

FÖLDTANI KÖZLÖNY

HAVI FOLYÓIRAT

MAGYARORSZÁG FÖLDTANI, ÁSVÁNYTANI ÉS ÖSLÉNYTANI MEGISMERTETÉSÉRE
S A FÖLDTANI ISMERETEK TERJESZTÉSÉRE.

Megjelenik havonként két vagy három nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal. A magyarhoni földtani társulat rendes tagjai 5 frt évi díj fejében kapják. Előfizetési ára egész évre 5 frt.

XXII. KÖTET.

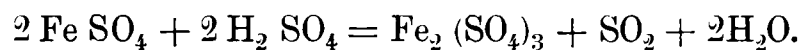
1892 NOVEMBER—DECZEMBER.

11-12. FÜZET.

ADATOK A PYRIT CHEMIAI CONSTITUTIÓJÁNAK ISMERETÉHEZ.

LOCZKA JÓZSEF-től.*

«Ha ferrisulfat concentrált oldatához (concentrált) kénsavat adunk, akkor a vízmentes sót mint fehér port nyerjük, ellenben ha vasvitriolt concentrált kénsavval forralunk, akkor kis kristályos pikkelyek vagy rhombos pyramisok keletkeznek».



A vízmentes só vízben csak lassan oldódik, hevítésnél vasoxydra és kéntrioxydra bomlik.***

HAUSHOFER*** a vas mikroreactiójáról ezeket írja: «A legtöbbvasvegyületnek concentrált kénsavval való forralásánál a sav fölöslegében oldhatlan maradék keletkezik, mely összetételére nevezve még nincs megvizsgálva, de kristályalakja által jelesen karakterizált vízmentes vassulfátot (kétség kívül ferrosulfátot) tartalmaz. Ez színtelen, vékony, de igen elesen kifejlett rhombos habitusú körülbelül 87°-nyi hegyes sík szöggel bíró táblácskákat képez. A táblácskák szögei igen gyakran le vannak tompítva, néha csak a tompák, rendszeren a hegyesek is. Kisebb kristályokon néha finom egyenes vonalat észlelhetni, mely a táblácskákat a brachydiagonális tengely irányában felezi. Ezt iker összenövési vonalnak lehetne tekinteni; a polarisatiói tünetmények erre nézve támpontot nem nyújtanak. Utóbbiak különösen akkor igen gyen-

* Előadta a társulat 1891 deczember 2-án tartott szakülésén.

** H. E. ROSCOE und SCHORLEMER: Ausführliches Lehrbuch der Chemie II. Bd. p. 507. Braunschweig, 1879.

*** Sitzungsber. d. k. bayerischen Akad. d. Wissensch. XV. Bd. Jahrgang 1885. p. 403. München, 1886.

gék és ha a táblácskák szintesen a tárgylemezen fekszenek, csak nehezen ismerhető fel, hogy a kioltási irányok ez esetben az átlóknak megfelelnek.

Tulajdonképeni torzalakok és vázak nem gyakran láthatók, de a táblácskák gyakrabban egy síkban közös brachy- vagy makrodiagonálissal nőnek össze. Nagyobb kristályok szélén gyakran symmetriásan csoportosított üregek mutatkoznak. A só vízben nagyon lassan oldódik és csak akkor veszíti el éles széleit, ha a folyadék csepp hosszabb ideig a levegőn volt.»

Továbbá: «Oly vegyületekből, a melyek mangano- és ferrosókból állanak mint pl. a triplit, triphyllin stb. ezen módon kezelve a manganosulfat eltűnő prizmatikus kristályai mellett a fentebb leírt vassulfat látszólag quadratikusan kristályai keletkeznek.»

Midőn én e reactiókat megcsináltam kísérleteimben oda törekedtem, hogy mérhető nagyobb kristályokat állítsak elő. E végből természetes és mesterséges vasvegyülettel kísérleteztem, ez alatt azt tapasztaltam, hogy nemcsak a ROSCOE-SCHORLEMMER említette ferrisulfát, hanem a ferrivegyületek általában koncentrált kénsavval forralva fehér poralakú testet adnak, míg ellenben a ferrovegyületek, továbbá a vas, pyrit, markasit a fentebb említett kristályos sót szolgáltatják. Nagyobb, mérhető kristályokat egy esetben sem sikerült előállítanom, de miután azon körülmény, hogy a pyritből épen úgy mint a ferrovegyületekből forró koncentrált kénsavval kristályos sót nyerhetni, a pyrit chemiai constitutiójának ismeretéhez adatot látszott nyújtani, azért e sót chemiai összetételének megállapítása végett vassodronyból, ferrosulfátból, vassulfürből és pyritből előállítottam. Az eljárás a következő volt.

Egy széles 200 cm³ ürtartalmú eprouvettában 1 g megtisztított s kis darabokra vagdalt vassodrony körülbelül 100 cm³ koncentrált kénsavval óvatosan hevítettem, míg forni kezdett; a kénsavat az egész kísérlet alatt forrásban kell tartani. A kénsav nemsokára megsárgul, majd fényes pikkelykék válnak ki. A forralást beszüntetjük, amikor a vas feloldódott; a keletkezett só gyorsan ülepszik, a ferrosulfátból nyert só nehezebben ülepszik le, forrón kénszintű, de kihülésnél ibolyás vagy gyengén hússzínű lesz. E só keletkezése mindig kéndioxyd fejlődésével jár, a pyrit és vassulfürnél kén is válik ki, mely kis golyókká olvadva a savban úszik, azért ezen esetekben, hogy kénmentes sót nyerjünk, a forralást addig kell folytatni, míg a kén is feloldódott, mit a kéndioxydfejlődés megszünteről tudunk meg. Kevés kén az eprouvetta felső részére is lerakódik, honnan melegítéssel könnyen eltávolítható. A pyritből, vassulfürből és a többi felhasználható anyagokból a kísérlethez annyit veszünk, a mennyi körülbelül 1 g vastartalomnak megfelel.

A pyrit és vassulfür legcélszerűbben borsó nagyságú darabkákban alkalmazandók, a ferrosulfát pedig durva poralakban veendő, mert nagyobb darabkákban igen lökdös.

A kénsavat kihülés után a sóról leöntve, a sót folytonos keverés közt 300—400 cm³ dest. vízbe öntöttem, leülepedés után decantáltam, a szűrőn kimostam s az exsiccatorban megszáritottam. A lemezkék egymásra tapadva vizet tartottak vissza, a só tömegben kemény lett, de a vizet nem veszítette el egészen, úgy hogy több próba más-más mennyiségű vizet tartalmazott.

Tudván azt, hogy a só képződési módja a kristályvizet eleve kizárja s hogy a víz ennél fogva csak mechanikailag tartatott vissza a szorosán egymásra tapadt lemezkék által, azért oly módot alkalmaztam, melylyel a sót melegítés nélkül tökéletesen és gyorsan megszáritottam. A sót ugyanis mint fentebb említettem, 300—400 cm³ vízbe öntöttem, az egészet folytonosan kevervén, leülepedés után a vizet leöntöttem, a sót 50 cm³ vízzel jól összeráztam, leülepedés után a vizet ismét leöntöttem s ezt addig ismételttem míg a só tökéletesen ki volt mosva és a mosó víz neutrális hatású lett. A sót most vagy 30 cm³ alkohollal jól összeráztam, leülepedés után az alkoholt leöntöttem és ezt még egy néhányszor ismételttem. Az alkohol eltávolítása végett a sót most ugyanígy aetherrel kezeltem. A sót végre egy nagy óraüvegre vittem át, üvegbottal vagy az ujjal addig szétteregettem, míg körülbelül egy fél óra múlva az aether elpárologván a só egészen száraz lett s a kristálykák nem tapadtak egymásra. Ha a sót vékony rétegben szétterítve néhány óráig a levegőn állni hagyjuk, az aether utolsó nyomai is eltávoznak.

Az így nyert vassók mindegyike vízben nagyon nehezen oldható; hideg és meleg sósav is nehezen oldja. A vizes oldat sárgás színű és savanyú hatású, ammoniakkal barna veres csapadékot ad, rhodankáliummal vörös színezést idéz elő, ferrocyanáliummal kék csapadék keletkezik.

A sósavval megsavanyított oldatban baryumchlorid oldata fehér csapadékot idéz elő. A sók kristályvizet nem tartalmaznak.

Ezen reactiók szerint e sók vízmentes ferrisulfátok.

A vizes oldat forralva eleinte sötétebb lesz, azután megszavarodik és sárgás barna csapadék ülepszik le.

Ha a sókat ammoniakkal leöntjük, vereses barnák lesznek, de kristályalakjukat megtartják.

A nyert vassók mikroszkopiai megvizsgálását ZIMÁNYI KÁROLY úr szíveségének köszönöm. A megvizsgálás eredménye a következő:

«A nagyon vékony kristálykák legegyszerűbb alakjukban a négyzethez közel álló rhombos négyszögek; * a legnagyobbak síkszögét a mikroszkop alatt közelítő pontossággal 92° 20'—92° 50'-nek határoztam meg. A nagyobb táblák (pyrit- és vassodronyból) oldalait keskeny, ferde fekvésű lapok szegélyezik, hasonlóan egy uralkodó véglap és egy alárendelt pyramis combinációjához. Gyakran a tábláknak két vagy mind a négy csúcsa le van tom-

* V. ö. HAUSHOFER l. c.

pitva; egyeseknél a szegélyző lapok éleit szintén azokkal tautozonál lapocskák tompítják, mintha a pyramishoz tartozó domalapok tompítanák annak sarkeleit. A többi anyagból készített sók (ferrosulfát, vassulfür, siderit) kristálykái hasonlóak, csakhogy kisebbek és nem ritkán két párhuzamos oldal irányában elnyultak, de szintén négy-, hat- vagy nyolczoldalú táblácskák. A kristálykák kettős töreése nagyon gyönges; az elsötétedés a négyszögek diagonálisa irányában történik, a vassulfürből készületeknél a négyszögek oldalaival, a megnyultaknál pedig a hossziránnyal párhuzamosan. A legnagyobb és valamivel vastagabb táblácskákön keresztül convergens sárga fénynél a forgatáskor nagyon homályosan egy fekete kereszt ágai látszanak szétválni.»

«A mint ezekből látjuk a különböző anyagból előállított sók apró kristálykái ugyan hasonlóak és egymással össze is egyeztethetők, a nélkül azonban, hogy optikai és geometriai symmetriájukat illetőleg a fennebbi észleletek alapján kétségtelen biztosat mondhatnánk.»

A sók mennyileges elemzésénél következőleg jártam el. A platin tégelyben lemért sót 200° C-ot meghaladó hőmérséknél szárítottam s mértem, a különbség adta a nedvességet. A szárított sót óvatosan vörös izzásnál kihevítettem s mértem, a második kihevítés után súlya már állandó volt, a súlykülönbség a kéntrioxydnak felel meg, a maradék pedig a vasoxydnak.

A következőkben I. a vassodronyból, II. a ferrosulfátból, III. a vassulfürből és IV. a pyritből készült sót fogja jelezni.

Mint hogy tiszta markasit és siderit nem álltak rendelkezésemre, azért az ezekből nyert sót nem elemeztem.

Egy kis magnetit kristály néhány órán át concentrált kénsavval forralva alig lett megtámadva; porrá törve ismét körülbelül egy óra hosszant concentrált kénsavval forraltatott, a legnagyobb része oldatlan maradt és egy fehér csapadék keletkezett, mely erős nagyítás mellett apró, színtelen szemecskékből áll, a melyeken kristályok körvonalait fel nem ismerhetni.

I. 0,9803 g anyag félórúig $200\text{—}242^{\circ}$ C-nál szárítva súlyából 0,0010 g-ot veszített, a nedvesség tehát 0,10%; marad 0,9793 g szárított anyag, mely 0,5883 g kéntrioxydot és 0,391 g vasoxydot adott.

II. 0,4984 g anyag félórúig $200\text{—}265^{\circ}$ C-nál szárítva 0,0012 g-ot veszített, a nedvesség tehát 0,24%; marad 0,4972 g szárított anyag, mely 0,2990 g kéntrioxydot és 0,1982 g vasoxydot adott. Ezen só nyomokban zinkoxydot tartalmazott.

III. 0,5756 g anyag $200\text{—}245^{\circ}$ C-nál szárítva 0,0003 g-ot veszített, a nedvesség tehát 0,05%; marad 0,5753 g szárított anyag, mely 0,3453 g kéntrioxydot és 0,2300 g vasoxydot adott.

IV. 0,5688 g anyag körülbelül háromnegyed órúig $200\text{—}266^{\circ}$ C-nál szárítva súlyából 0,0017 g-ot veszített, a nedvesség tehát 0,29%; marad 0,5671 g szárított anyag, mely 0,3406 g kéntrioxydot és 0,2265 g vasoxy-

dot adott. A vasoxyd 0,0003 g oldhatlan részt tartalmazott, vasoxyd tehát 0,2262 g volt. E só egy előbbi próbája csak 0,03% nedvességet adott, a fenti próba erre néhány napra rá elemeztetett, midőn az már 0,29% nedvességet tartalmazott. Ugy látszik tehát, hogy a só hygroscopikus.

Az elemzések a szárított anyagra vonatkoznak.

		Százalékokban			
		I.	II.	III.	IV.
Fe ₂ O ₃	=	39,92	39,86	39,98	39,89
ZnO	=	—	nyomok	—	—
SO ₃	=	60,08	60,14	60,02	60,06
Oldhatlan rész	=	—	—	—	0,05
		100,00	100,00	100,00	100,00

Ezen százalékos összetételű sóknak Fe₂(SO₄)₃ képlet felel meg.

		Talált				Számított
		I.	II.	III.	IV.	
Fe ₂ O ₃	=	39,92	39,86	39,98	39,89	39,99
ZnO	=	nyomok	—	—	—	—
SO ₃	=	60,08	60,14	60,02	60,06	60,01
Oldhatl. rész	=	—	—	—	0,05	—
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Ámbár ezen sók kristallographiai azonosságát a kristályok kicsisége miatt biztosan megállapítani nem lehetett, de a mint látható, chemiai tekintetben tökéletesen azonosak, a mennyiben mindegyike kristályos vízmentes ferrisulfátból áll.

Mint hogy a pyritből, concentrált kénsavval forralva, épen úgy mint a ferrovegyületekből, szintén kristályos vízmentes ferrisulfát keletkezik, ennél fogva következtetem, hogy a pyrit szintén egy ferrovegyület, a mely véleményemben azon körülmény is megerősít, hogy a pyrit mindig ferrosulfáttá és kénsavvá málík el, minek megfelelőleg a pyrit constitutiója

$Fe \begin{matrix} -S \\ | \\ -S \end{matrix}$ képlet által volna kifejezhető.

WEINSCHENK * ellenben a saját valamint RAMMELSBERG ** kísérleteiből következtetve legvalóbbszínűnek tartja, hogy a pyritnek $Fe \begin{matrix} S & - & S \\ / & S-Fe-S & \backslash \\ S & - & S \end{matrix} Fe$ képlet felel meg.

Ha ezen képlet fejezné ki a pyrit constitutióját, akkor a pyrit elmállásánál egyidejűleg ferri- és ferrosulfátnak kellene keletkezni, holott mindig csak ferrosulfáttá és kénsavvá málík el.

* GROTH Zeitschr. f. Krystallographie 1890. XVII. Bd. p. 486.

** Ber. d. Berl. Akad. 1862. p. 681.