

**ANNALEN**  
DER  
**P H Y S I K**  
UND  
**C H E M I E.**

---

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

**J. C. POGGENDORFF.**

**SIEBENUNDZWANZIGSTER BAND.**

**DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND DRITTER.**

---

**NEBST FÜNF KUPPERTAFELN.**

---

**LEIPZIG, 1833.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.**

VII. Ueber einige in Südamerika vorkommende  
Eisenoxydsalze;  
von Heinrich Rose.

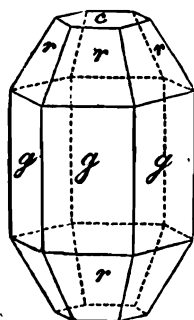
**H**err Dr. Meyen hat von seiner Reise aus Südamerika einige Salze des Eisenoxyds in großer Menge mitgebracht, welche nicht nur hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, sondern auch vorzüglich hinsichtlich ihres geognostischen Vorkommens mir so merkwürdig erschienen, daß ich sie einer quantitativen Untersuchung unterwarf, da Hr. Dr. Meyen die Güte hatte, mir so viel davon mitzutheilen, als ich verlangte.

Diese Salze kommen in der Provinz *Coquimbo* vor, der nördlichsten der Republik *Chile*, und zwar im District *Copiapo*, dem nördlichsten dieser Provinz, also nicht weit von der Gränze der Republik *Bolivia*. Sie finden sich ungefähr eine halbe Tagereise von der Stadt *Copiapo*, 28 Leguas vom Hafen dieser Stadt entfernt, in einem grünen, dichten, feldspathigen Gestein, das durch die Flamme des Löthrohrs schmelzbar ist. Dieses Gestein gränzt mit einem feinkörnigen Granit zusammen. Die Salze bilden wahrscheinlich ein großes Lager in dem feldspathigen Gesteine. Es ergibt sich aus der Zusammensetzung der Salze, daß sie wahrscheinlich durch Oxydation des Schwefelkieses entstanden sind; das Lager dieses Salzes ist also vielleicht das Ausgehende von einem sehr großen Schwefelkieslager. Den Rand des Salzlagers bildet ein rothes Eisenoxyd, welches Schwefelsäure enthält, doch kommt dies auch im Salze selbst zuweilen vor. Wegen der Farbe dieses Oxyds heißt die ganze Stelle *Tierra amarilla*. Das Salzlager kommt an vielen Stellen zu Tage, und hier finden sich Gruben im Salze von ungefähr 20 Fufs Tiefe, welche durch Bauten, die

zu verschiedenen Zeiten ausgeführt wurden, entstanden sind. Nach der Aussage des Hrn. Dr. Meyen regnet es in dieser Gegend nie, weshalb das Salzlager sich gut an der Luft erhalten kann.

### Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd mit Krystallisationswasser.

Dieses Salz bildet die Hauptmasse aller Stufen, welche Hr. Dr. Meyen mitgebracht hat. Auf seiner Oberfläche ist es überall mit basischen Eisenoxydsalzen umgeben. Es bildet feinkörnige Massen von weißer Farbe, welche einen Stich in's Violette hat. In diesen kommen Krystalle, besonders nicht weit von der Oberfläche vor, da wo die basischen Salze aufgelagert sind, welche bisweilen einen Zoll lang und gröfser sind. Sie haben dieselbe Farbe, wie das Salz im dichten Zustande.



Die Krystalle, die in der nebenstehenden Figur dargestellt sind, erscheinen als reguläre 6seitige Prismen  $g$ , die an den Enden mit den Flächen einer 6seitigen Pyramide  $r$ , und der geraden Endfläche  $c$  begrenzt sind. Aufser diesen Flächen, die stets die herrschenden sind, finden sich noch untergeordnet schmale Abstumpfungsfächen der Seitenkanten des Prisma's, der Endkanten der Pyramide, und kleine Abstumpfungsfächen der Ecken zwischen  $r$  und  $g$ , die, wenn jene schmalen Abstumpfungsfächen fehlten, die Gestalt eines Rhombus haben würden. Ihr krystallographisches Zeichen würde also  $(a : \frac{1}{2}a : a : c)$  seyn, wenn das von  $r = (a : a : \infty a : c)$  ist. Die Krystalle sind ziemlich stark glänzend, ihre Flächen jedoch etwas gebrochen, so dafs sich keine ganz scharfen Messungen mit dem Reflexionsgoniometer erhalten lassen. Mein Bruder fand für die Neigung einer Seitenfläche zu der auf sie aufgesetzten Zuspitzungsfläche Winkel von

150° 56' bis 151° 3'. Nimmt man für die Nebenaxen und Hauptaxe das Verhältniß von

$$a : c = 1 : 1,562$$

an, so erhält man folgende Winkel:

Neigung von  $r$  gegen  $r = 128^\circ 8'$  (in der Endkante)

$$- \quad - \quad r \quad - \quad c = 151$$

$$- \quad - \quad r \quad - \quad g = 119$$

$$- \quad - \quad g \quad - \quad g = 120$$

Die Krystalle sind nur unvollkommen spaltbar in der Richtung von  $r$  und  $g$ , der Bruch ist muschlig.

Das Salz löst sich vollständig in kaltem Wasser auf; die Auflösung giebt einen starken Niederschlag von Eisenoxyd, wenn sie erhitzt wird. Wird das Salz in Wasser aufgelöst, welches Chlorwasserstoffsäure enthält, so bleibt Kieselsäure zurück, welche mit dem Salze gemengt ist, und von welcher die größte Menge vor dem Auflösen mechanisch abgesondert werden kann; denn sie bildet kleine fasrige Massen im Salze.

Die chemische Analyse des Salzes im krystallisirten Zustande gab mir folgendes Resultat:

Kieselsäure	0,31	Procent
Schwefelsäure	43,55	-
Eisenoxyd	24,11	-
Thonerde	0,92	-
Kalkerde	0,73	-
Talkerde	0,32	-
Wasser	30,10	-
	<hr/>	
	100,04.	

Der Wassergehalt des Salzes wurde auf die Weise bestimmt, daß eine abgewogene Menge des gepulverten Salzes mit einer großen gewogenen Menge von frisch geglühtem Bleioxyd in einem Platintiegel gemengt, und damit auch überdeckt wurde, worauf ich das Gemenge erst

schwach erhitzte und dann glühte. Der Gewichtsverlust bestand in Wasser.

Die übrigen Bestandtheile wurden nach bekannten Methoden bestimmt.

Das Salz im feinkörnigen Zustande hat dieselbe Zusammensetzung wie das krystallisirte. Die Analyse des nicht krystallisirten Salzes gab mir folgendes Resultat:

Kieselsäure	0,37	Procent
Schwefelsäure	43,55	-
Eisenoxyd	25,21	-
Thonerde	0,78	-
Kalkerde	0,14	-
Talkerde	0,21	-
Wasser	29,98	-
	<hr/>	
	100,24.	

Die Basen sind alle als neutrale schwefelsaure Salze in der untersuchten Substanz enthalten. Die Sauerstoffmengen der Basen bei beiden Analysen sind folgende:

	Im krystallisirten Salze.	Im dichten Salze.
Im Eisenoxyd	7,39 Th.	7,73 Th.
In der Thonerde	0,43 -	0,36 -
In der Kalkerde	0,20 -	0,04 -
In der Talkerde	0,12 -	0,08 -

Die Schwefelsäure enthält in beiden Analysen 26,07 Theile Sauerstoff. Es ist also etwas mehr als drei Mal so viel Sauerstoff in der Schwefelsäure vorhanden, als in den Basen. Da keine von diesen mit der Schwefelsäure ein saures Salz bildet, so muß man annehmen, daß im Salze etwas freie Schwefelsäure vorhanden ist. Das Wasser enthält im krystallisirten Salze 26,75 Th. Sauerstoff, im dichten Salze 26,65 Th. Sauerstoff, also eben so viel wie die Schwefelsäure. Das Salz besteht also wesentlich aus neutralem schwefelsauren Eisenoxyd

mit Krystallisationswasser, gemengt mit etwas schwefelsaurer Thonerde, Kalkerde und Talkerde; die Zusammensetzung würde also durch die Formel  $\text{FeS}^3 + 9\text{H}$  ausgedrückt werden können.

Wir haben bisher das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd noch nicht im krystallisirten Zustande gekannt. Löst man das in der Natur vorkommende Salz in möglichst wenigem kaltem Wasser auf, und läßt die gesättigte Auflösung einige Monate hindurch stehen, so bilden sich endlich in derselben Krystalle, deren Form indessen schwer zu bestimmen ist. Sie schienen mir indessen nicht die regulären sechsseitigen Säulen des in der Natur vorkommenden Salzes zu seyn.

Das Salz ist offenbar durch Oxydation eines leicht zersetzbaren Schwefelkieses entstanden. Zersetzt sich derselbe so, daß alles Eisen sich in Oxyd und aller Schwefel in Schwefelsäure verwandelt, so ist bekanntlich von letzterer mehr vorhanden, als zur Sättigung des Oxyds nothwendig ist. Es erklärt sich daher, wodurch wohl etwas freie Säure im Salze noch vorhanden ist. Der Ueberschuß der Säure hat das neben oder in dem Schwefelkies vorkommende kieselsäurehaltige Gestein zersetzt, die Kieselsäure desselben hat sich ausgeschieden, und die haarförmigen Massen im Salze gebildet; die Basen des Gesteins haben sich mit der Säure, und die geringe Menge der dadurch entstandenen Salze mit dem schwefelsauren Eisenoxyd verbunden.

Diese Meinung bestätigte sich mir dadurch, daß, als ich eine sehr große Menge des Salzes in Wasser auflöste, und die Auflösung längere Zeit hindurch kochte, wodurch der größte Theil des Eisenoxyds gefällt wurde, ich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine zwar äußerst geringe, aber doch noch wahrnehmbare Menge von Schwefel bemerkte, welcher sich auf gleiche Weise abschied, wie dieß bei schwefelhaltigen metallischen Mineralien zu geschehen pflegt, wenn man sie in Salpetersäure aufge-

löst hat, und eine Spur von Schwefel ungelöst zurück geblieben ist.

Da nach der Aussage des Hrn. Dr. Meyen das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd bei Copiapo in so außerordentlich großer Menge gefunden wird, so könnte es dort vortrefflich technisch benutzt werden. Es würde sich nicht nur sehr gut zur Bereitung von rauchender Schwefelsäure gebrauchen lassen, sondern könnte auch in der Färberei angewandt werden, da auch andere neutrale Eisenoxydsalze sich leicht aus ihm darstellen lassen. Doch würde dies eine Industrie voraussetzen, wie sie gewiss noch nicht in der nördlichsten Provinz von Chile stattfindet.

#### Basisches schwefelsaures Eisenoxyd mit Krystallisationswasser.

Außer dem neutralen schwefelsauren Eisenoxyd fanden sich in den Stufen zwei basische Eisenoxydsalze; beide aber in weit geringerer Menge, als das neutrale Salz.

1) *Erstes basisches Eisenoxydsalz.* Dies bedeckt die Oberfläche des neutralen Salzes; es findet sich nur auf demselben in mehr oder weniger großen Mengen als krustenartiger Ueberzug. Es besteht aus körnigen Individuen, die an der Oberfläche mit kleinen, dünnen, sechsseitig tafelförmigen Krystallen bedeckt sind, welche wahrscheinlich nicht reguläre sechsseitige Tafeln sind, deren Winkel sich jedoch, wegen der geringen Dicke der Krystalle, nicht messen lassen. Parallel der Hauptfläche der Tafeln sind sie vollkommen spaltbar wie Gyps. Das Salz ist von gelber Farbe, die Krystalle sind durchscheinend, und auf der Hauptfläche der Tafeln von starkem Perlmutterglanz.

In diesem Salze finden sich größere Einmengungen von faseriger Kieselsäure als in dem neutralen, die zum Theil sehr schwer sich vom Salze trennen ließen, so daß

es nothwendig war, zur Bestimmung des Wassergehaltes, nicht eine besondere Menge des Salzes anzuwenden, da diese mehr oder weniger Kieselsäure enthalten konnte, als die Quantität, in welcher die übrigen Bestandtheile bestimmt worden waren. Es wurde daher das Salz zerrieben und in zwei Mengen getheilt, von welchen die eine zur Bestimmung des Wassers, die andere zu der der übrigen Bestandtheile angewandt wurde.

Die Analyse dieses Salzes, welche auf ähnliche Weise, wie die des neutralen Salzes, angestellt wurde, gab mir folgende Resultate:

		enthalten Sauerstoff:
Kieselsäure	1,37 Proc.	
Schwefelsäure	39,60 -	23,70 Th.
Eisenoxyd	26,11 -	8,01 -
Thonerde	1,95 -	0,91 -
Talkerde	2,64 -	1,02 -
Wasser	29,67 -	
	<hr/>	
	101,34.	

Eine Wiederholung der Analyse, bei welcher indessen nicht die Menge der Schwefelsäure bestimmt wurde, gab folgendes Resultat:

		enthalten Sauerstoff:
Kieselsäure	2,62 Proc.	
Eisenoxyd	24,56 -	7,53 Th.
Kalkerde	0,12 -	0,03 -
Talkerde	3,34 -	1,29 -
Thonerde	0,26 -	0,12 -
Wasser	29,30 -	26,04 -
	<hr/>	
	60,20.	

Die Zusammensetzung dieses Salzes scheint nicht sehr einfach zu seyn. Nimmt man an, daß die Kalkerde, die Talkerde, und auch die Thonerde als neutrale schwefelsaure Salze darin enthalten sind, so verhält sich der



Sauerstoff des Eisenoxyds zu dem der Schwefelsäure, besonders bei der zweiten Analyse, wie 1 zu  $2\frac{1}{2}$ . Nimmt man an, dafs das Eisenoxydsalz eine Menge Wasser enthält, deren Sauerstoff drei Mal so viel, wie der des Eisenoxyds beträgt, und dafs das übrige Wasser mit den andern schwefelsauren Salzen verbunden sey, so kann die Zusammensetzung des Salzes durch die Formel  $\text{Fe}^2\text{S}^6 + 18\text{H}$  ausgedrückt werden.

2) *Zweites basisches Eisenoxydsalz.* Dieses findet sich in geringer Menge nicht krystallisirt, sondern bildet kugelförmige Ueberzüge, die aus kurz faserigen, excentrisch zusammengehäuften Individuen bestehen, die etwa von der Länge von 2 bis 3 Linien sind, und nur lose zusammenhängen.

Die Farbe des Salzes ist schmutzig gelblichgrün; es hat einen seidenartigen Glanz. Mit kaltem Wasser behandelt, wird es allmählig zersetzt, und setzt einen Eisenoxydniederschlag ab, was schneller durch Erhitzung bewirkt wurde. Die Analyse gab mir folgendes Resultat:

		Sauerstoffmenge.
Kieselsäure	1,43 Proc.	
Schwefelsäure	31,73 -	18,99 Th.
Eisenoxyd	28,11 -	8,62 ..
Kalkerde	1,91 -	0,54 -
Talkerde	0,59 -	0,23 -
Wasser	36,56 -	32,50 -
	<hr/>	
	100,53.	

Dieses Salz ist offenbar zwei-drittel schwefelsaures Eisenoxyd; denn nimmt man an, dafs Kalkerde und Talkerde im Salze als neutrale schwefelsaure Salze enthalten sind, so ist der Sauerstoff der Schwefelsäure doppelt so groß, als der des Eisenoxyds. Der Wassergehalt des Eisenoxydsalzes, wenn man den der schwefelsauren Talkerde und Kalkerde abzieht, ist  $3\frac{1}{2}$  Mal größer, als der

in Eisenoxyd. Die Zusammensetzung des Salzes kann durch die Formel  $2\text{FeS}^* + 21\text{H}$  ausgedrückt werden.

### Neutrale schwefelsaure Thonerde mit Krystallisationswasser.

Diese kommt nur in einigen Stufen der Salze vor; sie ist nicht krystallisirt, sondern findet sich zwischen den vorigen Salzen in kleinen, derben Massen, die unregelmäßig begrenzt, nach einer Richtung aber vollkommen spaltbar sind; in den übrigen Richtungen ist der Bruch uneben.

Das Salz ist weiß, durchscheinend, auf den Spaltungsflächen starkglänzend von Perlmutterglanz.

Es löst sich im Wasser auf; wird die Auflösung erhitzt, so erhält man eine Fällung von Eisenoxyd.

Die Analyse des Salzes gab mir folgendes Resultat:

		Sauerstoffgehalt.
Kieselsäure	1,37 Proc.	
Schwefelsäure	36,97 -	22,13 Th.
Eisenoxyd	2,58 -	0,79 -
Thonerde	14,63 -	6,83 -
Talkerde	0,14 -	0,05 -
Wasser	44,64 -	39,68 -
	<hr/>	
	100,33.	

Der Sauerstoff des Eisenoxyds und der Thonerde, zusammengenommen, ist ein Drittel von dem der Schwefelsäure. Die Menge des Krystallisationswassers ist nicht ganz so groß, wie bei der künstlich krystallisirten schwefelsauren Thonerde, weil das schwefelsaure Eisenoxyd weniger Wasser aufnimmt, als die schwefelsaure Thonerde. Der Sauerstoff im Wasser scheint fünf Mal so groß zu seyn, wie der im Eisenoxyd und in der Thonerde zusammengenommen.

Es ist dies nicht das erste Mal, daß man natürlich

vorkommende schwefelsaure Thonerde gefunden hat. Bous-singault \*) fand sie im Uebergangsthonschiefer der Anden in Columbien, und Hr. v. Humboldt hat sie in dem der Halbinsel von Araya, bei Cumana, gefunden. Sie wird von den Einwohnern wie Alaun angewandt, und macht einen Handelsartikel aus.

Auch auf der Insel Milo kommt bei *Pyromeni* neutrale schwefelsaure Thonerde vor, welche von Shepard und Hartwall \*\*) analysirt worden ist.

### Schwefelsaures Kupferoxyd.

In allen Stufen der beschriebenen Salze sind sehr kleine Krystalle von schwefelsaurem Kupferoxyd eingesprengt, aber in so geringer Menge, daß es schwer ist, eine hinreichende Quantität davon im reinen Zustande zu erhalten. Am meisten davon enthält das haarförmige basische schwefelsaure Eisenoxyd. Es war indessen schwer, die kleinen Krystalle des Kupferoxydsalzes von diesem Salze vollständig zu trennen.

Da die Farbe des Salzes mir etwas anders erschien, als die des gewöhnlichen Kupfervitriols, so glaubte ich, daß der Wassergehalt des Salzes ein anderer sey, als in diesem. Da die Krystallform des Kupferoxydsalzes durchaus, wegen der Kleinheit und Undeutlichkeit der Krystalle, nicht bestimmt werden konnte, so unterwarf ich eine sehr kleine Menge des Salzes einer quantitativen Analyse. Das Resultat derselben war:

\*) *Annales de chimie et de physique*, T. XXX p. 109.

\*\*) *Berzelius*, Jahresbericht, No. X S. 178.

		Sauerstoffgehalt.
Kieselerde	1,89 Proc.	.
Schwefelsäure	31,43 -	18,81 Th.
Kupferoxyd	28,31 -	5,71 -
Eisenoxyd	2,09 -	0,63 -
Thonerde	0,80 -	0,37 -
Talkerde	0,44 -	0,17 -
Kalkerde	0,90 -	0,25 -
Wasser	34,09 -	30,30 -
	<hr/>	
	99,95.	

Es ergibt sich hieraus, daß das Salz gewöhnlicher Kupfervitriol ist; das Eisenoxyd ist im Salze als zweidrittel schwefelsaures Eisenoxyd enthalten, das vom Kupfersalze nicht gehörig mechanisch getrennt werden konnte. Das Salz löste sich daher nicht vollständig im Wasser auf, sondern hinterließ Eisenoxyd, besonders wenn es mit heißem Wasser behandelt wurde.

Es ist auffallend, daß, obgleich das schwefelsaure Kupferoxyd in den Stufen aller übrigen untersuchten Salze eingesprengt war, diese, wenn sie gehörig mechanisch davon getrennt worden waren, keine Spur von Kupferoxyd enthielten.

Dieses Salz ist unstreitig aus Kupferglas entstanden, welches Dr. Meyen in dem Salzlager auch gefunden hat.