

Über einen Isokonzentrationschnitt in bezug auf Schwefelsäure im Dreistoffsystem Ammoniumsulfat—Eisen(III)sulfat—Wasser bei 25 °C

Von

L. Kristanova und D. Trendafelov

Aus dem Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie an der
Bulgarischen Akademie der Wissenschaften

(Eingegangen am 5. Mai 1971)

*An Isoconcentration Section with Respect to Sulphuric Acid of
the Ternary System Ammonium Sulphate—Ferric Sulphate—
Water at 25 °C*

The system $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O}$ was investigated at 25 °C with an excess of H_2SO_4 . The crystallization ranges of the anomalous mixed crystals based on ammonium sulphate, the mixed crystals on the basis of the double-salt $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, the crystallization ranges of Iron(III)-ammonium sulphate and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ were determined. The presence of H_2SO_4 in the solution lowers the solubilities of the different phases occurring in the said system. The system $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ was partially studied at 25 °C. The crystallization range of iron-ammonium alum existing as a solid phase at equilibrium at sulphuric acid concentrations up to ca. 12% in the solution is described. It was shown that the anomalous mixed-crystals based on ammonium sulphate undergo slow changes with time.

Untersucht wird ein Isokonzentrationschnitt in bezug auf Schwefelsäure im Dreistoffsystem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O}$ bei 25 °C. Es wird ein Kristallisationsbereich von anomalen Mischkristallen auf der Basis $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei einem Eisen(III)-sulfatgehalt von 1,5% des Ammoniumsulfatgehalts ermittelt. Außerdem wird ein Kristallisationsbereich von Mischkristallen auf der Basis $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, ein Kristallisationsbereich von reinem $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und ein Kristallisationsbereich von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ festgestellt. Die Anwesenheit von Schwefelsäure in der Lösung vermindert die Löslichkeit aller Phasen im obigen System.

Untersucht wird teilweise das Dreistoffsystem $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ bei 25 °C. Es wird ein Kristallisationsbereich von $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, welches als feste Phase bis etwa 12% Schwefelsäure in der Lösung existiert, ermittelt. Es wird bewiesen, daß die anomalen Mischkristalle auf der Basis

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ metastabile, mit der Zeit langsamen Veränderungen unterliegende Systeme sind.

Das Dreistoffsystem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O}$ gehört zu jenen Systemen, in denen Doppelsalze des Alauntyps entstehen, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert bei 25 °C in einem weiten Konzentrationsbereich aus diesem System aus. Der Bereich des Eisenammoniumalauns grenzt an die Kristallisationsbereiche des Ammoniumsulfats und des Eisen(III)-sulfats. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ existiert aber als feste Phase in dem System bei 25 °C nur beim Vorhandensein eines bestimmten Überschusses an H_2SO_4 in der Lösung, da anderenfalls basische Eisensalze ausfallen¹. Über die Zusammensetzung der festen Phase im Ammoniumsulfatbereich herrschen in der Literatur verschiedene Ansichten.

Das System $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O}$ wurde erstmalig umfassend von *Cameron*² bei 25 °C untersucht. Der Autor konstatierte in weiten Konzentrationsgrenzen einen Existenzbereich von $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und einen Kristallisationsbereich von reinem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; ein Kristallisationsbereich von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ wurde nicht festgestellt, da der Autor mit kleinen schwankenden Mengen freier H_2SO_4 in der Lösung arbeitete. Auf Grund zusätzlicher Versuche, bei denen die Kristalle des reinen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit filtrierter, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ enthaltender Mutterlauge behandelt wurden, gelangte der Autor zu dem Schluß, daß das $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ adsorptiv in die Kristalle des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ eingeschlossen wird.

Schischkin und *Krogjus*^{5, 6} untersuchten teilweise das Vierstoffsystem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ bei 100 °C und konstatierten die Bildung von Mischkristallen zwischen dem wasserfreien Alaun und dem sauren Salz $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Auf Grund eingehender Untersuchungen über die Verteilung der Fe^{3+} -Ionen im System $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{O}$ stellten *Gorstein* und Mitarbeiter^{3, 4} einen Einschluß von Fe^{3+} -Ionen in die Kristalle des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ fest und nehmen die Bildung anomaler Mischkristalle an. Dieselben Autoren bewiesen an Hand speziell durchgeführter Versuche, daß die Rührdauer einen Einfluß auf den Gehalt an Beimischungen in den Ammoniumsulfatkristallen ausübt. Je nach der Rührzeit gehen die Fe^{3+} -Ionen in höherem oder geringerem Maße in die flüssige Phase über, so daß der Verteilungskoeffizient kleiner wird. Eine ähnliche Erscheinung war wesentlich früher von *Ritzel*⁷ beschrieben worden, der bei der Untersuchung eines anderen Systems, $\text{NH}_4\text{Cl—FeCl}_3\text{—H}_2\text{O}$, mit der Zeit ein Absinken des Gehaltes an Fe^{3+} -Ionen in den Kristallen konstatierte. Der Autor stieß auf erhebliche Schwierigkeiten bei dem Versuch, die Mutterlauge möglichst vollständig von den Kristallen abzusaugen. Den Mischmechanismus erklärt *Ritzel* mit Adsorption.

*D. Balarew*⁸ vertritt die Meinung, daß sich anomale Mischkristalle infolge innerer Adsorption bilden. In einer anderen Arbeit⁹ teilt derselbe Autor mit, daß die von ihm untersuchten, CoCl_2 oder FeCl_3 enthaltenden NH_4Cl -Kristalle einen bedeutenden Gehalt an bivalent gebundenem Wasser aufweisen, das die innen adsorbierten Ionen in dem reellen Kristallsystem hydratisiert.

Unlängst stellten *Chr. Balarew* und Mitarb.¹⁰ bei der Untersuchung anomaler Mischkristalle vom Typ $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CoCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ fest, daß die in dem System entstehenden anomalen Mischkristalle mit der Zeit allmählich Veränderungen unterliegen. Die Autoren erklären diese Tatsache durch Einschluß des Doppelsalzes $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in die Ammoniumchloridkristalle. Das Doppelsalz ist aber im Kristallisationsbereich des Ammoniumchlorids metastabil und zersetzt sich langsam. Die dabei freiwerdenden Kobaltionen bleiben innen adsorbiert und werden zusätzlich hydratisiert.

Um die Zusammensetzung der sich in dem System bildenden festen Phase zu bestimmen, untersuchten wir das Verhalten der Komponenten unter bestimmten Versuchsbedingungen, insbesondere bei einem Gehalt an freier Schwefelsäure in der Lösung.

Experimenteller Teil

Verwendet wurden folgende Reagentien: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 . Alle benutzten Reagentien waren analysenrein.

Die Versuche wurden in Glaskölbchen mit Schließverschluss durchgeführt, die in einen Ultrathermostat gestellt und auf der Schüttelmaschine mittels Metallhalterung befestigt wurden. Zur Erreichung des Gleichgewichts wurde bei allen Versuchen die isotherme Methode benutzt. Die Zeit, in der die flüssige Phase konstante Zusammensetzung erreicht, wurde einzeln für jede neue feste Phase ermittelt. Es wurde festgestellt, daß diese Zeit in den Kristallisationsbereichen von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 120 Stdn. beträgt.

Im Kristallisationsbereich der festen Lösung wurden die Proben 288 Stdn. bearbeitet. Die flüssige Phase wurde mit einer entsprechend thermostatierten Vakuumpipette entnommen, die feste Phase wurde auf einem Schottschen Glasfiltriertiegel G-4 abgeschieden. In den Proben aus der flüssigen Phase und dem nassen Rückstand wurden die Ammoniumionen nach der Destillationsmethode von *Parnas—Wagner*, die Fe^{3+} -Ionen durch Titration mit Bichromat (Indikator Phenylanthranilsäure), bei geringen Konzentrationen kolorimetrisch mit Sulfosalicylsäure bestimmt. Der Gesamtgehalt an H_2SO_4 wurde nach der Methode von *Fritz* und *Freeland*¹¹ durch Direkttitration mit Bariumchlorid in 30—40proz. Methanol (Indikator Alizarinrot S) bestimmt, die freie Schwefelsäure aus dem Unterschied der Gesamtmenge H_2SO_4 und der stöchiometrisch den Ammonium- und Fe^{3+} -Ionen entsprechenden Menge berechnet.

Versuchsergebnisse

I. Untersuchung des Vierstoffsystems Ammoniumsulfat—Eisen(III)-sulfat—Schwefelsäure—Wasser bei 25 °C

Untersucht wurde ein Isokonzentrationschnitt in bezug auf Schwefelsäure für das genannte Vierstoffsystem. Die Konzentration der freien H_2SO_4 wurde nach Möglichkeit konstant gehalten, nämlich 14,5 g auf 100 g Wasser in der flüssigen Phase nach Erreichen des Gleichgewichtes. Trotz des Auftretens gewisser Schwankungen im Schwefelsäuregehalt halten wir die von uns gewonnenen Ergebnisse für befriedigend, da diese

Schwankungen einen unbedeutenden Einfluß auf die Zusammensetzung der festen Phase ausüben. Die Resultate sind in Tab. 1 wiedergegeben; sie zeigt, daß sich bei 25 °C und in Anwesenheit eines Überschusses von etwa 12,7 Gew% H_2SO_4 in der Lösung der Charakter des Diagramms wesentlich ändert.

Tabelle 1

	Zusammensetzung der flüssigen Phase		H_2SO_4 auf 100 g H_2O	Zusammensetzung des feuchten Rückstandes	
	Gew% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Gew% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$		Gew% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Gew% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
1	0,0	30,8	14,8	0,0	62,2
2	0,6	30,4	14,9	0,2	65,1
3	1,6	30,4	14,5	0,3	64,2
4	2,0	30,3	14,8	0,7	59,5
5	3,2	30,2	14,7	1,1	59,1
6	4,3	30,1	—	6,3	52,3
7	4,3	20,1	14,7	12,2	39,6
8	4,8	19,8	13,6	13,4	43,7
9	5,1	17,9	14,9	13,7	43,5
10	7,3	14,8	15,6	13,4	45,0
11	9,3	13,1	13,6	14,7	44,8
12	12,5	10,7	13,4	14,4	42,5
13	17,8	8,7	—	—	—
14	18,9	7,9	14,8	15,2	38,6
15	19,3	8,6	14,7	19,1	38,2
16	19,8	8,1	14,6	32,6	29,7
17	20,2	7,4	14,5	35,1	25,1
18	22,2	5,7	13,0	35,3	26,7
19	27,7	2,8	14,8	36,7	20,0
20	35,2	0,8	11,3	41,2	20,9
21	43,0	0,4	13,1	46,3	20,2
22	44,1	0,3	14,3	47,7	19,7
23	44,2	0,3	14,0	62,6	14,5
24	44,2	0,4	14,7	85,7	4,2
25	44,4	0,0	14,5	—	—

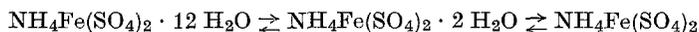
Beim Vergleich mit den von *Cameron* gewonnenen Angaben wird ersichtlich, daß die erhöhte Schwefelsäurekonzentration in der Lösung stark entsalzend auf die einzelnen sich bildenden festen Phasen wirkt. Die Löslichkeit des Eisen(III)-sulfates sinkt von rund 44,5 auf 30,7 Gew%. Der Eisenammoniumalaun wird ebenfalls stark ausgesalzen. Das Ammoniumsulfat ändert seine Löslichkeit kaum, wie es aus dem Verhalten im Dreistoffsystem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2SO_4 — H_2O ¹² zu erwarten ist. Im Bereich des Eisen(III)-sulfates wurde als feste Phase $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ konstatiert, wodurch die von *Wirt* und *Becke*¹ bei der Untersuchung des Drei-

stoffsystems $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ bei 25 °C gewonnenen Angaben bestätigt werden. Bei niedrigen Konzentrationen an $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ wurde ein sehr enger Bereich anomaler Mischkristalle auf der Basis von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ermittelt. Zwischen diesem Bereich und dem Alaunbereich wurde ein Bereich von Mischkristallen auf der Basis von $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ festgestellt.

Den mittleren Teil des Löslichkeitsdiagramms nimmt ein Existenzbereich von $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ein. Bei Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration auf über 12 Gew% wird auch ein Einfluß dieser Säure auf die Zusammensetzung der festen Phase konstatiert. Die die flüssigen und festen Phasen verbindenden Konoden schneiden sich nicht in einem der Zusammensetzung von $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ entsprechenden Punkt. Die Aufklärung dieser Erscheinung erforderte die Untersuchung des Dreistoffsystems $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$. Für dieses Dreistoffsystem existieren keine Literaturangaben.

II. Untersuchung des Dreistoffsystems Eisen(III)-ammoniumsulfat—Schwefelsäure—Wasser bei 25 °C

Systematische Untersuchungen über die Dehydratation des $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ in Lösungen von H_2SO_4 sind in der Literatur nicht anzutreffen, es existieren nur einzelne Versuchsergebnisse. So stellte *Bassett*¹³ bei Untersuchungen über die an $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ bei der Hydratation unter trockenen Tropenbedingungen auftretenden Veränderungen fest, daß die Dehydratation des Alauns in Anwesenheit eines beliebigen Überschusses an H_2SO_4 allein nach folgender Reaktion erfolgt:



Weiterhin bemerkt der Autor, daß die Dehydratation im Temperaturintervall 25—30 °C direkt bis zu wasserfr. Alaun verlaufen kann, d. h. ohne Dihydrat als Zwischenstufe. *Taylor*¹⁴ gewann aus stark schwefelsauren Lösungen dasselbe $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ präparativ.

Tabelle 2

	Zusammensetzung der flüssigen Phase		Zusammensetzung des feuchten Rückstandes		Zusammensetzung der festen Phase
	Gew%	Gew%	Gew%	Gew%	
	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	H_2SO_4	$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	H_2SO_4	
1	24,6	5,1	54,3	0,1	} $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
2	23,3	8,1	53,3	1,1	
3	21,5	11,7	54,6	0,6	
4	21,3	12,9	56,2	0,7	
5	20,9	14,1	56,4	0,1	
6	20,6	15,9	57,2	2,8	
7	20,5	19,3	55,3	3,0	

Die bei der Untersuchung der Löslichkeit im System $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ bei 25 °C gewonnenen Resultate sind in Tab. 2 wiedergegeben. Auf dem Diagramm ist ein Bereich von $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, das als feste Phase bis etwa 12 Gew% H_2SO_4 in der Lösung existiert, erkennbar. Bei höheren Säurekonzentrationen beginnt der Alaun zu zerfallen. Die Probe 3 wurde ein zweites Mal 20 Tage bearbeitet. Die Zusammensetzung der festen Phase blieb unverändert. Die Bildung eines anderen Hydrates konnte nicht festgestellt werden.

III. Untersuchung der in den festen Phasen im Laufe der Zeit auftretenden Veränderungen

Um die Natur der bei der Erforschung des Vierstoffsystems gewonnenen anomalen Mischkristalle auf der Basis $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zu erklären, wurde eine zusätzliche Untersuchung nach der Methode der isothermen Sättigungsverminderung bei Konzentrationen an $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ von etwa 0,5—1,5 Gew% (in bezug auf das Ammoniumsulfat) durchgeführt (Tab. 3).

Tabelle 3

	Zusammensetzung der flüssigen Phase		g H_2SO_4 auf 100 g H_2O	Zusammensetzung des feuchten Rückstandes	
	Gew% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Gew% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		Gew% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Gew% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
1	0,16	44,3	13,8	0,31	87,3
2	0,31	44,3	14,0	0,25	95,2
3	0,45	44,4	14,5	0,30	92,9
4	0,69	44,4	14,0	0,39	93,5

Die gewonnenen Resultate zeigen, daß die Erhöhung des Gehaltes an $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in der flüssigen Phase zur gleichzeitigen Erhöhung desselben in der festen Phase führt. Die von uns auf Grund der in Tab. 3 wiedergegebenen Angaben berechneten Werte für den Verteilungskoeffizienten zeigen das Ansteigen desselben mit der Erhöhung der Konzentration der Beimischungen [Eisen(III)-sulfat] in der Lösung. Unsere Ergebnisse stimmen mit den von *Gorstein*³, der bei bedeutend niedrigeren Konzentrationen an $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ arbeitete, gewonnenen überein.

Derselbe Autor veröffentlichte die interessante Tatsache, daß die Beimischungskomponente in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer zurück in die Lösung übergeht. Bei prolongierter Rührdauer sinkt die Konzentration der Beimischungskomponente in den Ammoniumsulfatkristallen. *Gorstein* nimmt an, daß diese Erscheinung für anomale Mischkristalle charakteristisch ist. Wie bereits erwähnt, beobachteten *Ritzel*⁷ und *Balarew* und Mitarb.¹⁰ ein ähnliches Verhalten.

Wir führten Versuche über den Einfluß der Rührdauer auf die Zusammensetzung und die Löslichkeit der festen Phase in dem Vierstoffsystem durch. Die Versuche wurden in einem doppelwandigen, mit einem Ultrathermostat verbundenen Gefäß durchgeführt. Das Rühren erfolgte mit einem Magnetrührer. Bei der Probeentnahme aus der festen Phase bemühten wir uns um ein möglichst vollständiges Absaugen der Mutterlauge.

Die gewonnenen Resultate sind in Tab. 4 wiedergegeben. Mit der Rührdauer ändert sich die Zusammensetzung der gebildeten festen Phase, und zwar sinkt ununterbrochen der Gehalt an $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bei gleichzeitigem Anstieg des $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Gehaltes. Eine ähnliche Erscheinung, bei der der Gehalt an Grundkomponente in der festen Phase sinkt, während der der Beimischungskomponente ansteigt, wurde im System $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CoCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ beschrieben¹⁰.

Tabelle 4

Nr.	Rührdauer, Stdn.	Zusammensetzung der flüssigen Phase		g H_2SO_4 auf 100 g H_2O	Zusammensetzung des feuchten Rückstandes	
		Gew% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Gew% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		Gew% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Gew% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
I	43	0,62	44,6	15,1	0,18	99,5
II	91	0,62	44,7	14,9	0,24	92,2
III	139	0,60	44,5	14,5	0,30	87,5
IV	235	0,59	44,5	14,2	0,46	86,1

Es ist offensichtlich, daß die feste Phase — anomale Mischkristalle auf der Basis $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —, die sich in dem Vierstoffsystem bildet, metastabil ist. Sie unterliegt mit der Zeit langsamen Veränderungen. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ zeichnen sich durch eine große Neigung zur Bildung des Doppelsalzes $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ aus. Die Entstehung des Doppelsalzes verläuft wesentlich schneller in Anwesenheit freier Schwefelsäure, welche den Vorgang beschleunigt; eine analoge Beobachtung machte auch *Tilmans*¹⁵ bei anomalen festen Lösungen von Eisen(III)-chlorid.

Die in der Zusammensetzung der gewonnenen anomalen Mischkristalle mit der Zeit auftretenden Veränderungen lassen sich wahrscheinlich folgendermaßen erklären: Die Kristallisation des Ammoniumsulfats wird von einem Doppelsalzeinschluß, wahrscheinlich durch innere Adsorption, begleitet. Unter den Versuchsbedingungen ist das Doppelsalz im Kristallisationsbereich des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ metastabil und zerfällt. Die Fe^{3+} -Ionen bleiben innen adsorbiert und werden hydratisiert. Infolge der Bildung von $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und der Hydratation der freigewonnenen Fe^{3+} -Ionen nimmt die Kristallmasse Wasser auf, das durch einfaches Absaugen nicht beseitigt werden kann. Die in solchen

Systemen mit der Zeit langsam auftretenden Veränderungen dauern in manchen Fällen mehrere Monate. So wurde beispielsweise im System $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{—U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{—H}_2\text{O}$ im Laufe von acht Monaten kein Gleichgewicht erreicht¹⁶.

Bei analogen, von uns mit der zweiten Serie fester Lösungen durchgeführten Versuchen, bei denen mit höheren Konzentrationen an $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in der Lösung gearbeitet wurde, traten im Laufe von 12 Tagen keine wesentlichen Veränderungen in der Zusammensetzung der festen Phase auf.

Literatur

- ¹ *F. Wirth* und *H. Bakke*, Z. anorg. Chem. **87**, 29 (1914).
- ² *F. K. Cameron*, J. Physik. Chem. **40**, 689 (1936).
- ³ *G. J. Gorstein*, Trudy Inst. khim. Reakt. [russ.], IRPEA **20**, 29 (1951).
- ⁴ *G. J. Gorstein* und *N. N. Tyutyeva*, Radiokhimiya **5**, 11 (1963).
- ⁵ *N. B. Schischkin* und *E. A. Krogius*, J. obschtsch. khim. **20**, 986 (1950).
- ⁶ *N. B. Schischkin*, J. obschtsch. khim. **21**, 456 (1951).
- ⁷ *A. Ritzel*, Chemie der Erde **1**, 9 (1919).
- ⁸ *D. Balarew*, Kolloidchem. Beih. **30**, 289 (1930); **33**, 300 (1931).
- ⁹ *D. Balarew*, Koll. Z. **83**, 319 (1938).
- ¹⁰ *Chr. Balarew*, *D. Trendafelov* und *D. Draganova*, Mh. Chem. **100**, 1115 (1969).
- ¹¹ *J. S. Fritz* und *M. Q. Freeland*, Analyt. Chem. **26**, 1593 (1954).
- ¹² *J. B. Blumberg* und *A. B. Zdanovskij*, J. obschtsch. khim. **9**, 816 (1939).
- ¹³ *H. Basset*, J. Chem. Soc. **1956**, 4705.
- ¹⁴ *D. Taylor* und *H. Basset*, J. Chem. Soc. **1952**, 4431.
- ¹⁵ *Y. J. Tilmans*, Kristallisation von Salzen aus Wasserlösungen in Anwesenheit von Beimischungen verschiedener Ionen [russ.], Frunze 1957.
- ¹⁶ *D. I. Bichovskii* und *A. A. Greenberg*, Radiokhimiya **2**, 2, 164 (1960).