Über die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung von Ferrisulfat und Aluminiumsulfat.

Von

F. WIRTH und BJARNE BAKKE.

Mit 2 Figuren im Text.

§ 1. Wie der eine von uns¹ bereits festgestellt hat, kristallisiert bei 25° aus einer Ferrosulfat-Aluminiumsulfatlösung unter gewissen Bedingungen das Doppelsalz $\text{FeSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ aus, das in der Natur als Halotrichit vorkommt. Eine entsprechende Ferrisulfat-Aluminiumsulfatverbindung ist dagegen aus wässrigen Lösungen nicht erhalten worden. Im allgemeinen ist eben die Neigung zur Doppelsalzbildung größer bei Salzen, deren Basen ihrem chemischen Verhalten nach verschieden sind, als bei solchen, die, wie Ferrihydroxyd und Aluminiumhydroxyd eine weitgehende Ähnlichkeit besitzen. In letzterem Falle sind dagegen Mischkristalle häufiger beobachtet worden.

Aus konzentrierter Schwefelsäure kristallisiert nach einer Angabe von ETARD² das Doppelsalz $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{aq}$, das jedoch durch Wasser sofort in die Komponenten gespalten wird.

§ 2. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Kristallisationsgang einer Ferrisulfat-Aluminiumsulfatlösung bei 25°, sowie mit der Frage, ob bei dieser Temperatur Mischkristalle bzw. Doppelsalze auftreten können. Zu diesem Zweck wurden die Löslichkeitskurven festgelegt, wobei als Komponenten $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ und H_2O gewählt wurden. Die Versuchsanordnung war genau die gleiche, wie bei der vorangehenden Arbeit über die Ferrisulfate. Diejenige Komponente, die bei den Versuchen in geringerer Menge vorhanden war, wurde in Form von Lösung zugegeben, damit sich das Gleichgewicht schneller einstellen konnte.

Die erhaltenen Resultate sind in nachstehende Tabelle 1 eingetragen.

¹ F. WIRTH, *Zeitschr. angew. Chem.* 1913, 81.

² *Bull. Soc. Chim.* 31, 200.

Tabelle 1.

Löslichkeit von Ferrisulfat-Aluminiumsulfat in Wasser bei 25°.

Nr.	Bodenkörper	In 100 g Flüssigkeit sind gelöst:				In 1000 g Flüssigkeit sind gelöst:	
		Al_2O_3 g	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ g	Fe_2O_3 g	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ g	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Mol	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Mol
1	Al-Sulfat	8.303	27.82	—	—	0.8124	—
2	„	7.764	26.01	2.422	6.064	0.7597	0.1516
3	„	7.227	24.21	3.922	9.819	0.7071	0.2455
4	„	6.460	21.64	5.199	13.02	0.6321	0.3254
5	„	4.542	15.22	9.298	23.28	0.4444	0.5820
6	Al + } Sul- Fe } fat {	3.194	10.70	12.75	31.91	0.3125	0.7978
7		3.053	10.23	12.74	31.90	0.2987	0.7975
8	Fe-Sulfat	2.993	10.03	12.95	32.42	0.2928	0.8106
9	„	2.632	8.819	13.59	34.02	0.2576	0.8507
10	„	1.978	6.626	14.31	35.82	0.1935	0.8955
11	„	1.552	5.200	15.51	38.83	0.1519	0.9707
12	„	0.699	2.342	16.95	42.44	0.0684	1.061
13	„	—	—	17.96	44.97	—	1.124

§ 3. Die Analyse der von der Mutterlauge möglichst vollkommen befreiten Bodenkörper ergab folgendes.

Bei allen Versuchen, Nr. 6 und 7 ausgenommen, tritt einer der beiden Bestandteile soweit zurück, daß von einem Doppelsalz nicht die Rede sein kann. Allein bei den Versuchen 6 und 7 war das Verhältnis von $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ im Bodenkörper = 1 : 3.964 bzw. = 1 : 5.354. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Konzentrationen, deren Differenz den Analysenfehler nicht übersteigt, stellen somit den Knickpunkt der beiden Löslichkeitskurven dar. An diesem Punkte (*d* im Diagramm I) sind also Ferrisulfat und Aluminiumsulfat als Bodenkörper mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht. Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, daß bei Versuch 7 ursprünglich Aluminiumsulfatlösung und festes Ferrisulfat zusammengebracht wurden, während die Analyse des Bodenkörpers das Vorhandensein erheblicher Mengen Aluminiumsulfat neben Eisensulfat ergab. Es hatte sich also Aluminiumsulfat abgeschieden.

Um festzustellen, ob Mischkristalle bei 25° auftreten können, wurden die Bodenkörper bei den übrigen Versuchen fest abgesaugt. Leider konnten diese vor der Analyse nicht gewaschen werden, da die beiden Komponenten sowohl in Wasser wie in Alkohol verschieden löslich sind, und das Eisensulfat außerdem noch zersetzt wird.

Die Analyse ergab, daß jedem Salz eine kleine Menge der anderen Komponente beigemischt war. Es konnte zunächst nicht entschieden werden, ob dies auf Mischkristalle oder auf anhaftende

Mutterlauge zurückzuführen war. Daher wurden zwei Versuche nach der bereits beschriebenen Restmethode analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 eingetragen.

Fig. 1.

§ 4. In Diagramm II, in dem die Prozente Al_2O_3 als Ordinaten, die Prozente Fe_2O_3 als Abszissen eingetragen sind, stellen *a* und *b* reines Aluminiumsulfat (15.33 % Oxyd) bzw. Eisensulfat

Tabelle 2.

Nr. des Versuchs	Auf 100 g Lösung		Auf 100 g Bodenk. (+anhaft. Mutterl.)	
	Al_2O_3 , g	Fe_2O_3 , g	Al_2O_3 , g	Fe_2O_3 , g
2	7.764	2.422	12.74	1.054
8	2.993	12.95	1.20	24.53

(Copiapit = 29.83 % Fe_2O_3) dar. 2—2' sowie 8—8' bilden zusammengehörige Werte von Lösung (2 bzw. 8) und Bodenkörper, dem etwas Mutterlauge anhaftet (2' bzw. 8'); die Gerade durch diese Punkte dient zur Feststellung des Bodenkörpers. Da die Verlängerung von 2—2' auf den theoretischen Wert *a* hinweist, ist es sehr wahrscheinlich, daß keine Mischkristallbildung auftritt. Dasselbe gilt von der Verlängerung 8—8', die auf *b* hinweist. In diesem Diagramm bezeichnet *A* die Löslichkeit des Aluminiumsulfats in Wasser, *B* eine gesättigte wässrige Ferrisulfatlösung. Die Kurve

Ad bezeichnet die Löslichkeitserniedrigung des Aluminiumsulfats durch steigende Mengen Ferrisulfat. Kurve *Bd* die anolge Erniedrigung des Eisensulfats. Am Punkte *d* schneiden sich die beiden Kurven, an diesem Punkte sind beide Sulfate mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht.

Fig. 2.

In das Diagramm II sind die Molzahlen, bezogen auf 1000 g Flüssigkeit, eingetragen. Die Gerade *O c* gibt die Lage der Punkte an, welche äquimolekulare Mengen der beiden Sulfate enthalten. Beim Eindampfen einer äquimolekularen Lösung der Sulfate bewegt man sich auf der Geraden *O c* nach *c*. Hier scheidet sich Aluminiumsulfat aus. Dampft man weiter bei 25° ein, so bewegt man sich von *c* in der Richtung nach *d*, d. h. es scheidet sich immer mehr Aluminiumsulfat aus, wodurch die Mutterlauge eisenreicher wird. In *d* trocknet die Lösung unter Abscheidung der beiden Sulfate ein. Dem Knickpunkt *d* entspricht ein Molverhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 0.3831$ in der Lösung.

Ergebnisse.

§ 5. a) Aus normalen Ferrisulfat-Aluminiumlösungen scheidet sich bei 25° kein Doppelsalz aus.

b) Mischkristalle sind unwahrscheinlich.

c) Lösungen, deren Molverhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ kleiner ist, als 1:0.3831, also mehr Aluminiumsulfat enthalten, scheiden anfangs Aluminiumsulfat aus und umgekehrt.

d) Die Löslichkeit des Aluminiumsulfats in Wasser kann bei 25° durch gelöstes Ferrisulfat um 62.28 % herabgedrückt werden. Die Löslichkeit des Eisensulfats wird dagegen durch Aluminiumsulfat höchstens um 29.04 % erniedrigt.

Berlin, Anorg.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1904.