einen solchen Krystall dar, der sich offenbar im Auflösungsprozess

Fig. 6.

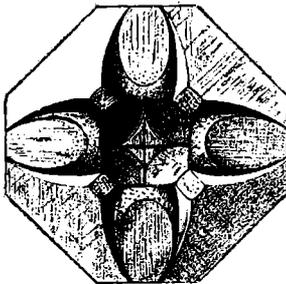
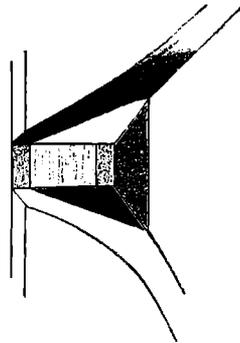
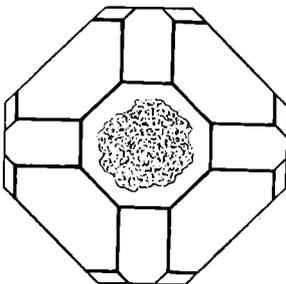


Fig. 7.



befunden hat, denn später zeigte die Kantenkerbe statt der gerundeten Begrenzungsflächen deutlich Facetten. Fig. 7 gibt ein ungefähres Bild einer

Fig. 8.



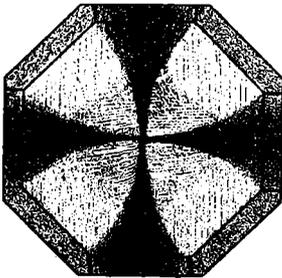
durch das Wiedereinsetzen des Wachstums umgestalteten Kerbe. Diesen Wechsel von Facettierung und Flächenrundung zeigten auch alle Nöpfe. Entbehrte der Krystall jede Andeutung einer Krystallfläche, so war auch der Napf an demselben nicht pyramiden-, sondern kegelförmig.

Wenn näpfetragende Krystalle später in der Mutterlauge untersanken, so heilten die Nöpfe wieder aus. Fig. 8 stellt einen solchen Krystall dar, bei dem die Würfeläche im Begriffe ist, den Napf zu schließen.

§ 76. Die optischen Eigenschaften der künstlichen Voltaitkrystalle. Die Voltaitkrystalle sind nur in dünnen Schichten flaschengrün durchsichtig. Sobald sie dicker werden, sind sie schwarz und undurchsichtig. Größere Krystalle zeigen öfters, obwohl sie am Rande undurchsichtig sind, doch ein helles Mittelfeld. Das Aufhellen dieses Mittelfeldes hängt offenbar mit der Napfbildung zusammen, da die näpftragenden Krystalle selbstverständlich in der Mitte dünner sein müssen als am Rande.

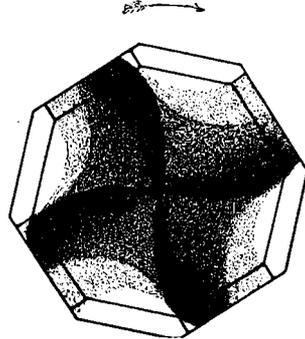
Die Erscheinungen, welche Voltaitkrystalle zwischen gekreuzten Nicol zeigen, hat zum Teil J. Blaas schon vortrefflich beschrieben. Die oktaëdrischen Krystalle, die mit dem Würfel kombiniert sind, zeigen, wenn die Polkanten des Oktaëders parallel zu den Nikolschwingungen sind (Würfelstellung), ein schwarzes Kreuz auf hellem neutraltintenblauem Grund (Fig. 9).

Fig. 9.



Würfelstellung.

Fig. 10.

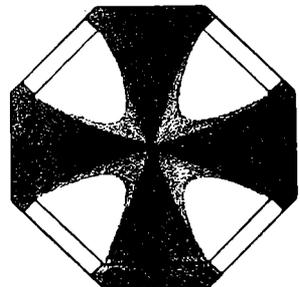


Drehung aus der Oktaëderstellung
in die Würfelstellung.

Dreht man nun das Präparat, so wandert das Kreuz mit. Doch nach einer Drehung von ungefähr 30° wird die Erscheinung undeutlich. Die schwarzen Balken nehmen anscheinend eine spiralgige Form an (Fig. 10) und zwar entweder im oder gegen den Sinn der Drehung des Uhrzeigers, und wenn die Kanten des Würfels 45° mit den Nikolschwingungen bilden (Oktaëderstellung), so erscheint wieder ein schwarzes Kreuz, aber auf viel dunklerem Grunde (Fig. 11).

Wird der Krystall im Sinne des Uhrzeigers aus der Würfelstellung in die Oktaëderstellung gedreht, so ist die Spirale im Sinne der Drehung gewunden. Erfolgt aber die Drehung aus der Oktaëderstellung in die Würfelstellung, dann ist der Sinn der Windung der Spirale der Drehung des Präparates entgegengesetzt (Fig. 10).

Fig. 11.



Oktaëderstellung.

Diese Erscheinung ist aber schon eine Folge der Kombination zweier anderer Erscheinungen. Prüft man nämlich die Krystalle mit quadratischem Querschnitt mittelst des Gipsblättchens, so sieht man stets eine deutliche Felderteilung. Die vier Dreiecksfelder, die aber nie scharf begrenzt sind, haben ihren Scheitel im Mittelpunkt des Krystalles, während die Kanten der quadratischen Umgrenzung die Basis bilden.

Ich konnte nun zwei Fälle unterscheiden:

1. Die größte optische Elastizitätsaxe ist senkrecht zur Umgrenzungskante (Fig. 12),
2. die größte optische Elastizitätsaxe ist parallel zur Umgrenzungskante (Fig. 13).

Fig. 12.

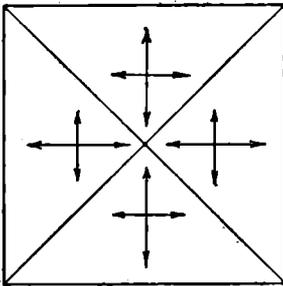
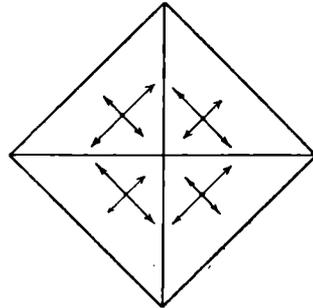


Fig. 13.

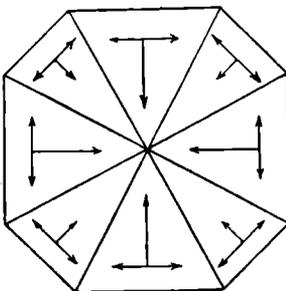


Beide Krystallarten werden dunkel, wenn die Umgrenzungskanten parallel zu den Nicolschwingungen sind.

Die Krystalle der 1. Art gehören dem kubischen, die der 2. Art dem oktaëdrischen Krystalltypus an.

Zeigen nun die Krystalle beide Formen, Würfel und Oktaëder, so sind beide Erscheinungen vereinigt (Fig. 14). Es sind dann acht Sektoren entwickelt. Sind nun die Würfelkanten parallel zu den Nicolschwingungen, so bilden die Sektoren mit den Würfelflächen das schwarze Kreuz und die Oktaëdersektoren sind hell, und zwar werden sie bei Anwendung des Gypsblättchens gelb in der Einschiebrichtung derselben, blau senkrecht darauf. Nach einer Drehung um 45° kommen die Basalkanten des Oktaëders in Parallelstellung zu den Nicolschwingungen und jetzt bilden die Oktaëdersektoren das schwarze Kreuz, während die Würfelsektoren hell bleiben. Doch ist die Verteilung der Felder, die bei Anwendung des Gypsblättchens gelb und blau werden, jetzt gerade umgekehrt.

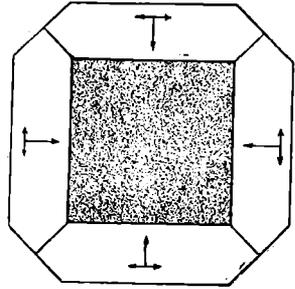
Fig. 14.



Krystalle, die auf $\{111\}$ aufliegen, zeigen gleichfalls Felderteilung, nur sind hier in allen Feldern die kleineren optischen Elastizitätsachsen radial gestellt.

Sehr selten sind Krystalle, die, wie Fig. 15 versinnlichen soll, ein isotropes Mittelfeld zeigen. Es waren immer Kombinationen vom Würfel und Rhombendodekaëder. Die Würfelfläche war isotrop, die Dodekaëderflächen waren doppelbrechend und die Schwingungsrichtungen hatten hier dieselbe Lage und dieselben relativen Werte wie die der Würfelsektoren. In der sogenannten Würfelstellung waren diese Krystalle manchmal ganz dunkel, manchmal waren sie aber an den dreiflächigen Ecken des Rhombendodekaëders auch hell, was auf die beginnende Bildung der Oktaëdersektoren hinweist. In letzterem Falle zeigten sie dann in der Oktaëderstellung eine Verdunkelung dieser Partien des Krystalles. In dieser Ausbildung sind die Voltaikrystalle ganz deutlich Durchkreuzungsdrillinge optisch einaxiger negativer Individuen nach der vierzähligen Axe des Würfels.

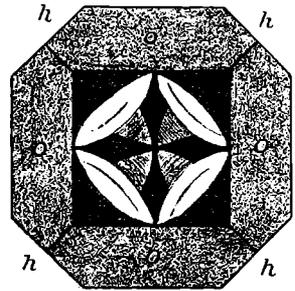
Fig. 15.



Manchmal zeigten Kombinationen von $\{100\}$ und $\{111\}$, die auf der Würfelfläche aufliegen, zwischen gekreuzten Nikols folgendes Bild. Der wegen seiner Dicke am Rande dunkle Krystall (Fig. 16) besitzt ein helles Mittelfeld, dessen quadratische Umgrenzung nicht parallel zu den Basalkanten des Oktaëders, sondern um 45° dagegen verwendet waren. Die Diagonalen dieses Quadrates, dessen Kanten manchmal auch konvex waren, bildete ein schwarzes Kreuz von ganz eigentümlicher Form.

Es begann in der Mitte schmal, schwoll dann an, um gegen die Ecken des Mittelfeldes wieder spitz zuzulaufen. Die Arme dieses Kreuzes waren durch hyperbolisch begrenzte Felder von blaugrauer Farbe verbunden. Der Rest des Mittelfeldes war hell und in ihm war manchmal noch eine rötliche hyperbolische Linie sichtbar. Die Prüfung mit dem Gypsblättchen lehrte, daß diese Teile des Mittelfeldes Würfelsektoren waren. Drehte man um 45° , so wurde das Mittelfeld dunkel und nur jene Partien, die früher das Kreuz bildeten, waren hell und besaßen die optische Orientierung der Oktaëdersektoren. Diese auffallend schöne optische Erscheinung dürfte mit der an den Voltaikrystallen nicht seltenen Napfbildung im Zusammenhange stehen.

Fig. 16.



Die Sphärokrystalle zeigten zwischen den gekreuzten Nicol nicht minder verwickelte Erscheinungen.

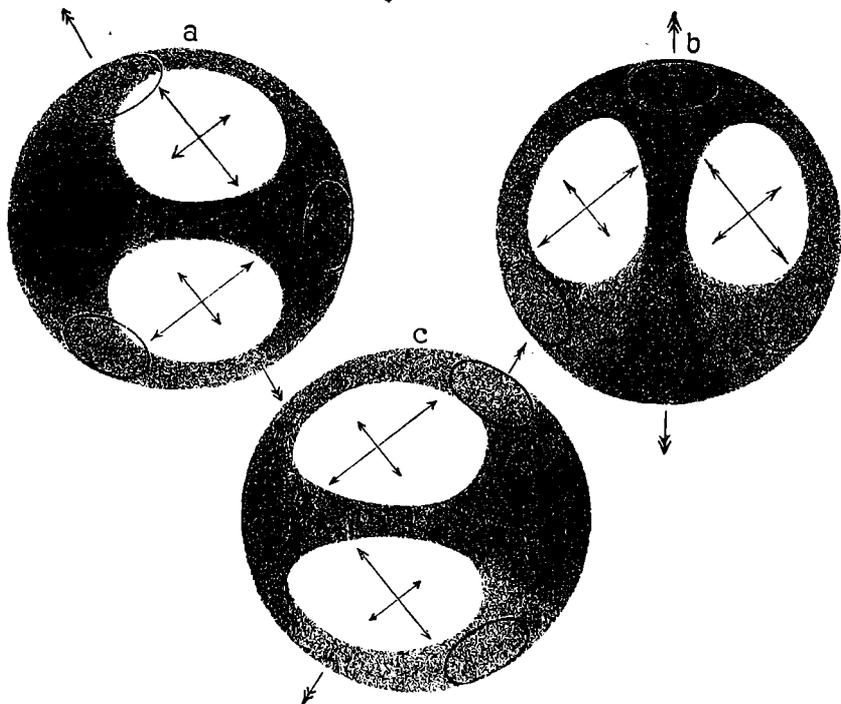
Bei den flachen Scheibchen fällt, wenigstens in den mittleren Partien die kleinere optische Elastizitätsaxe mit der Längsrichtung der Fasern zusammen.

Unter den Sphärokrystallen von halbkugelförmiger Form gab es:

1. solche, welche ein schwarzes Kreuz zeigten, das sich nicht öffnete, und die sich ganz so verhielten wie die Krystalle mit würfelförmiger Krystalltracht;

2. solche, bei denen sich das schwarze Kreuz beim Drehen in zwei Hyperbeläste trennte, die aber selten vollkommen gleiche Krümmung besaßen. Manchmal gingen sie sogar in zwei gerade, parallele Linien über.

Fig. 17 a—c.



3. solche, die nur einen schwarzen Balken quer durch den Sphärokrystall erkennen ließen. Neben ihm waren zwei helle Felder. Um den schwarzen Balken aus der vertikalen Lage (Fig. 17 b) in die horizontale (Fig. 17 a u. c) überzuführen, ist immer eine Drehung von 30° notwendig. In den lichten Feldern haben die Schwingungsrichtungen jene relativen Werte, wie sie in Fig. 17 durch Doppelpfeile angegeben sind. Es wird deshalb bei Anwendung des Gypsblättchens vom Rot 4. Ordnung das eine Feld immer gelb, das andere blau.

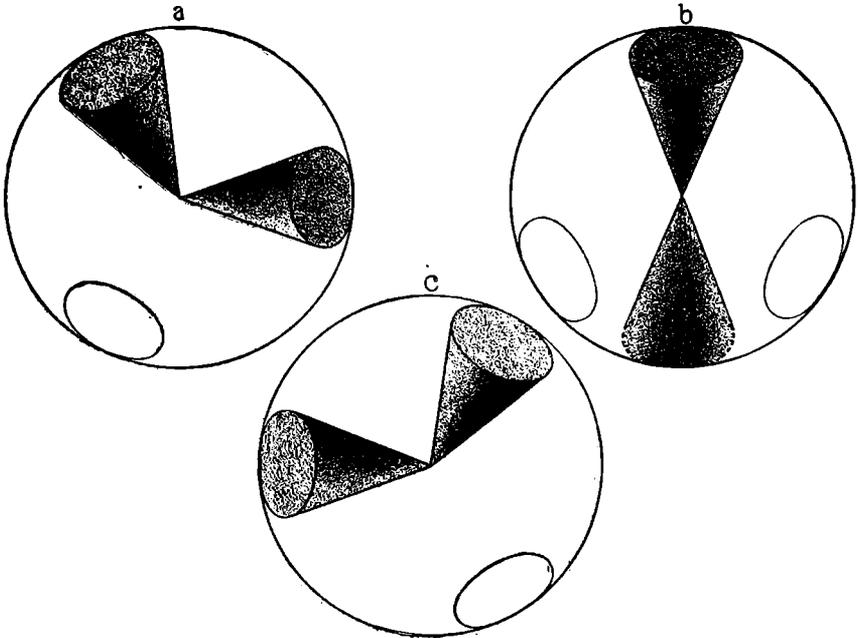
Die Erklärung dieser Erscheinung fand ich erst, als die Sphärokrystalle Facetten anzusetzen begannen. Da ergab sich, daß die Sphärokrystalle

der 3. Art ungefähr auf der Oktaëderfläche, jene der 2. Art auf einer Rhombendodekaëderfläche und jene der 1. Art auf der Würfelfläche auflagen. Die Würfelfacetten sind in Fig. 17 und 18 als kleine Ellipsen angedeutet.

In Fig. 17 entsprechen somit die lichten Felder den Würfelsektoren und die schwarzen Balken folgen immer dem Zuge der Zone $[\{100\} : \{111\} : \{110\}]$.

Ganz eigenartige Bilder boten die Sphärokrystalle 3. Art, wenn man sie zwischen gekreuzten Nicols im direkten Sonnenlicht betrachtete. Es traten dann ganz deutlich immer zwei kegelförmige Schatten hervor, die ihren Scheitel im Zentrum des Sphärokrystalles hatten und deren Basis die Würfelfacetten waren. Ihre gegenseitige Stellung bei 0° , $+$ und -30° geben die Zeichnungen Fig. 18 a—c wieder.

Fig. 18 a—c.



Diese Schattenkegel verdanken sicherlich teilweise wenigstens der Reflexion des Lichtes an den Wänden der Anwachskegel nach der Würfelfläche ihre Entstehung.

§ 77. Die Auflösungserscheinungen. Alle bisher mitgeteilten Beobachtungen beweisen den sehr verwickelten Aufbau der anscheinend so einfachen Voltaitkrystalle aus nadelförmigen doppeltbrechenden Elementen, die sich wieder zu anwachspyramidenartigen Komplexen höherer Ordnung vereinen. Neue Belege für diese Art des Aufbaues erbringen auch die Auflösungserscheinungen.

Wenn man die Mutterlauge, aus der sich Voltaitkrystalle abgeschieden haben, vorsichtig mit Wasser verdünnt, so werden die Voltaitkrystalle langsam wieder aufgelöst und man hat dann Gelegenheit, die Auflösungs Vorgänge zu verfolgen. Diese Methode hat vor der Anwendung reinen Wassers noch den Vorzug, daß man mit derselben Substanzmenge den Vorgang der Auflösung und des Wachstums mehrmals studieren kann, weil sich ja infolge des Verdunstens der Lösung von selbst wieder die für die Voltaitbildung günstige Konzentration der Schwefelsäure einstellt.

Die Voltaitkrystalle zerfallen, mögen sie was immer für eine Gestalt besitzen, bevor sie ganz aufgelöst werden, in ein Haufwerk dreiseitiger pyramidaler Gebilde (Fig. 19),

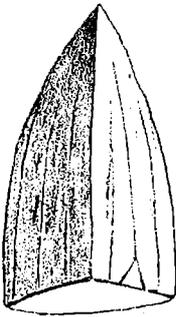
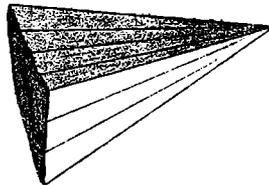


Fig. 19.

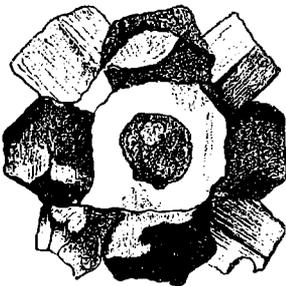


die selbst wieder aus kleineren, dünnsäulenförmigen Elementen aufgebaut sind. Wo ich den optischen Charakter dieser Gebilde bestimmen konnte, fand ich merkwürdigerweise immer die kleinere optische Elastizitätsaxe parallel zu deren Höhe. Bei kugelig entwickeltem Habitus der Krystalle erkennt man ganz deutlich, daß zuerst

Auflösungskanäle sich bilden, die senkrecht zur Kugeloberfläche stehen und oft deutlich polygonale Umgrenzung erkennen lassen. Ähnliche Kanäle, die radial gegen das Zentrum verlaufen, entstehen auch bei Krystallen. Eine Bevorzugung gewisser Partien der Krystalle bei der Bildung dieser Kanäle konnte mit Sicherheit nicht festgestellt werden.

Geht die Auflösung bei einem Krystall sehr langsam vor sich, so werden gewisse Partien des Krystalles, weil sie schwerer löslich sind, sozu-

Fig. 20.

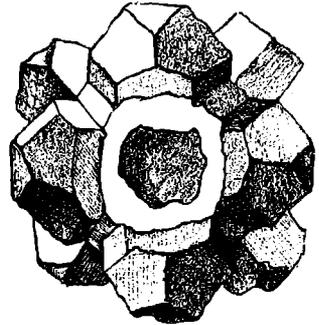


sagen herauspräpariert. Ein derartiges Gebilde ist in Fig. 20 dargestellt. Man erkennt an diesem Objekt ganz deutlich drei säulenförmige Partien, die sich unter 90° schneiden. Die Umgrenzung dieser Säulen ist eine quadratische und an der vertikalen Säule ist noch der Rest einer Napfbildung sichtbar. Diese Säulen sind so gestellt, daß die Diagonalen der Basisflächen zweier benachbarter Säulen in einer Ebene liegen. Die drei Säulen entsprechen jenen Partien des Krystalles, die äußerlich von den Würfelflächen begrenzt wurden.

Die den Oktaeder- bzw. Dodekaederflächen entsprechenden Anteile des Krystalles wurden mit größerem Erfolg weggelöst.

Als nach Verlauf einiger Stunden dieses Gebilde wieder zu wachsen begann, setzten sich an die vorhandenen Reste Krystallflächen an, so wie Fig. 21 zeigt. Dadurch ist der Aufbau dieses Voltaitkrystalles aus 7 Individuen, die sich durchkreuzen, deutlich zur Anschauung gebracht. Drei entsprechen der Lage nach den vierzähligen Axen, vier den dreizähligen Axen regulärer Krystalle. Ob die an den einzelnen Gruppen auftretenden Krystallflächen krystallographisch analog sind oder nicht, war bei der Kleinheit des Gebildes nicht festzustellen. Beide Abbildungen 17 und 18 sind nur mit Hilfe der Camera lucida angefertigte Skizzen und können daher auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch erheben.

Fig. 21.



§ 78. Vergleich der Analyse des Schmölntzer Voltaites mit anderen Voltaitanalysen.

Es erübrigt nun noch die bisher bekannt gewordenen Analysen natürlicher Voltaites, sowie die des künstlichen Voltaites von Abich¹⁾ mit der Analyse des Schmölntzer Voltaites zu vergleichen. Die betreffenden Analysen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

	Madeni Zagh [Blaas]		Kremnitz [Tschermak]		künstlich [Abich]	
	%	Mol.-Quotient	%	Mol.-Quotient	%	Mol.-Quotient
SO_3	49,12	0,614	48,0	0,600	48,32	0,604
Fe_2O_3	13,85	0,087	12,9	0,081	17,66	0,110
Al_2O_3	3,72	0,037	5,1	0,050	2,20	0,022
FeO	5,24	0,073	15,6	0,217	11,60	0,164
MgO	7,35	0,184	—	—	—	—
K_2O	2,37	0,024	3,6	0,038	4,04	0,043
Na_2O	1,62	0,026	—	—	0,25	0,004
H_2O	16,60	0,922	15,3	0,850	15,94	0,886
	99,87		100,5		99,84	

Der Schmölntzer Voltait unterscheidet sich von diesen Voltaiten vor allem durch seinen Gehalt an Zink, Kupfer und Nickel. Obwohl Abich der Meinung ist, daß geringe Mengen von Kupfer die Voltaitbildung günstig beeinflussen und daher auch der Lösung, aus der ihm Voltaitkrystalle zu erzeugen gelang, Kupfervitriol zusetzte, gibt er doch in seiner Analyse kein Kupfer an.

Will man nun die Ergebnisse der Diskussion über die stöchiometrische Zusammensetzung des Voltaites von Schmölntz auch auf die übrigen Voltait-

¹⁾ Berg- und hüttenmännische Zeitschr. (1842), 1, 269.

analysen anwenden, so stößt man dabei auf Schwierigkeiten, die hauptsächlich darin liegen, daß der Gehalt an Sesquioxiden hier stets größer ist als bei meiner Analyse und daß trotz des nahezu gleichen Gehaltes an Schwefelsäure und R_2O_3 der Gehalt an R_2O und RO in den obigen Analysen bedeutenden Schwankungen unterworfen ist.

Es lassen sich aber auch wieder einige Analogien auffinden. So ist z. B. trotz des wechselnden R_2O_3 -Gehaltes in meiner Analyse und der von Blaas das Verhältnis $[R_2O + RO] : SO_3 : H_2O = 1 : 2 : 3$, was als ein Hinweis auf eine Vertretung von RO durch R_2O aufgefaßt werden könnte.

Während aber beim Voltait von Schmölnitz

$$[R_2O + RO] : R_2O_3 : SO_3 : H_2O = 6 : 2 : 12 : 18$$

ist, ist beim Voltait von Madeni Zagh dieses Verhältnis $= 5 : 2 : 10 : 15$. Letzteres Molekularverhältnis ließe sich nun als die halbe Summe von

$$[R_2O + RO] : R_2O_3 : SO_3 : H_2O = 6 : 2 : 12 : 18$$

und

$$[R_2O + RO] : R_2O_3 : SO_3 : H_2O = 4 : 2 : 8 : 12$$

auffassen. Dieses letztgenannte Molekularverhältnis ist aber nichts anderes als das verdoppelte Molekularverhältnis des Metavoltins, dessen Formel $K_2Fe_2[SO_4]_4 + 6aq^1)$ lautet. Demnach könnte man den Voltait von Madeni Zagh als ein Gemenge von Voltait und Metavoltin deuten.

Eine gleiche Zerlegung läßt sich aber bei den zwei anderen Analysen nicht durchführen, weil bei diesen das für den Voltait von Schmölnitz und Madeni Zagh bezeichnende Verhältnis von

$$[R_2O + RO] : SO_3 : H_2O = 1 : 2 : 3$$

nicht besteht. Es ist nämlich beim Voltait von Kremnitz

$$[R_2O + RO] : R_2O_3 : SO_3 : H_2O = 3,88 : 2 : 9,16 : 12,98$$

beim künstlichen Voltait

$$[R_2O + RO] : R_2O_3 : SO_3 : H_2O = 3,18 : 2 : 9,13 : 13,42.$$

Wenn man aber die ein-, zwei- und dreiwertigen Basen als R zusammenfaßt und mit SO_3 und H_2O in ein Verhältnis setzt, so bekommt man:

				II
beim Voltait von Madeni Zagh:	RO	SO_3	H_2O	$= 2,2 : 2 : 3$
» » »	Kremnitz	»	»	$2,16 : 2 : 2,82$
» » »	Schmölnitz	»	»	$2 : 2 : 3$
»	künstlichen Voltait	»	»	$2 : 2 : 2,94$

also nahezu übereinstimmende Werte.

1) Dieser Formel entspricht eigentlich nur der künstliche Metavoltin, das sogenannte Maus'sche Salz. Der natürliche Metavoltin vom Vesuv weist einen Abgang von Kali gegen die Formel auf, und der Metavoltin von Madeni Zagh läßt sich überhaupt schwer auf diese Formel zurückführen und dürfte vielleicht nicht homogen gewesen sein.

Nicht unwichtig für die Deutung der Voltaitkonstitution scheint mir die Beobachtung zu sein, daß die Menge des Voltaites, der sich aus einer Auflösung des natürlichen Voltaites von Schmölnitz abschied, von der Menge der überschüssigen Schwefelsäure in der Mutterlauge abhängt, mit deren Zunahme auch die Menge des Voltaites im allgemeinen stieg. Immer aber war auch bei relativ hohem Schwefelsäuregehalt der Mutterlauge neben dem Voltait auch Rhomboklas vorhanden. Im vorliegenden Falle, wo doch die Bestandteile des Voltaites in der Lösung genau in demselben Mengenverhältnis wie im natürlichen Mineral vorhanden waren, sollte man erwarten, daß dieselben Elemente, die vor der Auflösung Voltait waren, auch beim Krystallisieren, wenn die Bedingungen gegeben sind, wieder zu Voltait zusammentreten. Dies ist aber hier nicht der Fall und es scheint mir, daß dies so zu deuten sei, daß im natürlichen Voltait kein chemisches Individuum vorliegt, sondern eine feste Lösung, an deren Zusammensetzung sich der theoretisch reine Voltait und ein Ferrisulfat beteiligen. Da die bei den künstlichen Krystallisationsversuchen obwaltenden Umstände sicherlich nicht ganz genau die gleichen waren, wie bei der Bildung des natürlichen Voltaites, so ging dort das Ferrisulfat nicht mehr mit dem Voltait eine feste Lösung ein, sondern trat wegen des großen Schwefelsäureüberschusses als Rhomboklas in Erscheinung, woraus aber nicht folgt, daß auch das im Voltait mitgelöste Ferrisulfat dieselbe Zusammensetzung gehabt hat.

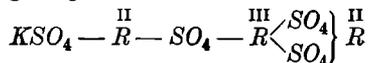
Welche Zusammensetzung ist nun für den theoretisch reinen Voltait anzunehmen?

Wenn man von der schon früher erwähnten chemischen Analogie des Voltaites mit dem Ferrinatrit ausgeht — die sich ja beide nur aus stark schwefelsaurer Lösung abscheiden — so könnte man die Rolle, die bei der Absättigung der drei Wertigkeiten des Ferrihydroxydes das Radikal $[NaSO_4]$ beim Ferrinatrit spielt, beim Voltait den Radikalen:



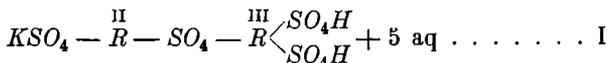
zuweisen.

Auf diese Weise gelangte ich zuerst zur Formel:

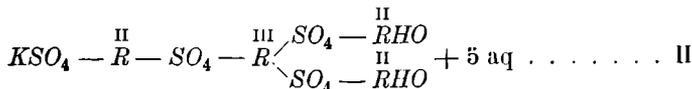


die das Verhältnis von $K_2O : RO = 4 : 4$ deshalb aufweist, weil der Voltait von Schmölnitz dasselbe Verhältnis zeigt. Im weiteren Verlaufe der Rechnung aber kam ich zur Erkenntnis, daß diese Formel nicht die richtige sein könne. Denn es ist beim Voltait von Madeni Zagh und Kremnitz der Exponent $\frac{RO}{K_2O} >$ als 4, ohne daß sich das Verhältnis $R_2O : SO_3 = 4 : 8$ im theoretisch reinen Voltait ändert. Es muß daher die Formel für den Voltait die Möglichkeit der Anlagerung von RO bieten, ohne daß zugleich eine

Erhöhung der Zahl der Schwefelsäuremoleküle eintritt. Gleichzeitig ergab die Rechnung, daß durch die Anlagerung von RO der Wassergehalt des Salzes weder erhöht noch erniedrigt werden darf. Beiden Forderungen wird Genüge geleistet, wenn man die Formel des RO-ärmsten Voltaites



und die des RO-reichsten



schreibt.

In der Formel I ist das Verhältnis

$$R_2O : RO : \overset{III}{R_2O_3} : SO_3 : H_2O = 1 : 2 : 1 : 8 : 12$$

in der Formel II ist das Verhältnis

$$R_2O : RO : \overset{III}{R_2O_3} : SO_3 : H_2O = 1 : 6 : 1 : 8 : 12.$$

Der Schmölnitzer Voltait würde dann beide Verbindungen in gleicher Molekülzahl enthalten.

<i>R₂O</i>	<i>RO</i>	<i>R₂O</i>	<i>SO₃</i>	<i>H₂O</i>	
29	58	29	232	348	Voltait I
29	174	29	232	348	> II
58	232	58	464	696	Summe
58	236	99	585	872	beobachtet
—	4	44	124	176	Ferrisulfatrest

Es wäre demnach die Formel des im natürlichen Voltait mitgelösten Ferrisulfates: $Fe_2(SO_4)_3 + 4\frac{1}{2} \text{ aq}$. In dieser Formel sowie in der Formel des Voltaites ist $SO_3 : H_2O$ immer = 2 : 3, was den Beobachtungen gut entspricht.

Legt man nun die eben gemachten Voraussetzungen der Berechnung der übrigen Voltaitanalysen zugrunde, so kommt man, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt, zu einer recht befriedigenden Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung.

	<i>R₂O</i>	<i>RO</i>	<i>R₂O₃</i>	<i>SO₃</i>	<i>H₂O</i>		Mischungs- verhältnis
Madeni Zagh	12	24	12	96	144	Voltait I	1
	38	228	38	304	456	> II	3,15
	—	—	72	216	324	Ferrisulfat	6
	50	252	122	616	924	berechnet	—
	50	257	124	614	922	beobachtet	—

	R_2O	RO	R_2O_3	SO_3	H_2O		Mischungs- verhältnis
Kremnitz	6	42	6	48	72	Voltait I	4
	34	204	34	272	408	» II	5,8
	—	—	90	270	405	Ferrisulfat	45
	40	216	130	590	885	berechnet	—
	38	217	131	600	855	beobachtet	—

Und auch der künstliche Voltait fügt sich ganz gut dieser Theorie ein:

R_2O	RO	R_2O_3	SO_3	H_2O		Mischungs- verhältnis
26	52	26	208	312	Voltait I	4,37
19	114	19	152	228	» II	4
—	—	80	240	360	Ferrisulfat	4,24
45	166	125	600	900	berechnet	—
47	161	132	604	886	beobachtet	—

Daß sich vier Voltaitanalysen, die zu den verschiedensten Zeiten (1842 Abich, 1867 Tschermak, 1883 Blaas, 1913 Scharizer) ausgeführt wurden, so gut der obengemachten Annahme fügen, ist wohl ein Beweis dafür, daß dieser Annahme eine gewisse Berechtigung zukommt. Wieweit aber diese Erklärung der Voltaitanalysen der Wirklichkeit entspricht, werden erst synthetische Versuche zeigen.

Graz, Min. Inst. d. Univ., im Februar 1914.