Über die Löslichkeit von Zinkhydroxyd in Alkalien.

Von

OSKAR KLEIN.

Mit 1 Figur im Text.

Einleitung.

Bekanntlich löst sich Zinkhydroxyd in Alkalien auf. Man hatte angenommen, daß sich dabei Zinkate von der Formel Na_2ZnO_2 oder NaHZnO_2 ¹ bilden. Vor einigen Jahren hat aber HANTZSCH² eine Arbeit über die elektrische Leitfähigkeit und Verseifungsgeschwindigkeit alkalischer Zinklösungen veröffentlicht, worin er zu folgender Ansicht kommt: „Zinkhydrat und Berylliumhydrat verhalten sich als äußerst schwache Säure; namentlich Zinkhydrat verdient kaum mehr diesen Namen, da die Alkalizinkate in wässriger Lösung sich in erheblicher Menge überhaupt nicht nachweisen ließen, und eine alkalische Zinklösung durch spontane Abscheidung von Zinkhydrat (unter gewissen Bedingungen fast der Gesamtmenge), durch Koagulation beim Erwärmen und durch Zusatz von Kochsalz sich fast wie eine Pseudolösung verhält, also die Hauptmenge des Zinkhydrats in kolloidaler Form zu enthalten scheint.“

Man kann aber nicht einsehen, warum die Konzentration des Kolloides von der Konzentration der Lauge in solcher Weise abhängig ist, daß sie in konzentrierteren Laugen größer ist. Das aber ist ganz selbstverständlich, wenn es sich um Zinkate handelt. Diese Tatsache haben RUBENBAUER,³ HERZ,⁴ WOOD⁵ festgestellt. Weiter waren HANTZSCHS Lösungen so verdünnt, daß man in ihnen nur kleine Zinkatmengen erwarten konnte. Das Ausscheiden von Hydroxyd aus der Lösung geht auch gut ohne die Kolloidannahme zu erklären. Das hat schon OSTWALD getan. Er schreibt auf

¹ COMEY u. JACKSON, *Am. chem. Journ.* 11 (1889), 145 und FÖRSTER u. GÜNTHER, *Zeitschr. Elektrochem.* 6 (1899), 301.

² HANTZSCH, *Z. anorg. Chem.* 30, 289.

³ RUBENBAUER, *Z. anorg. Chem.* 30, 289.

⁴ HERZ, *Z. anorg. Chem.* 28, 474.

⁵ WOOD, *Journ. chem. Soc.* (1910) 886.

S. 564 in „Grundlinien“ über Berylliumhydroxyd: „Läßt man eine alkalische Lösung lange stehen oder erhitzt sie zum Sieden, so verliert sie fast alles Berylliumhydroxyd, welches sich ausscheidet. Hier entsteht die Frage, wodurch das chemische Gleichgewicht, das vorher bestanden hatte, nun gestört wird, da doch kein neuer Stoff hinzugekommen ist. Die Antwort ist dahin zu geben, daß das ausgeschiedene Berylliumhydroxyd eine andere, und zwar beständigere und weniger lösliche Form des Hydroxyds darstellt als die frisch gefällte, die in Alkalien löslich ist. Es ist mit anderen Worten die frische Lösung in bezug auf die neue Form des Hydroxyds übersättigt und kann sich deshalb nicht halten, wenn diese Form zugegen ist. Da die neue Form in den frisch hergestellten Lösungen nicht vorhanden ist, so kann die Ausscheidung erst beginnen, nachdem sich die ersten Spuren davon gebildet haben. Dies geschieht langsam bei Zimmertemperatur, schnell in der Wärme.“ Durch die folgende Untersuchung ist bestätigt worden, daß dies wenigstens für Zinkhydroxyd zutrifft.

Aus den früheren Untersuchungen geht hervor, daß Zinkhydroxyd in wenigstens zwei verschiedenen Modifikationen vorkommt. Wie unten gezeigt werden soll, existieren sogar drei Hydroxyde, die verschieden beständig sind.

Experimentelles.

Wenn man in Kalilauge Zinksulfatlösung eintropfen läßt, so entsteht zuerst um den Tropfen ein weißer Niederschlag, der sich beim Umschütteln auflöst. Wenn eine gewisse Zinkmenge eingelassen ist, bleibt schließlich die Lösung an dem Hydroxyd gesättigt. Dieser Sättigungspunkt wechselt aber sehr mit der Konzentration der Lauge. Die Lösung, die mit diesem Hydroxyd, das wir später *A* nennen wollen, gesättigt ist, scheidet aber nach einiger Zeit recht viel von einem anderen Zinkhydroxyd aus. Dies Hydroxyd nennen wir *B*; es scheidet sich recht oft in schönen Kristallen aus. Aus *B* entsteht beim Abfiltrieren und Trocknen ein neues Hydroxyd *C*, das noch weniger löslich ist. Über die Gründe, aus denen diese drei Stoffe für verschiedene Hydroxyde angesehen werden müssen, und näheres über ihr Verhalten wird später geschrieben werden.

Löslichkeit der Hydroxyde. Die Löslichkeit von *A* wurde in folgender Weise bestimmt. Eine bekannte Menge Kalilauge wurde in Erlenmeyerkolben, von 100—300 ccm Inhalt, gegossen.

Dann wurde aus einer Bürette langsam Zinksulfatlösung, die ein Mol ZnSO_4 im Liter enthielt, eingelassen. Der jedesmal entstehende Niederschlag wurde durch Umschütteln aufgelöst. Als er sich nicht mehr löste und also der Sättigungspunkt erreicht war, wurde die eingelassene Zinksulfatmenge an der Bürette abgelesen. Die Versuche wurden mit 1—6-norm. Kalilauge gemacht.

Die folgenden Zahlen wurden erhalten:

6-n. KOH	4-n. KOH	3.6-n. KOH	3-n. KOH	2.5-n. KOH	2.22-n. KOH	2-n. KOH	1.78-n. KOH	1-n. KOH
50—60	34.5	29.6	24.6	17.5	17.8	14.0	13.9	5.7
58	32.4	29.2	24.2	19.0	18.4	15.0	12.8	5.4
	33.9		25.0	18.8	17.8	14.0	12.6	
	35.0			19.5	17.8			
	33.0			19.5				
	34.8							
	34.0	29.1	24.6	18.8	17.9	14.3	13.1	5.5

Über den Kolumnen in dieser Tabelle stehen die Normalitäten der Laugen; in den Kolumnen stehen die Mengen 1-norm. Zinksulfatlösung in Kubikzentimetern, die zu 50 ccm Lösung hinzugesetzt waren.

Durch Zusatz von Zinksulfatlösung vermindert sich die Konzentration der Lauge recht bedeutend. Da für die theoretischen Betrachtungen nur die Konzentration der entstandenen Lösung und nicht die der ursprünglichen von Interesse ist, so wurde diese letztere korrigiert. Da die Lösungen nicht so sehr konzentriert sind, ist dabei angenommen worden, daß sich ihre Dichte beim Zusatz der Zinksulfatlösung nicht ändere.

In der folgenden Tabelle steht in der ersten Kolumne die ursprüngliche Konzentration der Kalilauge, in der zweiten die korrigierte und in der dritten die Zinkkonzentration, alles in Mole pro Liter ausgedrückt.

Konz. KOH	Konz. KOH korr.	Konz. Zn
6.0	2.78	0.540
4.0	2.38	0.405
3.6	2.28	0.368
3.0	2.02	0.330
2.5	1.81	0.272
2.22	1.63	0.266
2.0	1.56	0.223
1.78	1.42	0.209
1.0	0.90	0.100

Diese Zahlen werden später besprochen werden.

Da *B* aus der mit *A* gesättigten Lösung ausfällt, war es am einfachsten seine Löslichkeit folgendermaßen zu bestimmen. Eine gleiche Menge Kalilauge wurde in eine Anzahl Erlenmeyer gegossen. In jedem von ihnen wird darauf Zinksulfat in verschiedenen Mengen eingelassen, z. B. 2, 4, 6, 8, 10, 12 ccm usw. bis zum Sättigungspunkt von *A*. Nach 12—24 Stunden war aus einigen Lösungen Zinkhydroxyd ausgefallen, während die übrigen Lösungen klar blieben. Die nach 1 Tage klar gebliebenen Lösungen schieden auch nicht beim längeren Stehen (1—2 Wochen) Zinkhydroxyd aus. Man konnte in dieser Weise bestimmen, zwischen welchen Konzentrationen der Sättigungspunkt liegen würde. Durch Ansetzen von noch einigen Lösungen zwischen diesen wurde der Punkt schließlich mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt.

Folgende Ziffern wurden erhalten:

4-n. KOH	3.6-n. KOH	3.0-n. KOH	2.5-n. KOH	2.22-n. KOH	2-n. KOH	1.78-n. KOH	1-n. KOH
13	10	12.5	5	6.7	6	6.7	1.25
15	12	15	10	8.9	9	7.8	2.5
20	16	15.6	10.6	9.5	9.5 T		3.13 K
22	20	16.3	11.2	10.1			3.75
	21 T		11.8 T	10.6 T			4.13
			12.4 T	11.1 T			
23	22	16.9	13		10	8.4	5
25	23	17.5	13.6		10.5	8.9	
26	25	18.8			11		

Über dem Striche stehen die Mengen Zinksulfatlösung von den Lösungen, wo kein Niederschlag entstand. Unter dem Striche sind die, wo ein Niederschlag entstand. T bedeutet, daß die Lösungen trüb wurden. K bedeutet Kristalle von Zinkhydroxyd.

Beim Trocknen von *B* bildet sich wie gesagt *C*. Die Löslichkeit von *C* ist schon von HERZ,¹ WOOD² und RUBENBAUER³ bestimmt worden. Die meisten von ihren Versuchen sind in Natronlauge gemacht. Nur HERZ hat einen in Kalilauge gemacht. Da alle Versuche in Natronlauge recht gut mit den anderen in Kalilauge übereinstimmen, was auch theoretisch erwartet werden muß, habe ich nur einen Versuch mit Natronlauge gemacht.

Dabei wurde etwas von dem getrockneten Hydroxyd in einer Flasche mit 0.89-norm. NaOH-Lösung gegeben, worauf die Lösung einige Tage in einem Schüttelapparate geschüttelt wurde. Der Zinkgehalt der Lösung wurde dann durch Fällern mit Na_2CO_3 bestimmt. In zwei Analysen wurde folgendes erhalten.

25 ccm Lösung gaben:

$$\begin{array}{l} \text{I } 0.0655 \text{ g ZnO} \\ \text{II } 0.0642 \text{ g ZnO} \\ \hline 0.065 \text{ g ZnO} \end{array}$$

Das entspricht einer Normalität von 0.032. Der Versuch stimmt gut mit einem von RUBENBAUER überein.

Zusammensetzung der Hydroxyde. Da die drei Hydroxyde

¹ HERZ, *Z. anorg. Chem.* 28, 474.

² WOOD, *Journ. chem. Soc.* 1910, 886.

³ RUBENBAUER, *Z. anorg. Chem.* 30, 333.

verschiedene Löslichkeit haben, konnte vermutet werden, daß sie auch verschiedene Zusammensetzung haben würden. Einige Versuche haben dies zum Teil bestätigt.

Zu einer Kalilösung wurde ohne Umschütteln etwas mehr Zinksulfat, als zur Sättigung mit *A* erforderlich ist, zugesetzt. Dabei bildete sich ein Niederschlag von *A*, der schnell abfiltriert wurde. Der Niederschlag wurde dann auf einem Tonteller getrocknet, und darauf analysiert. Das Präparat wurde erst geglüht bis alles Wasser weg war. Um den Zinkgehalt zu bestimmen, wurde es in Salzsäure aufgelöst, und darauf als basisches Karbonat mit Na_2CO_3 niedergeschlagen, und schließlich als Oxyd gewogen. Folgende Ziffern wurden erhalten:

Substanz- mengeing	Menge ZnO in g	Menge H ₂ O in g	% ZnO	% H ₂ O	% ZnO ber.	% H ₂ O ber.
0.2729	—	0.0251	—	9	90	10
0.3485	0.3100	—	90	—	90	10
0.2965	0.2596	0.0338	88	11	90	10
			89	10		

Unter ber. stehen die für die Formel $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ berechneten Prozente. Die Übereinstimmung wird genügend sein, da es wegen der Unbeständigkeit von *A* unmöglich ist, es vollkommen rein darzustellen. Das Hydroxyd *A* ist also $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$.

Aus den *A*-Lösungen entsteht *B* gewöhnlich als ein weißer Niederschlag. In verdünnter Lauge dagegen kristallisiert es sehr schön aus. Die Kristalle scheinen Oktaeder und Dodekaeder zu sein, werden also wahrscheinlich dem regulären System angehören. In Natronlauge entstehen die Kristalle sogar in recht konzentrierten Lösungen. Dabei treten recht leicht Übersättigungserscheinungen auf. Diese haben die Löslichkeitsbestimmung in Natron erschwert. Deshalb sind da keine genaueren Versuche angestellt. Die Löslichkeit scheint aber ungefähr gleich der in Kali zu sein. Da die Kristalle dieselbe Löslichkeit wie der weiße Niederschlag von *B* haben, so werden sie mit diesem sicherlich identisch sein. Dafür spricht auch die Tatsache, daß sie zusammen mit diesem existieren können. Die Zusammensetzung von *B* ist in derselben Weise wie die von *A* bestimmt worden. Die Zahlen zeigen, daß sie der Formel $\text{Zn}(\text{OH})_2$ entspricht.

Wie gesagt bildet sich beim Trocknen von *B* sehr schnell *C*. Die Analysen beweisen also eigentlich nur, daß *C* die Zusammen-

Weißer Niederschlag von *B*.

Substanz- menge in g	Menge ZnO in g	Menge H ₂ O in g	% ZnO	% H ₂ O	% ZnO ber.	% H ₂ O ber.
0.3888	—	0.0662	—	17.3	81.9	18.2
Kristalle von <i>B</i> .						
0.7916	—	0.1472	—	18.5	81.9	18.2
0.9920	0.8164	—	82.3	—	81.9	18.2

setzung $\text{Zn}(\text{OH})_2$ hat. Sehr wahrscheinlich wird aber auch *B* dieselbe Formel haben, denn sonst würde die Zusammensetzung der Präparate von *B* nicht konstant sein, sondern sich allmählich verändern, was aber nicht der Fall ist.

Theoretisches.

SLADE¹ hat neulich versucht, auf die Löslichkeit von Aluminiumhydroxyd in Laugen das Massenwirkungsgesetz anzuwenden. Unter Annahme, daß es als einbasische Säure wirkt, gelangt er zu folgender Gleichung:

$$\frac{a}{b-a} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \cdot \frac{k}{k_w},$$

worin a die Aluminiumkonzentration, b die Laugenkonzentration, α_1 und α_2 die Dissoziationen des Aluminats und der Base, k und k_w die Ionenprodukte der Aluminiumsäure und des Wassers sind. Dann

hat er $\frac{a}{b-a}$ berechnet und hat gefunden, daß es sich beim

Anwachsen von b etwas verkleinert, wie es auch theoretisch zu erwarten ist, da die Dissoziationen der Basen sich gewöhnlich schneller ändern als die der Salze.

Ich habe die entsprechenden Rechnungen beim Zinkhydroxyd ausgeführt.

Wir wollen mit *A* anfangen. Da es die Formel $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ hat, liegt es nahe anzunehmen, daß es folgendermaßen in Ionen zerfällt: $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{O}_3 = 2\text{H}^+ + \text{Zn}_2\text{O}_3''$.

Da wir es nur mit gesättigten Lösungen zu tun haben, so gestaltet sich die Massenwirkungsgleichung folgendermaßen:

$$[\text{H}']^2 \cdot [\text{Zn}_2\text{O}_3''] = k_1$$

oder da $[\text{H}'][\text{OH}'] = k_w$ ist

¹ SLADE, *Zeitschr. Elektrochem.* 17 (1911), 261.

$$\frac{[\text{Zn}_2\text{O}_3'']}{[\text{OH}']^2} = \frac{k_1}{k_w^2} \quad (1)$$

wo die Klammern andeuten, daß die Konzentrationen gemeint sind.

Wenn ein Salz von A entsteht, wirkt Zinksulfat nach folgender Gleichung auf Kali ein:

Jedes Mol Zn nimmt also 3 Mole KOH weg.

Lassen wir die Buchstaben die entsprechenden Bedeutungen wie in der SLADEschen Gleichung haben, so bekommen wir

$$[\text{Zn}_2\text{O}_3'] = \frac{1}{2}a\alpha_1; [\text{OH}] = (b-3a)\alpha_2$$

und also nach (1)

$$\frac{a\alpha_1}{(b-3a)^2\alpha_2^2} = 2 \frac{k_1}{k_w^2} \quad (2)$$

Dabei habe ich, wie es auch SLADE getan hat, die undissoziierte Säure vernachlässigt. Das wird sicherlich sehr wenig ausmachen, da die Löslichkeit von Zinkhydroxyd in reinem Wasser äußerst gering ist, und die Konzentration der undissoziierten Säure in den gesättigten Lösungen konstant bleiben muß.

Da die Dissoziationen der gleichartigen Salze ungefähr gleich sind, habe ich für α_1 die Dissoziation von Kalium bez. Natriumsulfat genommen. Die Dissoziation der Base muß gleich der von $b-3a$ gesetzt werden, da dies die Konzentration des Kalis in der Lösung ist.

In der folgenden Tabelle sind die Versuche mit A berechnet.

a	b	α_1	α_2	$\frac{1}{2} \cdot \frac{a\alpha_1}{(b-3a)\alpha_2^2}$
0.540	2.78	0.49	0.69	0.21
0.405	2.38	0.51	0.69	0.16
0.368	2.28	0.51	0.69	0.15
0.330	2.02	0.52	0.72	0.16
0.272	1.81	0.54	0.72	0.15
0.266	1.63	0.54	0.73	0.20
0.223	1.56	0.55	0.72	0.15
0.209	1.42	0.56	0.74	0.17
0.100	0.90	0.60	0.76	0.15
				0.156

Die Übereinstimmung ist vollkommen genügend. Nur zwei Werte weichen stärker ab, was von Versuchsfeldern herrühren wird.

Wenn ein *B*-Salz sich bildet, wirkt Zinksulfat folgendermaßen auf Kali ein:

Von jedem Mole Zn werden also 4 Mole KOH weggenommen. *B* zerfällt nach folgender Gleichung in Ionen.

Die Gleichgewichtsgleichung wird also:

$$[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{ZnO}_2^{--}] = k_2$$

oder

$$\frac{[\text{ZnO}_2^{--}]}{[\text{OH}^+]^2} = \frac{k_2}{k_w^2}$$

und da

$$\text{ZnO}_2^{--} = a\alpha_1; [\text{OH}^+] = (b-4a)\alpha_2$$

$$\frac{a\alpha_1}{(b-4a)^2\alpha_2^2} = \frac{k_2}{k_w^2} \quad (3)$$

In folgender Tabelle sind die Zahlen für *B* berechnet.

<i>a</i>	<i>b</i>	α_1	α_2	$\frac{a\alpha_1}{(b-4a)^2\alpha_2^2}$
0.310	2.76	0.53	0.66	0.18
0.297	2.54	0.53	0.67	0.19
0.248	2.26	0.55	0.68	0.17
0.200	2.00	0.56	0.69	0.16
0.174	1.85	0.56	0.70	0.15
0.160	1.68	0.57	0.72	0.16
0.138	1.54	0.58	0.72	0.16
0.06 (ungefähr)	0.94	0.64	0.75	0.14
				0.163

Die Konstante ist in den vier ersten Zahlen im Mittel 0.17, in den vier letzten 0.15, also etwas größer in den konzentrierteren Lösungen. Das kann aber daher rühren, daß die Dissoziation in diesen Lösungen nicht vollständig in 2K^+ und ZnO_2^{--} vor sich geht. Wahrscheinlich wird ein Teil in K^+ und KZnO_2^{--} und davon wieder ein Teil in K^+ und ZnO_2^{--} gespalten. Nennen wir den ersten Dissoziationsgrad α' und den zweiten α'' so wird $\text{ZnO}_2^{--} = a\alpha'\alpha''$. Und da wahrscheinlich α' nicht viel verschieden von α_1 ist, so ist die ZnO_2^{--} -Konzentration kleiner als die, welche bei der vorigen Rechnung angenommen ward. Die Konstante hat also einen kleineren Wert als den berechneten.

Für C erhält man fast dieselbe Gleichung wie (3).

Der Unterschied ist nur der, daß bei den Versuchen mit C vom festen Hydroxyd und nicht von Zinksulfat ausgegangen ist. Das Hydroxyd wirkt nach der Gleichung:

auf Natron ein.

Von jedem Mole Zn werden also nur zwei Mole NaOH weggenommen. $[\text{OH}^-]$ wird deshalb $(b-2a)\alpha_1$ und die Gleichung:

$$\frac{a\alpha_1}{(b-2a)^2\alpha_2^2} = \frac{k_3}{k_w^2} \quad (4)$$

In den folgenden Tabellen sind die Versuche mit C , die ich habe finden können, berechnet:

WOODS Versuche.

a	b	α_1	α_2	$\frac{a\alpha_1}{(b-2a)^2\alpha_2^2}$
0.0425	0.9280	0.65	0.70	0.079
0.0129	0.5414	0.73	0.75	0.063
0.0057	0.3871	0.79	0.75	0.057
0.0031	0.2636	0.82	0.76	0.067
		HERZ' Versuch		
0.022	0.788	0.72	0.74	0.052
		Mein Versuch.		
0.032	0.89	0.67	0.70	0.067

RUBENBAUER'S Versuche.

a	b	α_1	α_2	$\frac{a\alpha_1}{(b-2a)^2\alpha_2^2}$
0.280	6.25	0.46	0.25	0.063
0.190	3.23	0.50	0.47	0.053
[(0.740)]	2.08	0.86	0.73	[(1.4)]
0.135	1.43	0.54	0.64	(0.135)
0.034	0.94	0.67	0.69	0.061
0.012	0.43	0.74	0.75	0.091
0.0036	0.22	0.81	0.77	(0.110)

Zusammenfassung der besten Werte von $\frac{k_3}{k_w^2}$.

(Siehe Tabelle, S. 167.)

Wie man aus diesen Tabellen sieht, stimmen die Gleichungen (2), (3) und (4) so gut, wie man erwarten kann. Die meisten Ab-

<i>a</i>	<i>b</i>	$\frac{k_3}{k_w^2}$
0.280	6.25	0.063
0.190	3.23	0.053
0.043	0.93	0.079
0.034	0.94	0.061
0.032	0.89	0.067
0.022	0.79	0.052
0.013	0.54	0.063
0.0057	0.39	0.057
0.0031	0.26	0.067
		0.062

weichungen lassen sich als Versuchsfehler erklären. Nur der doppelt eingeklammerte Wert bei RUBENBAUER kann unmöglich ein Versuchsfehler sein, da der *a*-Wert mehr als doppelt so groß ist wie die von *A* in gleichkonzentrierter Lauge. Wahrscheinlich wird diese Abweichung von einem Rechenfehler herrühren. Die Werte, die unter dem Mittelwerte liegen, z. B. der HERZsche werden wahrscheinlich leicht zu erklären sein. HERZ hat nämlich, um sein Hydroxyd zu trocknen, es etwas erhitzt. Nun vermindert es aber durch Erhitzen seine Löslichkeit. Ob das von der Bildung einer neuen Modifikation wie bei Chromhydroxyd herrührt, muß dahingestellt bleiben.

In einem Versuche wurde das Hydroxyd im Trockenschrank auf etwas über 100° erhitzt. Dann wurde die Löslichkeit in 0.89-norm. Natronlauge bestimmt. 25 ccm Lösung gaben in zwei Versuchen 0.0438 g und 0.0463 g ZnO. Dies entspricht einer Normalität von 0.022, während *C* 0.032 hat.

Die beigefügten Kurven stellen die Versuche mit *A*, *B* und *C* dar. Die Abszissen stellen die Laugenkonzentrationen, die Ordinaten die Zinkkonzentrationen dar. Man sieht, daß überall, wo die Konstante einen abweichenden Wert hat, die Kurven auch unregelmäßig werden.

Schluß.

Wir hatten

$$\frac{k_1}{k_w^2} = 0.156; \frac{k_2}{k_w^2} = 0.163; \frac{k_3}{k_w^2} = 0.062$$

gefunden. Kennen wir also das Ionenprodukt des Wassers, so können k_1 , k_2 und k_3 berechnet werden. Bei 18° hat k_w den Wert

$0.66 \cdot 10^{-14}$ und also $k_1 = 0.68 \cdot 10^{-29}$; $k_2 = 0.71 \cdot 10^{-29}$, $k_3 = 0.27 \cdot 10^{-29}$. Aus diesen Werten darf man aber nicht die Löslichkeit in reinem Wasser berechnen, denn da wird die Spaltung in Zn^{++} und 2OH^- ebenso bedeutend sein wie die Säurespaltung. Sie gelten nur in basischer Lösung, wo die basische Spaltung so weit zurückgedrängt wird, daß sie vernachlässigt werden kann.

Damit ist die Löslichkeit von Zinkhydroxyd in starken Alkalien bei Zimmertemperatur aufgeklärt. Es bilden sich Zinkate. Das in den an Zink gesättigten Lösungen als Bodenkörper vorhandene Zinkhydroxyd hat je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Zusammensetzung und Beständigkeit und daher auch verschiedene Löslichkeit. So wurde in vorstehender Abhandlung die Existenz von drei verschiedenen Zinkhydroxyden erwiesen. Anzeichen für das Auftreten von kolloidalen Lösungen von Zinkhydroxyd in Alkalien konnten nicht gefunden werden. Alle Erscheinungen, die zu dieser Annahme Veranlassung gaben, lassen sich zwanglos durch die hier bewiesene Existenz von verschiedenen Zinkhydroxyden erklären.

Die gleiche Untersuchungsmethode, die in der vorstehenden Untersuchung auf Zinkhydroxyd angewandt wurde, läßt sich auch auf die anderen in Alkalien löslichen Hydroxyde, also auf Beryll-, Aluminium-, Chrom-, Bleihydroxyd usw. anwenden. Und es ist zu erwarten, daß sie ähnliche Resultate, wie sie von OSTWALD für Beryllhydroxyd vorausgesagt und hier für Zinkhydroxyd erwiesen wurden, auch bei den anderen Hydroxyden liefern wird.

Zusammenfassung.

I. Von Zinkhydroxyd existieren bei Zimmertemperatur wenigstens 3 Modifikationen *A*, *B* und *C*. *A* hat die Formel $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$, *B* und *C* haben die Formel $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

II. Von diesen Hydroxyden ist *A* am unbeständigsten und also am löslichsten. Dann kommen der Reihe nach *B* und *C*.

III. Die Hydroxyde bilden in starken Alkalien Zinkate, und wirken dabei als zweibasische Säuren, sind also nicht kolloidal gelöst.

IV. Aus dem Massenwirkungsgesetze lassen sich für die Gleichgewichte der Hydroxyde in den alkalischen Lösungen die drei Gleichungen ableiten

$$\frac{a\alpha_1}{(b-3a)^2\alpha_2^2} = 2 \cdot \frac{k_1}{k_w^2} \quad (1)$$

$$\frac{a\alpha_1}{(b-4a)^2\alpha_2^2} = \frac{k_2}{k_w^2} \quad (2)$$

$$\frac{a\alpha_1}{(b-2a)^2\alpha_2^2} = \frac{k_3}{k_w^2} \quad (3)$$

die gut mit der Wirklichkeit stimmen. Die Konstanten haben die Werte:

$$k_1 = 0.68 \cdot 10^{-29}$$

$$k_2 = 0.71 \cdot 10^{-29}$$

$$k_3 = 0.27 \cdot 10^{-29}$$

Die vorliegende Arbeit ist in dem Nobelinstitut für physikalische Chemie unter Leitung von Herrn Professor E. RIESENFELD ausgeführt worden, wofür ich ihm hiermit meinen besten Dank ausspreche. Gleichfalls muß ich Herrn Professor S. ARRHENIUS für die freundliche Durchsicht des Manuskriptes an dieser Stelle danken.

Aus Vetenskapsakademiens Nobelinstitut, Stockholm, Sommer 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1911.