

**XXVI. Beiträge zur Kenntniss der chemischen
Constitution und der Genese der natürlichen
Eisensulfate. II.**

Von

R. Scharizer in Czernowitz.

3. Die Wechselwirkungen zwischen Lösungen des normalen Ferrisulfates und Eisenniederschlägen.

Das Vorkommen basischer Ferrisulfate in oxydirten Eisenvitriollösungen hat nach dem im ersten Abschnitte dieser Arbeit ¹⁾ Mitgetheilten darin seinen Grund, dass das primäre Ferrisulfat $Fe_2S_2O_9$ bei gewissen Concentrationen der Lösung nicht mehr im Ganzen in $Fe_2S_3O_{12}$ und Fe_4SO_9 gespalten wird, sondern dass nur mehr ein von der Concentration abhängiger, zu demselben im umgekehrten Verhältnisse stehender aliquoter Theil dieser Spaltung anheimfällt.

Es war ebendort ²⁾ erwähnt worden, dass Lösungen von basischen Eisensulfaten auch durch Einwirkung von Lösungen des normalen Ferrisulfates auf Eisenniederschläge, seien dieselben reines Eisenhydroxyd oder basische Ferrisulfate, entstehen können.

Die einzige mir bekannte Angabe über diesen Gegenstand rührt von Maus her. Derselbe sagt in einem aus dem Jahre 1827 stammenden Aufsatz ³⁾ wörtlich: »Eine concentrirte Lösung von neutralem schwefel-

1) Diese Zeitschr. **30**, 209.

2) l. c. S. 226.

3) Pogg. Ann. **11**, 76. Die Angabe in Dammer's Handbuch der anorganischen Chemie **3**, 333, dass Maus (A. ch. **11**, 77) in der tiefbraunen Flüssigkeit, die man beim Digeriren einer Lösung von $Fe_2(SO_4)_3$ mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd gewinnt, $[HO]_2Fe_2[SO_4]_2$ enthalten sei, ist insofern unrichtig, als Maus in den Annales chimiques Band **11** — das soll die Abkürzung A. ch. bedeuten — gar keine Arbeit veröffentlicht hat. Es liegt hier offenbar eine Verwechslung mit Poggendorff's Annalen

saurem Eisenoxyd löst gefälltes sechstelsaures Eisen auf. Es ist aber nicht möglich, auf diesem Wege eine Flüssigkeit zu erhalten, die ganz frei von $Fe_2S_3O_{12}$ ist.«

§ 6. Die Einwirkung von Lösungen des neutralen Ferrisulfates auf Eisenhydroxyd. Zuerst war mein Augenmerk darauf gerichtet, festzustellen, ob Lösungen von normalem Ferrisulfat auch Eisenhydroxyd aufzulösen vermögen, da darüber keine Beobachtungen vorlagen. Ich liess zu diesem Zwecke Lösungen des normalen Ferrisulfates in verschiedenen Concentrationsgraden auf lufttrockenes, feingepulvertes Eisenhydroxyd einwirken, das durch Fällen einer Eisenchloridlösung mit Ammoniak in der Kälte und sorgsames Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaction hergestellt worden war. Die Reactionen wurden in kleinen Glaskölbchen vorgenommen, die, um das bei einer längeren Versuchsdauer unvermeidliche Verdunsten der Lösung auf ein Minimum herabzudrücken, mit einem Kautschukstöpsel verschlossen wurden.

In die Lösung des normalen Ferrisulfates wurde Eisenhydroxyd in solchen Mengen eingetragen, dass sich der Gesamteisengehalt der Lösung $[Fe_L]$ zum Eisengehalt des Eisenhydroxydes $[Fe_F]$ verhielten wie 16 : 1, 8 : 1, 4 : 1 und 2 : 1. Würde eine vollständige Auflösung des eingetragenen Eisenhydroxydes stattfinden, so müsste nach der Reaction das Molekularverhältniss von $Fe_2O_3 : SO_3$ in der Lösung sein :

wenn $Fe_F : Fe_L = 16 : 1$	$Fe_2O_3 : SO_3 = 1 : 2,82$
- - - = 8 : 1	- - = 1 : 2,64
- - - = 4 : 1	- - = 1 : 2,40
- - - = 2 : 1	- - = 1 : 2,00

Dass in der That eine Reaction eintritt, kann man schon aus der Farbe der Lösung nach der Klärung ersehen. Die Farbe der Lösung ist nämlich dunkler geworden, als sie ursprünglich war, und zwar um so dunkler, je mehr Eisenhydroxyd in die Lösung eingetragen worden war.

Nach Ablauf von 4, 5 und 9 Wochen wurden mit einer Saugpipette einige Cubikcentimeter der geklärten Lösung abgehoben und analysirt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

11 vor. Maus spricht aber auch an diesem Orte nicht von der Einwirkung von Ferrisulfatlösungen auf Eisenhydroxyd, sondern, wie obiges Citat zeigt, von einer Einwirkung auf basisches Ferrisulfat, und zwar auf Fe_6SO_{12} .

Tabelle XVIII.

Versuchsreihe	Dauer der Einwirkung in Wochen	I.		II.		III.		IV.	
		$Fe_L : Fe_F = 16 : 1$		$Fe_L : Fe_F = 8 : 1$		$Fe_L : Fe_F = 4 : 1$		$Fe_L : Fe_F = 2 : 1$	
		$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$	1 cm ³ enthält g						
A. $s = 4,1115$ bei $140^\circ C.$ $SO_3 : Fe_2O_3 = 3,18 : 1$ 1 cm ³ enthält: $Fe_2O_3 = 0,0494$ g $SO_3 = 0,0787 -$ $\frac{0,1281}{\cdot}$ Verdünnung ¹⁾ = 7,80	4	2,95	$Fe_2O_3 = 0,0526$ $SO_3 = 0,0777$	2,83	$Fe_2O_3 = 0,0546$ $SO_3 = 0,0773$	2,64	$Fe_2O_3 = 0,0575$ $SO_3 = 0,0750$	2,47	$Fe_2O_3 = 0,0635$ $SO_3 = 0,0775$
	5	3,02	$Fe_2O_3 = 0,0522$ $SO_3 = 0,0788$	2,85	$Fe_2O_3 = 0,0548$ $SO_3 = 0,0784$	2,62	$Fe_2O_3 = 0,0604$ $SO_3 = 0,0788$	2,33	$Fe_2O_3 = 0,0652$ $SO_3 = 0,0760$
	9	2,98	$Fe_2O_3 = 0,0524$ $SO_3 = 0,0782$	2,86	$Fe_2O_3 = 0,0550$ $SO_3 = 0,0786$	2,62	$Fe_2O_3 = 0,0595$ $SO_3 = 0,0779$	2,34	$Fe_2O_3 = 0,0669$ $SO_3 = 0,0772$
B. $s = 4,2770$ bei $150^\circ C.$ $SO_3 : Fe_2O_3 = 3,19 : 1$ 1 cm ³ enthält: $Fe_2O_3 = 0,1258$ g $SO_3 = 0,2006 -$ $\frac{0,3264}{\cdot}$ Vd = 3,06	4	2,98	$Fe_2O_3 = 0,1350$ $SO_3 = 0,2040$	2,85	$Fe_2O_3 = 0,1403$ $SO_3 = 0,1997$	2,64	$Fe_2O_3 = 0,1503$ $SO_3 = 0,1962$	2,54	$Fe_2O_3 = 0,1526$ $SO_3 = 0,1942$
	5	3,02	$Fe_2O_3 = 0,1344$ $SO_3 = 0,2026$	2,87	$Fe_2O_3 = 0,1420$ $SO_3 = 0,2036$	2,64	$Fe_2O_3 = 0,1508$ $SO_3 = 0,1987$	2,20	$Fe_2O_3 = 0,1764$ $SO_3 = 0,1944$
	9	2,98	$Fe_2O_3 = 0,1342$ $SO_3 = 0,2000$	2,85	$Fe_2O_3 = 0,1445$ $SO_3 = 0,2045$	2,62	$Fe_2O_3 = 0,1522$ $SO_3 = 0,1992$	2,28	$Fe_2O_3 = 0,1693$ $SO_3 = 0,1934$

1) Unter Verdünnung (Vd) soll die Anzahl der cm³ verstanden sein, in welchen 1 g Substanz gelöst ist.

Aus dieser Zusammenstellung geht nun hervor :

1. dass in einer Lösung von normalem Ferrisulfat, in welche Eisenhydroxyd eingetragen wird, basische Ferrisulfate entstehen;
2. dass die Basicität der neuen Lösung um so grösser wird, je mehr Eisenhydroxyd angewendet wurde;
3. dass die Basicität der neuen Lösung von der Concentration der ursprünglichen Lösung insolange gänzlich unabhängig ist, als dieselbe in Folge ihrer geringen Concentration nicht die theilweise Zersetzung des neugebildeten basischen Sulfates verursacht.

Zu dieser Bemerkung veranlassen mich die Ergebnisse einiger Versuche, die ich in Tabelle XIX wiedergebe.

(Hierher die Tabelle XIX auf S. 342.)

In der Versuchsreihe III. ist bei allen Fällen, wo die Verdünnung 3,06, 7,80, 11,73 und 15,95 ist, der Molekularquotient $\frac{SO_3}{Fe_2O_3} = 2,62$, nur bei der Verdünnung 29,29 ist derselbe gleich 2,80.

Bei der Versuchsreihe IV. dagegen beobachtet man eine Zunahme des Molekularquotienten $\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$ mit fortschreitender Verdünnung :

Vd	=	29,29	15,95	11,73	7,80	3,06
$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$	=	2,74	2,58	2,49	2,31	2,28

Alle diese Ergebnisse würden so zu sagen selbstverständlich sein, wenn stets alles in die Flüssigkeit eingetragene Eisenhydroxyd aufgelöst worden wäre. Aber bei keinem der von mir angestellten, zahlreichen Versuche fand eine vollständige Auflösung statt. Die Menge des Rückstandes war um so grösser, je mehr Eisenhydroxyd bei den Versuchen Verwendung fand.

Die Erklärung, dass eine bestimmte Menge der ursprünglichen Lösung nur eine bestimmte, lediglich von der Concentration abhängige Menge von Eisenhydroxyd aufzulösen vermöge, und dass bei allen Versuchen stets mehr Eisenhydroxyd eingetragen wurde, als dem Lösungsvermögen der Flüssigkeit entsprach, ist nicht zutreffend. Denn in diesem Falle müsste bei allen Versuchen, die mit Lösungen gleicher Concentration angestellt worden waren, dieselbe absolute Menge Eisenhydroxyd aufgelöst worden sein, und daher müsste auch der Molekularquotient $\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$ stets derselbe sein. Bei Lösungen verschiedener Concentrationen könnte wohl die absolute Menge, nicht aber die relative Menge des aufgelösten Eisenhydroxydes schwankend sein.

Tabelle XIX.

Versuchsreihe	Dauer der Versuche in Tagen	III.		IV.		V.	
		$Fe_L : Fe_F = 4 : 1$		$Fe_L : Fe_F = 2 : 1$		$Fe_L : Fe_F = 1 : 1$	
		$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$	10 cm ³ enthalten in Grammen	$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$	10 cm ³ enthalten in Grammen	$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$	10 cm ³ enthalten in Grammen
C. $s = 1,0280. \quad t = 22\frac{1}{2}^{\circ} C. \quad Vd = 29,29$ $10 \text{ cm}^3 = Fe_2O_3 = 0,4327 \text{ g} \quad SO_3 = 3,44$ $SO_3 = \frac{0,2087 - Fe_2O_3}{0,3444 \text{ g}}$	44	2,79	$Fe_2O_3 = 0,4435$ $SO_3 = 0,2044$	2,74	$Fe_2O_3 = 0,4440$ $SO_3 = 0,4973$	2,70	$Fe_2O_3 = 0,4384$ $SO_3 = 0,4867$
	150	2,80	$Fe_2O_3 = 0,4450$ $SO_3 = 0,2039$	2,74	$Fe_2O_3 = 0,4432$ $SO_3 = 0,4963$	2,78	$Fe_2O_3 = 0,4336$ $SO_3 = 0,4864$
D. $s = 1,0535. \quad t = 21\frac{1}{2}^{\circ} C. \quad Vd = 15,95$ $10 \text{ cm}^3 = Fe_2O_3 = 0,2517 \text{ g} \quad SO_3 = 3,04$ $SO_3 = \frac{0,3845 - Fe_2O_3}{0,6332 \text{ g}}$	40	2,76	$Fe_2O_3 = 0,2664$ $SO_3 = 0,3684$	2,75	$Fe_2O_3 = 0,2627$ $SO_3 = 0,3616$		
	135	2,63	$Fe_2O_3 = 0,2808$ $SO_3 = 0,3696$	2,58	$Fe_2O_3 = 0,2757$ $SO_3 = 0,3558$		
E. $s = 1,0825. \quad t = 24^{\circ} C. \quad Vd = 11,73$ $10 \text{ cm}^3 = Fe_2O_3 = 0,3754 \text{ g} \quad SO_3 = 3,17$ $SO_3 = \frac{0,5954 - Fe_2O_3}{0,9705 \text{ g}}$	40	2,64	$Fe_2O_3 = 0,4548$ $SO_3 = 0,5986$	2,60	$Fe_2O_3 = 0,4376$ $SO_3 = 0,5683$	2,53	$Fe_2O_3 = 0,4498$ $SO_3 = 0,5348$
	135	2,62	$Fe_2O_3 = 0,4429$ $SO_3 = 0,5827$	2,49	$Fe_2O_3 = 0,4576$ $SO_3 = 0,5689$	2,42	$Fe_2O_3 = 0,4453$ $SO_3 = 0,5395$

Die Tabelle XX zeigt aber, dass ungefähr doppelt so viel Fe_2O_3 aufgelöst wurde, wenn die doppelte Menge Eisenhydroxyd mit der Lösung in

Tabelle XX.

Bezeichnung der Versuche	Gehalt der Lösung an Fe_2O_3	Eingetragenes Fe_2O_3	Ungelöstes Fe_2O_3	Gelöstes Fe_2O_3
A. I.	4,6428 g	0,4064 g	0,0436 g	0,0928 g
A. II.	4,6942 -	0,2087 -	0,0276 -	0,4843 -
A. III.	4,5594 -	0,3884 -	0,0752 -	0,3432 -
B. 1 ¹⁾	4,0754 -	0,2234 -	0,0227 -	0,2024 -
B. 2	4,4704 -	0,5234 -	0,0544 -	0,4690 -
B. 3	3,8479 -	0,9624 -	0,4443 -	0,8211 -

Berührung kam. Dies gilt aber nur mit der Beschränkung auf concentrirtere Lösungen. Bei verdünnten Lösungen verschleiert nämlich die durch die Verdünnung bedingte Zersetzung des in der Lösung neugebildeten basischen Sulfates diese Beziehungen.

Dieses Verhalten widerspricht ganz und gar einem einfachen chemischen Lösungsacte und weist darauf hin, dass hier verwickeltere chemische Prozesse im Spiele sein müssen.

Eine Bestätigung dessen erbringt auch der kleine, nie fehlende Schwefelsäuregehalt im Rückstande. Da der Rückstand stets bis zum Verschwinden der Eisenreaction gewaschen worden war, so kann der Schwefelsäuregehalt desselben nicht von etwa zurückgehaltenen Lösungsresten herrühren, sondern er muss ein wesentlicher Bestandtheil des Rückstandes selbst sein.

Es bleibt zur Erklärung dieser Thatsache nur die Annahme übrig, dass von der Lösung des normalen Ferrisulfates nicht nur Eisenoxyd aufgenommen, sondern auch Schwefelsäure abgegeben wurde und zwar in um so grösserem Maasse, je mehr Eisenhydroxyd an der Reaction theilnahm. Dies erhellt aus Tabelle XVIII und XIX. In beiden Fällen ist eine Abnahme des Schwefelsäuregehaltes mit der Zunahme von Fe_F unverkennbar.

Wie rasch dieser Austausch vor sich geht, möge nachstehender Versuch illustriren. In 48,7 cm³ einer Lösung von normalem Ferrisulfat wurden 4,0715 g Eisenhydroxyd, dessen Eisengehalt (2,9947 g) ungefähr der Hälfte des Eisenoxydgehaltes der Lösung entsprach, eingetragen, gut durchgeschüttelt und dann filtrirt. Die Berührung zwischen Lösung und Eisenhydroxyd mag, die Filtration mit inbegriffen, ungefähr eine Stunde gedauert haben.

¹⁾ Hier war in Folge eines erst nachträglich entdeckten Rechnungsfehlers anstatt $\frac{1}{16}$ nur $\frac{1}{17}$ Fe_L in fester Form eingetragen worden.

	1 cm ³ der Lösung enthielt		Ver- dünnung	Quotient $\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$
	Fe_2O_3	SO_3		
Vor der Reaction	0,1272 g	0,1904 g	3,15	2,99
Nach der Reaction	0,1373 -	0,1842 -	3,11	2,68
Differenz	+0,0101 -	-0,0059 -		

Die Ursache dieser Schwefelsäureabgabe dürfte darin zu suchen sein, dass eine Lösung von normalem Ferrisulfat nicht im Stande ist, Eisenhydroxyd als solches aufzulösen. Es muss sich daher zuerst auf Kosten des Schwefelsäuregehaltes der Lösung ein basisches Ferrisulfat bilden, das dann erst der Auflösung anheimfällt.

Es ist sehr unwahrscheinlich, dass sich bei der Bildung des basischen Sulfates im Rückstande die Schwefelsäure des normalen Ferrisulfates allein beteiligt. Sicherlich spielt sich dieser chemische Process unter Mitwirkung des ungetheilten Sulfatmoleküles $Fe_2S_3O_{12}$ ab.

Wenn nämlich die Bildung des basischen Sulfates im Eisenhydroxyd dadurch zu Stande käme, dass Schwefelsäure allein aus der Lösung austritt, und zwar in um so grösserer Menge, je mehr Eisenhydroxyd in die Lösung eingetragen wurde, so müsste sich zuerst der Schwefelsäuregehalt der Lösung proportional zur Menge des in Wechselwirkung eingetretenen Eisenhydroxydes vermindern, der Eisenhydroxydgehalt aber — wenn keine Aufnahme des neugebildeten Sulfates stattfände — constant bleiben. Da aber der Zweck dieser Sulfatneubildung ist, das in einer Lösung von normalem Ferrisulfat unlösliche Eisenhydroxyd in eine darin lösliche Verbindung umzuwandeln, so wird die Schwefelsäureverminderung durch die Wiederauflösung des neugebildeten basischen Sulfates compensirt, der Eisenoxydgehalt der Lösung aber unbedingt vergrössert. Der Effect des Processes wäre dann: unbedingte Zunahme des Eisenoxydgehaltes der Lösung und facultative Abnahme des Schwefelsäuregehaltes, wenn nämlich nicht das ganze neugebildete Sulfat, sondern nur ein Theil desselben aufgelöst wurde.

Betheiligt sich dagegen das ganze Molekül $Fe_2S_3O_{12}$ an der Neubildung des basischen Sulfates, so muss sich vorerst der Eisenoxyd- und der Schwefelsäuregehalt der Lösung vermindern. Diese Verminderung wird um so grösser sein, je mehr Eisenhydroxyd in basisches Sulfat umgewandelt wurde. Dieser erste Effect der Wechselwirkung wird allerdings in den meisten Fällen durch die nachfolgende Auflösung des basischen Sulfates wieder verwischt und es kann nicht nur der volle Ersatz, beim Eisenoxydgehalte auch eine Vermehrung über das Normale eintreten. Immerhin ist aber auch der Möglichkeit Raum geboten, dass dies nicht geschieht. Am wahrscheinlichsten wird ein vollständiger Ersatz dann ausbleiben, wenn die Masse des an der chemischen Einwirkung beteiligten Eisenhydroxydes

sehr gross und die Lösung sehr verdünnt ist, weil dann aus dem Eisenhydroxyd mehr basisches Sulfat gebildet wird, als die restirende Lösung von normalem Ferrisulfat aufzunehmen vermag.

Dass die letzte Annahme die richtige ist, beweisen nachstehende Versuche.

(Siehe die Tabellen XXI und XXII auf S. 346.)

Bei beiden Versuchsreihen sinkt der Eisenoxydgehalt der Lösung unter das Normale, wenn $Fe_L : Fe_F = 1 : 2$ geworden ist. Die Tabellen XIX, XXII und XXIII, welch' letztere nur eine Ergänzung von Tabelle XVIII ist, lassen aber auch erkennen, dass bei dieser Wechselwirkung von Eisenoxydhydrat und gelöstem normalem Ferrisulfat zuerst der Eisenoxydgehalt

(Siehe die Tabelle XXIII auf S. 347.)

der Lösung zunimmt. Der Wendepunkt ist nicht bei allen Versuchsreihen derselbe. Nachstehende Zusammenstellung zeigt, dass dieser Wendepunkt zweifellos eine Function der Concentration ist. Derselbe tritt nämlich um so früher ein, je verdünnter die ursprüngliche Lösung war.

Versuchsreihen	Verdünnung	Die Menge Fe_2O_3 in 10 cm ³ Lösung betrug					
		vor der Reaction	nach der Reaction				
			$Fe_L : Fe_F = 8:1$	$Fe_L : Fe_F = 4:1$	$Fe_L : Fe_F = 2:1$	$Fe_L : Fe_F = 1:1$	$Fe_L : Fe_F = 1:2$
D.	15,95	0,2517 g	0,2734 g	0,2808 g	0,2757 g	—	—
E.	11,73	0,3731 -	—	0,4429 -	0,4576 -	0,4453 g	—
A.	7,80	0,4940 -	0,5500 -	0,5950 -	0,6690 -	0,6580 -	0,5250 g
B.	3,06	1,2580 -	1,4150 -	1,5220 -	1,6930 -	1,7740 -	1,4020 -

Dies ist nicht befremdend, denn die Aufnahmefähigkeit der Sulfatlösung für das neugebildete basische Ferrisulfat ist zweifelsohne abhängig von der Concentration, und in Folge dessen muss jener Punkt, bei welchem nicht mehr das ganze neugebildete Sulfat aufgelöst werden kann und daher mehr Eisenoxyd als $Fe_2S_3O_{12}$ in den Niederschlag übergeht, als Eisenoxyd in der Gestalt des basischen Sulfates aus demselben aufgenommen wird, bei verdünnten Lösungen früher eintreten als bei concentrirten. Aus dem gleichen Grunde wird der Punkt, bei welchem der Eisengehalt der Lösung in Folge dieser Wechselwirkung unter den Anfangsgehalt der Ferrisulfatlösung sinkt, bei verdünnten Lösungen früher erreicht werden als bei concentrirten. Deshalb kann bei den Versuchen A. und B. der Eisenoxydgehalt der Lösung, trotzdem $Fe_L : Fe_F = 1 : 2$ ist, noch immer grösser sein, als der Anfangsgehalt, weil die Concentration bei A. fast $2\frac{1}{2}$ mal, bei B. fast sechsmal grösser ist als bei den Versuchen Tabelle XXII.

Der Schwefelsäuregehalt der Lösung nimmt dem gegenüber ununter-

Tabelle XXI.

40 cm ³ der ursprünglichen Lösung enthalten in Grammen	Dauer der Einwirkung in Tagen	$Fe_L : Fe_F = 2 : 1$		$Fe_L : Fe_F = 4 : 2,5$		$Fe_L : Fe_F = 4 : 5$	
		40 cm ³ enthalten	$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$	40 cm ³ enthalten	$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$	40 cm ³ enthalten	$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$
$Fe_2O_3 = 0,0580$ Vd = 68,5 $SO_3 = 0,0879$ $\frac{0,1459}{Fe_2O_3} SO_3 = 3,03$	26	$Fe_2O_3 = 0,0590$ g $SO_3 = 0,0843$ -	2,85	$Fe_2O_3 = 0,0452$ g $SO_3 = 0,0644$ -	2,85	$Fe_2O_3 = 0,0273$ g $SO_3 = 0,0410$ -	3,00
	144	$Fe_2O_3 = 0,0572$ - $SO_3 = 0,0853$ -	2,98	$Fe_2O_3 = 0,0446$ - $SO_3 = 0,0690$ -	3,10	$Fe_2O_3 = 0,0296$ - $SO_3 = 0,0486$ -	3,28

Tabelle XXII.

40 cm ³ der ursprünglichen Lösung enthalten in Grammen	Dauer der Einwirkung in Tagen	$Fe_L : Fe_F = 2 : 1$		$Fe_L : Fe_F = 4 : 1$		$Fe_L : Fe_F = 4 : 2$	
		40 cm ³ enthalten	$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$	40 cm ³ enthalten	$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$	40 cm ³ enthalten	$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$
$Fe_2O_3 = 0,2204$ g $SO_3 = 0,3447$ - $0,5651$ g $\frac{SO_3}{Fe_2O_3} = 3,13$ Vd = 47,7	7	$Fe_2O_3 = 0,2406$ g $SO_3 = 0,3259$ -	2,70	$Fe_2O_3 = 0,2323$ g $SO_3 = 0,3078$ -	2,64	$Fe_2O_3 = 0,2149$ g $SO_3 = 0,2721$ -	2,53
	14	$Fe_2O_3 = 0,2558$ - $SO_3 = 0,3281$ -	2,49	$Fe_2O_3 = 0,2460$ - $SO_3 = 0,3088$ -	2,51	$Fe_2O_3 = 0,2148$ - $SO_3 = 0,2712$ -	2,52
	34	$Fe_2O_3 = 0,2642$ - $SO_3 = 0,3311$ -	2,51	$Fe_2O_3 = 0,2441$ - $SO_3 = 0,3071$ -	2,52	$Fe_2O_3 = 0,2101$ - $SO_3 = 0,2624$ -	2,50
	54	$Fe_2O_3 = 0,2621$ - $SO_3 = 0,3298$ -	2,52	$Fe_2O_3 = 0,2400$ - $SO_3 = 0,3046$ -	2,54	$Fe_2O_3 = 0,2070$ - $SO_3 = 0,2601$ -	2,51

Tabelle XXIII.

	Versuchsreihe	Dauer der Einwirkung in Tagen	IV.		V.		VI.	
	1 cm ³ der ursprünglichen Lösung enthält in Grammen		$Fe_L : Fe_F = 2 : 1$		$Fe_L : Fe_F = 1 : 1$		$Fe_L : Fe_F = 1 : 2$	
			1 cm ³ enthält	$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$	1 cm ³ enthält	$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$	1 cm ³ enthält	$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$
A.	$Fe_2O_3 = 0,0494 \text{ g}$ $SO_3 = 0,0787 -$ $\frac{SO_3}{Fe_2O_3} = 3,18. \quad Vd = 7,80$	7	$Fe_2O_3 = 0,0635 \text{ g}$ $SO_3 = 0,0775 -$	2,47	$Fe_2O_3 = 0,0588 \text{ g}$ $SO_3 = 0,0775 -$	2,42	$Fe_2O_3 = 0,0518 \text{ g}$ $SO_3 = 0,0646 -$	2,49
		35	$Fe_2O_3 = 0,0652 -$ $SO_3 = 0,0760 -$	2,33	$Fe_2O_3 = 0,0617 -$ $SO_3 = 0,0743 -$	2,31	$Fe_2O_3 = 0,0530 -$ $SO_3 = 0,0636 -$	2,40
		63	$Fe_2O_3 = 0,0669 -$ $SO_3 = 0,0772 -$	2,34	$Fe_2O_3 = 0,0658 -$ $SO_3 = 0,0723 -$	2,20	$Fe_2O_3 = 0,0525 -$ $SO_3 = 0,0633 -$	2,44
B.	$Fe_2O_3 = 0,1258 \text{ g}$ $SO_3 = 0,2006 -$ $\frac{SO_3}{Fe_2O_3} = 3,19. \quad Vd = 3,06$	7	$Fe_2O_3 = 0,1526 -$ $SO_3 = 0,1942 -$	2,54	$Fe_2O_3 = 0,1510 -$ $SO_3 = 0,1804 -$	2,38	$Fe_2O_3 = 0,1364 -$ $SO_3 = 0,1600 -$	2,35
		35	$Fe_2O_3 = 0,1764 -$ $SO_3 = 0,1944 -$	2,20	$Fe_2O_3 = 0,1676 -$ $SO_3 = 0,1847 -$	2,20	$Fe_2O_3 = 0,1359 -$ $SO_3 = 0,1582 -$	2,28
		63	$Fe_2O_3 = 0,1693 -$ $SO_3 = 0,1931 -$	2,28	$Fe_2O_3 = 0,1774 -$ $SO_3 = 0,1816 -$	2,05	$Fe_2O_3 = 0,1402 -$ $SO_3 = 0,1572 -$	2,24

brochen ab und zwar beträgt die Abnahme bis zum Verhältniss $Fe_L : Fe_F = 1 : 2$ circa 24 % im Mittel.

Die Beteiligung des ungetheilten Moleküls $Fe_2S_3O_{12}$ an der Bildung des basischen Sulfates ist somit bewiesen. Es bleibt nur noch übrig festzustellen, welches basische Sulfat durch die Einwirkung von $Fe_2S_3O_{12}$ auf $(HO)_6Fe_2$ entsteht. Naheliegend ist die Annahme, dass sich ein im Wasser lösliches, basisches Sulfat bildet. Das basischeste Salz, dem diese Eigenschaft zukommt, ist die Verbindung $Fe_2S_2O_9$, denn die Verbindungen Fe_2SO_6 (Utahit), Fe_4SO_9 (Glockerit) und Fe_6SO_{12} gelten als im Wasser unlöslich.

Sobald sich nach der Gleichung $(HO)_6Fe_2 + 2Fe_2S_3O_{12} = 3[HO]_2Fe_2S_2O_9$ das letztgenannte Salz bildet, wird es wegen seiner leichten Löslichkeit sofort von der Flüssigkeit aufgenommen werden. Die Menge des aufgenommenen Salzes ist aber von der Concentration der ursprünglichen Ferrisulfatlösung abhängig. Sie wächst — wie früher gezeigt wurde — mit der Concentration derselben. Da aber die Versuche lehren, dass die Menge des neugebildeten basischen Ferrisulfates um so grösser ist, je mehr Eisenhydroxyd sich an der Reaction betheiligen kann, so wird anfangs der leichten Löslichkeit des Salzes $Fe_2S_2O_9$ wegen ein grösseres Quantum desselben in Lösung gehen, als der jeweiligen Concentration der normalen Ferrisulfatlösung entspricht. Dieses Plus wird dann wieder einer nachträglichen Zersetzung nach der Gmelin'schen Gleichung anheimfallen. Es müsste sich also nach dieser Annahme ein Niederschlag bilden, dessen Menge mit der Menge des eingetragenen Eisenhydroxydes wächst, und dessen Zusammensetzung der Formel Fe_4SO_9 entsprechen müsste, vorausgesetzt, dass alles Eisenhydroxyd in basisches Ferrisulfat umgewandelt worden war. Wenn dieser Fall nicht eingetreten ist, so ist der Rückstand ein Gemenge von Fe_4SO_9 und Eisenhydroxyd. Deshalb wird der Exponent des Molekularverhältnisses $Fe_2O_3 : SO_3$ in diesem Falle grösser als 2 sein.

Diese Annahme wird auch durch die Beobachtung, dass nach dem Auflösungsprocesse wirklich wieder eine theilweise Zersetzung der Lösung eintritt, gestützt. Es scheidet sich nämlich aus der klaren, über dem Bodensatze befindlichen Lösung bei längerem Stehen eine pulverige, braune Substanz aus, die sich fest an die Wände des Glaskölbchens anlegt und dieselben undurchsichtig macht. Eine wichtige Folge dieser Zersetzung ist die Erhöhung des Molekularquotienten $\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$ auf 2,4 bei allen Lösungen, bei denen er während der neunwöchentlichen Versuchsdauer unter diese Zahl gesunken war, nach mehr als einjähriger Berührung zwischen Niederschlag und Lösung. Die Belege für das Gesagte enthält nachstehende Tabelle.

Tabelle XXIV.

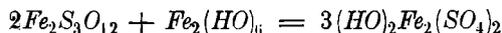
$Fe_L : Fe_F$	16:4	8:4	4:4	3:4	4:4	2:4	2:4	1:4	1:4
nach 9 Wochen	2,98	2,85	2,62	2,57	2,43	2,28	2,22	2,16	2,05
nach 1½ Jahren	2,97	2,84	2,60	2,59	2,44	2,42	2,47	2,45	2,42

Abgesehen von der Bestätigung einer vorübergehenden Uebersättigung der Lösung an $Fe_2S_2O_9$ beweisen diese Versuche, dass es auf diesem Wege nicht gelingt, Lösungen herzustellen, die dauernd mehr $Fe_2S_2O_9$ enthalten, als dem Molekularquotienten 2,4 entspricht, d. h. auf je $2Fe_2S_3O_{12}$ je $3Fe_2S_2O_9$.

Die Analysenergebnisse der Rückstände erbrachten auch keine Thatsache, welche nicht mit der oben gemachten Annahme in Uebereinstimmung zu bringen wäre. Zwar ist der Molekularquotient $\frac{Fe_2O_3}{SO_3}$ in den meisten Fällen grösser als 2; aber dies kann dadurch erklärt werden, dass eben nicht alles Eisenhydroxyd in die Reaction einbezogen worden war.

Dagegen giebt diese Theorie keine Erklärung der Thatsache, dass auch bei concentrirten Lösungen eine constante Abnahme des Eisenoxydgelantes der Lösung eintritt, wenn das Verhältniss von $Fe_L : Fe_F = 2 : 1$ überschritten ist.

Wenn nämlich die chemische Reaction nach der Gleichung:

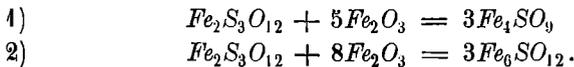


verläuft, so ist derselben ein natürliches Ziel gesetzt, sobald $Fe_L : Fe_F = 2 : 1$. Denn dann wird schon das ganze, in der Lösung vorhandene, normale Ferrisulfat zur Bildung von $Fe_2S_2O_9$ verbraucht. Ist mehr Eisenhydroxyd zugegen, als diesem Verhältnisse entspricht, so muss dieser Ueberschuss von der Reaction ausgeschlossen bleiben, weil ja kein normales Ferrisulfat für ihn mehr übrig bleibt. Bei obigem Verhältniss $Fe_L : Fe_F$ müsste also der kleinste Molekularquotient $\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$, der bei der gegebenen Concentration überhaupt möglich ist, in der Lösung beobachtet werden und dieser müsste constant bleiben, wenn auch das Verhältniss $Fe_L : Fe_F = 1 : 1$ oder $1 : 2$ wird, vorausgesetzt, dass keine Nebenreactionen den Vorgang compliciren.

Bei einem Verhältnisse von $Fe_L : Fe_F = 2 : 1$ ist aber, wie nachstehende Reactionsgleichungen beweisen, eine Verminderung des Eisenoxydgelantes der Lösung nur dann möglich, wenn die Verdünnung der Lösung so gross ist, dass selbst $4Fe_2S_2O_9$ neben $2Fe_2S_3O_{12}$ in der Lösung nicht mehr bestehen kann [vergl. die Tabelle auf S. 350 oben]. Dieser Forderung widersprechen die Beobachtungen ganz und gar.

$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$ in der Lösung nach der Re- action	Reaktionsgleichungen						Fe-Moleküle in Lösung	
							am Anfang	am Ende
2,40	$38Fe_2S_3O_{12} + 19Fe_2O_3 \text{ 1)} = 57Fe_2S_2O_9 = 6Fe_4SO_9 + 9Fe_{10}S_{12}O_{51}$						76	90
2,50	$32 \quad - \quad + 16 \quad - \quad = 48 \quad - \quad = 6 \quad - \quad + 9Fe_6S_{10}O_{42} \text{ 2)}$						64	72
2,67	$26 \quad - \quad + 13 \quad - \quad = 39 \quad - \quad = 6 \quad - \quad + 9Fe_6S_8O_{33}$						32	34
3,00	$20 \quad - \quad + 10 \quad - \quad = 30 \quad - \quad = 6 \quad - \quad + 9Fe_4S_6O_{24} \text{ 2)}$						40	36

Somit genügt die Annahme, dass der Zweck der Reaction zwischen Lösung und dem Eisenhydroxyd die Bildung eines im Wasser löslichen basischen Ferrisulfates sei, nicht zur befriedigenden Erklärung aller That-sachen. Es bleibt nur noch die Annahme übrig, dass dem angestrebten Zwecke, nämlich das unlösliche Eisenhydroxyd in eine lösliche Verbindung überzuführen, schon die Bildung eines in einer Lösung von normalem Ferrisulfat löslichen, basischen Ferrisulfates genüge. Nach den Beobachtungen von Maus und mir wird sowohl das Sulfat Fe_4SO_9 als auch das Sulfat Fe_6SO_{12} von einer $Fe_2S_3O_{12}$ -Lösung aufgenommen. Da die Natur allenthalben mit dem geringsten Aufwande an Kraft und Stoff die grössten Wirkungen zu erreichen sucht, so dürfte a priori die Bildung des Sulfates Fe_6SO_{12} wahrscheinlicher sein als die von Fe_4SO_9 . Denn bei der Bildung von Fe_6SO_{12} reicht $1Fe_2S_3O_{12}$ hin, um acht Eisenhydroxydmoleküle umzuwandeln, während bei der Bildung von Fe_4SO_9 dieselbe Menge $Fe_2S_3O_{12}$ nur fünf Moleküle $(HO)_6Fe_2$ in die lösliche Form überzuführen vermöchte. Dies beweisen nachstehende Reaktionsgleichungen:



Um auch einen analytischen Beleg für diese Ansicht beibringen zu können, habe ich folgenden Versuch gemacht: In eine Lösung von normalem Ferrisulfat wurde Eisenhydroxyd eingetragen, so dass $Fe_L : Fe_F = 8 : 1$ war. Nach acht Tagen schien der Bodensatz, der anfangs aus zwei Schichten bestand, dem freien Auge homogen. Der Bodensatz wurde nun abfiltrirt, bis zum Verschwinden der Eisenreaction gewaschen und analysirt. Derselbe enthielt 0,0648 g Fe_2O_3 und 0,0108 g SO_3 , welche Werthe genau der Formel Fe_6SO_{12} entsprechen.

Der Gang der Reaction wäre demnach folgender: Zuerst bildet sich nach der Gleichung: $Fe_2S_3O_{12} + 8Fe_2O_3 = 3Fe_6SO_{12}$ dieses basische

1) Der Einfachheit halber ist hier anstatt $Fe_2(HO)_6$ nur Fe_2O_3 geschrieben worden.

2) Hier ist die Formel verdoppelt, um die Reihe der basischen Sulfate besser hervortreten zu lassen.

Ferrisulfat. Von demselben wird dann im weiteren Verlaufe der Reaction durch die noch unverwendete Ferrisulfatlösung so viel aufgelöst, als nothwendig ist, dass in der Lösung im Maximum zwei Moleküle $Fe_2S_3O_{12}$ auf drei Moleküle $Fe_2S_2O_9$ kommen, vorausgesetzt die Concentration der Lösung gestattet es.

Ein vollkommener Verbrauch des in der Lösung enthaltenen normalen Ferrisulfates zur Bildung des basischen Salzes tritt nach der nunmehrigen Annahme erst ein, wenn $Fe_L : Fe_F = 1 : 8$ geworden ist. Es sind somit der Reaction nicht mehr so enge Grenzen gezogen wie früher, und es können nicht nur viel grössere Mengen Eisenhydroxyd umgewandelt, sondern auch aufgelöst werden. Im günstigsten Falle kann jetzt der Eisengehalt der Lösung um 25 % steigen, während nach der früheren Annahme eine Steigerung um höchstens 18,4 % möglich war.

Das entscheidende Moment für diese Annahme ist aber darin gelegen, dass sich jetzt das mit der Zunahme von Fe_F verbundene anfängliche Ansteigen und nachfolgende Sinken des Eisenoxydgehaltes der Lösung ohne Zwang als nothwendige Folge der Reaction und des Umstandes, dass der Molekularquotient $\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$ in der Lösung nicht kleiner als 2,4 werden kann, darstellt.

Um dies zu beweisen, habe ich nachstehendes concretes Beispiel berechnet. In eine Lösung, die 1,2800 g Fe_2O_3 und 1,9200 g SO_3 enthält, und deren Concentration so gross ist, dass sie das ungestörte Bestehen des Salzes $Fe_{10}S_{12}O_{51}$ ($\frac{SO_3}{Fe_2O_3} = 2,4$) ermöglicht, wird Eisenhydroxyd in wechselnden Mengen eingetragen. Die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Ergebnisse der Rechnung wurden unter Zuhülfenahme der Reactionsgleichungen:

1. $Fe_2S_3O_{12} + 8Fe_2O_3 = 3Fe_6SO_{12}$, um die Menge des zur Bildung des basischen Sulfates nothwendigen normalen Ferrisulfates zu ermitteln (Columnne a);

2. $34Fe_2S_3O_{12} + 3Fe_6SO_{12} = 8Fe_{10}S_{12}O_{51}$, um zu erfahren, wie viel Fe_6SO_{12} ungelöst bleiben muss, wenn die Lösung den Molekularexponenten 2,4 erreicht hat (Columnne e), gewonnen.

(Siehe die Tabelle auf S. 352 oben.)

Eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen der Beobachtung und diesem Beispiele kann deshalb nicht bestehen, weil ja angenommen wurde, dass eine gänzliche Auflösung des neugebildeten basischen Ferrisulfates so lange erfolgt, als der Molekularquotient $\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$ in der Lösung durch diesen Vorgang nicht unter 2,4 herabgedrückt wird. Erst wenn der Molekularquotient diesen Werth erreicht hat, findet nur mehr theilweise Auflösung

Menge des eingetragenen Eisenhydroxydes in Bruchteilen von Fe_L	a.		b.		c.		d.				e.		f. Quot. $\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$
	Dieselben benötigen, um Fe_8SO_3 zu bilden		es sind dann noch in Lösung		es sind im Niederschlag in toto		wenn partielle Auflösung erfolgt				in der Lösung sind dann		
	Fe_2O_3	SO_3	Fe_2O_3	SO_3	Fe_2O_3	SO_3	ist löslich		ist unlöslich		Fe_2O_3	SO_3	
$\frac{1}{6} = 0,0800$ g	0,0100	0,0150	1,2700	1,9050	0,0900	0,0150	—	—	—	—	1,3600	1,9200	2,82
$\frac{1}{8} = 0,1600$ -	0,0200	0,0500	1,2600	1,8900	0,1800	0,0500	—	—	—	—	1,4400	1,9200	2,67
$\frac{1}{4} = 0,3200$ -	0,0400	0,0600	1,2400	1,8600	0,5600	0,0600	—	—	—	—	1,6000	1,9200	2,40
$\frac{1}{2} = 0,6400$ -	0,0800	0,1200	1,2000	1,8000	0,7200	0,1200	0,5485	0,0580	0,3717	0,0620	1,5483	1,8580	-
1 = 1,2800 -	0,1600	0,2400	1,1200	1,6800	1,4400	0,2400	0,5252	0,0542	1,1448	0,1858	1,4452	1,7342	-
2 = 2,5600 -	0,3200	0,4800	0,9600	1,4400	2,8800	0,4800	0,2787	0,0465	2,6015	0,4555	1,2387	1,4865	-

und somit Bildung eines Rückstandes statt. Auch konnte bei dieser Berechnung die sicher nachgewiesene vorübergehende Uebersättigung der Lösung an $Fe_2S_2O_9$, die dann durch Abscheidung eines Niederschlages von Fe_4SO_3 behoben würde, nicht berücksichtigt werden.

Auch bleibt bei dieser letzten Annahme die Frage offen, warum in concentrirten Lösungen nicht alles Eisenhydroxyd aufgelöst wird, wenn auch dessen vollständige Auflösung nicht die Ueberschreitung des Molekularquotienten 2,4 in der Lösung zur Folge hätte. Ich kann auf Grund der bisherigen Beobachtungen keine Antwort auf diese Frage geben, und es muss weiteren Versuchen überlassen werden, Licht in diese Verhältnisse zu bringen.

Die obigen Versuche hatten ja ursprünglich gar nicht den Zweck, die Mechanik der sich hier abspielenden, chemischen Vorgänge aufzuklären. Sie sollten nur feststellen, ob Eisenhydroxyd von Lösungen des normalen Ferrisulfates aufgenommen wird, und ob auf diesem Wege Lösungen, die dauernd nur das basische Salz $Fe_2S_2O_9$ enthalten, dargestellt werden können. Die erste Frage ist auf Grund dieser Versuche zu bejahen, wenn sich dabei auch gezeigt hat, dass der Lösungsact selbst ein sehr verwickelter Vorgang ist. Die zweite Frage muss dagegen verneint werden. Der kleinste Molekularquotient, der in Lösung dauernd bestehen kann, ist auch hier wie in den früheren Versuchen ¹⁾ 2,4.

§ 7. Die Einwirkung von Lösungen des normalen Ferrisulfates auf Niederschläge von basischem Ferrisulfat. Maus hat schon nachgewiesen, dass diese Verbindungen von Lösungen des normalen Ferrisulfates aufgenommen werden. Meine Versuche sollten daher nur die Frage entscheiden, ob durch Auflösung solcher Niederschläge Lösungen, die nur das Salz $Fe_2S_2O_9$ enthalten, dargestellt werden können. Ich bereitete mir zu diesem Zwecke eine Lösung des normalen Ferrisulfates

1) Diese Zeitschr. 30, 230.

durch Oxydiren einer Eisenvitriollösung, die 20 g Vitriol in einem Liter Wasser enthielt, mittelst Wasserstoffsperoxyd. Die so erhaltene Lösung überliess ich dann in Berührung mit dem gleichzeitig gebildeten Niederschlage von Fe_4SO_9 der Verdunstung an freier Luft. Die Ergebnisse des Versuches sind im Nachstehenden tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle XXV.

Dauer der Verdunstung in Wochen	Specificches Gewicht der Lösung	bei $^{\circ}$ C.	20 cm ³ enthielten		$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$	Verdünnung	Es wurden aufgelöst	
			Fe_2O_3	SO_3			von x Mol. $Fe_2S_3O_{12}$	y Molek. Fe_4SO_9
			—	—	—	0,0694 g	0,1037 g	3,00
8	4,0078	49 ⁰	0,0943 -	0,1325 -	2,84	88,18	24	4
15	4,0440	24 $\frac{1}{2}$	0,1233 -	0,1697 -	2,75	68,28	48	4
27	4,0240	18	0,2187 -	0,2965 -	2,74	38,82	34	2
39	4,0740	19 $\frac{1}{2}$	0,7982 -	0,9356 -	2,44	12,42	13	2
43	4,1690	16 $\frac{1}{2}$	1,7520 -	2,0088 -	2,44	5,18	13	2

Dieser Versuch zeigt deutlich, wie die Menge des aufgelösten basischen Ferrisulfates von der Concentration der Lösung abhängig ist. Auch hier ist 2,4 der kleinste Werth, der für den Molekularquotienten $\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$ der Lösung beobachtet wurde.

Um das langwierige Verdunsten an freier Luft zu umgehen, versuchte ich eine gleiche Lösung bei 60⁰ C. abzdampfen. Es fand dabei eine partielle Zersetzung statt, wie nachstehende Zusammenstellung der Versuchsergebnisse zeigt.

Tabelle XXVI.

Volumen	Spec. Gewicht der Lösung	bei $^{\circ}$ C.	10 cm ³ enthielten		$\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$	Verdünnung
			Fe_2O_3	SO_3		
4	—	—	0,0346 g	0,0519 g	3,00	415,74
$\frac{1}{2}$	4,0449	46	0,0582 -	0,1159 -	3,97	57,46
$\frac{1}{4}$	4,0345	46	0,1233 -	0,2338 -	3,79	28,00
$\frac{1}{8}$	4,0647	46	0,2687 -	0,4673 -	3,48	13,59
$\frac{1}{16}$	4,1181	44	0,5172 -	0,8340 -	3,23	7,40
$\frac{1}{32}$	4,2707	45	1,2720 -	1,9010 -	2,99	3,15

Diese Zersetzung wird allerdings nachträglich bei zunehmender Concentration durch Auflösen des Niederschlages wieder ausgeglichen, aber es gelingt auf diese Weise nicht, eine Lösung, die basisches Sulfat enthält,

darzustellen. Daraus folgt, dass für die Existenz basischer Sulfate in Lösungen nicht allein die Concentration, sondern auch die Temperatur der Lösung ausschlaggebend ist.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser zweiten Arbeit sind:

1. Sowohl Eisenhydroxyd als auch Niederschläge von basischen Ferrisulfaten werden von Lösungen des normalen Ferrisulfates aufgenommen.

2. Während sich der Lösungsprocess bei den basischen Ferrisulfaten allem Anscheine nach ohne Zwischenreaction vollzieht, muss das Eisenhydroxyd zuerst unter Mitwirkung eines Theiles des normalen Ferrisulfates in Fe_3SO_{12} umgewandelt werden, bevor seine Auflösung erfolgen kann.

3. Die Menge des aufgelösten basischen Ferrisulfates ist bei gleichbleibender Temperatur eine Function der Concentration der Lösung.

4. Wenn aber Eisenhydroxyd in die Reaction eintritt, so ist der Werth des Molekularquotienten $\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$ der Lösung auch vom Verhältniss $Fe_L : Fe_F$ abhängig. Er wird um so kleiner, je grösser die Menge von Fe_F im Gegensatze zu Fe_L ist.

5. Vorübergehend kann der Molekularquotient $\frac{SO_3}{Fe_2O_3}$ der Lösung unter 2,4 herabsinken; dauernd können aber in der Lösung im höchsten Falle $3Fe_2S_2O_9$ neben $2Fe_2S_3O_{12}$ bestehen, was dem obigen Molekularquotienten entspricht.

6. Das basische Ferrisulfat $Fe_2S_2O_9$, welches durch diesen Auflösungs-vorgang in der Lösung neu entsteht, wird nicht allein durch Verdünnen der Lösung, sondern auch durch Erwärmen derselben wieder zersetzt.

Czernowitz, im November 1899.