Anormales Verhalten bei der Hydrolyse der Salze von Zn, Mg, Th, Ce, Ni und Co.

Von

HENRY GEORGE DENHAM.¹

Mit 3 Figuren im Text.

Einleitung.

Zahlreiche Methoden sind zum Messen der Hydrolyse in Salzlösungen benutzt worden. Von ihnen mögen diejenigen erwähnt werden, welche auf der Bestimmung der Inversion des Rohrzuckers, der Hydrolyse von Methylacetat, des elektrischen Leitvermögens, der Gefrierpunktserniedrigung und der Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln beruhen. Diese Methoden sind angewendet worden bei den Untersuchungen von LEY,² BRUNER,³ WALKER und ASTON,⁴ BREDIG,⁵ KAHLENBERG, DAVIS und FOWLER⁶ und CARRARA und VESPIGNANI.⁷ BREDIG und FRÄNKEL⁸ haben neuerdings eine neue Methode beschrieben, durch die die Konzentration des H⁺-Ions bis hinab zu weniger als $\frac{1}{1000}$ -Normalität genau bestimmt werden kann, aber nichtsdestoweniger ruft die Gegenwart von Neutralsalzen einen störenden Einfluss hervor.

In der vorliegenden Mitteilung ist die Wasserstoffelektrode benutzt worden, um die Konzentration der H⁺-Ionen in wässrigen Salzlösungen zu bestimmen. Diese Methode ist besonders zweck-

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

² LEY, *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 193.

³ BRUNER, *Zeitschr. phys. Chem.* **32** (1900), 133.

⁴ WALKER und ASTON, *Journ. Chem. Soc.* **67** (1895), 576.

⁵ BREDIG, *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 289.

⁶ KAHLENBERG, DAVIS und FOWLER, *Am. Chem. Soc. Journ.* **21** (1898), 1.

⁷ CARRARA und VESPIGNANI, *Gazz. Chim. Ital.* **30** II (1900), 35.

⁸ BREDIG und FRAENKEL, *Z. f. Elektrochem.* **11** (1905), 525.

mäßig, wenn wir mit sehr kleinen H^+ -Ionenkonzentrationen zu tun haben, allerdings ist sie nicht anwendbar auf Salze von weniger edlen Metallen als Wasserstoff, noch bei polyvalenten Kationen (wie Fe^{+++}), welche durch Wasserstoff zu Kationen von niedrigerer Wertigkeit reduziert werden. Das Verfahren ist auch unzulässig bei Salzen mit reduzierbaren Anionen wie NO_3 . Im Laufe dieser Untersuchung ist eine Arbeit von BJERRUM¹ veröffentlicht worden, in der dasselbe Verfahren zur Untersuchung der Chromichloridlösungen Verwendung gefunden hat.

Apparat.

Die benutzte Wasserstoffelektrode war nach dem von WILSMORE² benutzten Typus hergestellt worden. Das andere Halbelement bestand aus einer normalen Kalomelektrode (0.560 Volt); Wasserstoff- und Kalomelektrode waren durch eine gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat verbunden, durch welche, wie ABEGG und CUMMING³ neuerdings gezeigt haben, das Flüssigkeitspotential zum Verschwinden gebracht wird. Der übrige Teil des Apparates bestand aus einer Gleitdrahtbrücke, Akkumulator, Cadmiumzelle und LIPPMANNSchem Elektrometer. Die Temperatur der Versuche betrug 25°; sie wurde aufrecht erhalten durch einen geeigneten Wasserthermostaten. Die Lösungen wurden immer hergestellt mit Leitfähigkeitswasser (1.2×10^{-6} bis 2.5×10^{-6}), indem die erforderliche Wassermenge auf eine gewogene Menge des Salzes gehebert wurde. Die Lösungen wurden aufgehoben in mit Dampf ausgeblasenen Flaschen aus Jenaer Glas, welche mit einem Natronkalkrohr gegen Eintritt von Kohlendioxyd geschützt waren. Die Flaschen mit diesen Lösungen wurden im Thermostaten aufbewahrt. Um die Konzentration des Wasserstoffions zu bestimmen, wurde die erforderliche Menge der Lösung in den Apparat der Wasserstoffelektrode hineingehebert.

Messmethode und Theorie.

Das Potential der Wasserstoffelektrode ist gegeben durch die Formel

$$\pi_1 - \pi_0 = \frac{RT}{F} \log [H^+],$$

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 59 (1907), 336.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 35 (1900), 296.

³ *Z. f. Elektrochem.* 13 (1907), 17.

wo π_1 das Potential einer Lösung der Konzentration $[H^+]$ und π_0 das Potential einer in bezug auf H^+ -Ionen normalen Lösung ist. R , T , F haben die gewöhnliche Bedeutung. In Übereinstimmung mit dem Beschlufs der Kommission für Elektrodenpotentiale der Deutschen Bunsen-Gesellschaft wird hier unter Elektrodenpotential verstanden: Positives Potential der Elektrode — Positives Potential der Lösung. Nehmen wir das absolute Potential der norm.-Kalomel-elektrode zu + 0.560 Volt, so können wir nach WILSMORE setzen: $\pi_0 = + 0.277$ Volt, woraus man dann leicht $[H^+]$ berechnen kann. In einer kürzlich vom Verfasser¹ veröffentlichten Mitteilung ist dies Verfahren für die Untersuchung der Hydrolyse der Salze von Anilinium, Ammonium, Chrom, Aluminium, Thallium, Nickel und Kobalt verwendet worden. Es ist möglich gewesen, einen Einblick zu gewinnen in die Konstitution der basischen Salze oder Hydrate durch Betrachtung der Konstanten, welchen man aus den theoretischen Formeln $\frac{x^2}{(1-x)v}$, $\frac{x^3}{(1-x)v^2}$ usw. erhält.

In diesen Fällen wiesen die erhaltenen Resultate auf die Tatsache, daß die Hydrolyse zu einem homogenen System führt und daß die gebildeten Hydrate oder basischen Salze sich in wahrer Lösung befinden. Es haben sich jedoch gewisse Anomalien, z. B. bei den Salzen von Zink, Magnesium, Thorium, Cerium insbesondere gezeigt, bei denen die Versuche deutlich die Möglichkeit ergaben, daß in diesen Fällen Pseudolösungen gebildet werden, in denen die basischen Salze oder die Hydrate sich im Zustand kolloidaler Suspension befinden. Die heterogene Natur des Systems hat in gewisser Weise verhindert, daß ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. So zeigten die Messungen der Konzentration des H^+ -Ions, daß diese GröÙe eigenartigen Veränderungen unterliegt und während der Zeit (einen Monat), während welcher die Lösungen gemessen wurden, keinen konstanten Endwert erreicht hatte.

Experimenteller Teil.

Zinksulfat.

Das Salz wurde hergestellt durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Leitfähigkeitswasser. Die Analysen gaben 33.43 und 33.41% SO_4 , während theoretisch 33.40% vorhanden sind.

¹ *Journ. Chem. Soc.* 93 (1908), 22.

Die folgende Tabelle zeigt, daß, obwohl die Lösung fast einen Monat lang gemessen wurde, doch die H^+ -Ionenkonzentration nie einen Gleichgewichtszustand zu erreichen schien. In dieser Tabelle, wie auch in allen folgenden, steht in der ersten Spalte das Alter der

Tabelle 1 (Fig. 1).

Element: $H_2 \mid ZnSO_4 \mid NH_4NO_3 \mid$ Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[H] \times 10^5$
0	0.5694	-0.0094	11.8
1	0.5531	0.0069	21.8
2	0.5969	-0.0369	3.9
4	0.5578	0.0022	18.2
5	0.5777	-0.0177	8.3
6	0.5787	-0.0187	8.1
7	0.5710	-0.0110	10.9
8	0.6151	-0.0551	1.9
9	0.6136	-0.0536	1.9
11	0.5715	-0.0115	10.9
12	0.5618	-0.0018	15.8
18	0.5527	0.0073	22.4
19	0.5472	0.0128	28.1
20	0.5485	0.0115	26.3
22	0.5563	0.0037	18.6
23	0.5672	-0.0072	12.6
25	0.5705	-0.0105	10.9
26	0.5585	-0.0012	17.4

Tabelle 2.

Element: $H_2 \mid ZnSO_4 \mid NH_4NO_3 \mid$ Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[H] \times 10^6$
1	0.5906	-0.0306	5
3	0.5664	-0.0064	12.9
4	0.5806	-0.0206	7.4
5	0.5998	-0.0398	3.4
6	0.5733	-0.0133	10
7	0.5800	-0.0200	7.58
8	0.5971	-0.0371	3.9
10	0.5618	-0.0018	15.5
11	0.5594	0.0006	17.4
17	0.5553	0.0047	20.4
18	0.5441	0.0159	37.6
19	0.5526	0.0074	22.4
20	0.5463	0.0137	28.3
21	0.5493	0.0107	25.7
22	0.5457	0.0143	30.2
24	0.5364	0.0236	42.6
25	0.5526	0.0074	22.4

Lösung in Tagen. E.M.K. ist die gemessene elektromotorische Kraft, π_1 ist das Wasserstoffpotential der Lösung und $[H^+]$ ist die berechnete Konzentration der H^+ -Ionen.

Tabelle 3.

Element: H₂ | ZnSO₄ | NH₄NO₃ | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[H^+] \times 10^5$
0	0.572	-0.012	8.1
1	0.553	0.007	2.4
2	0.538	0.022	4.7
3	0.548	0.012	2.9
4	0.544	0.016	3.4
5	0.547	0.013	3.0
7	0.548	0.012	2.9

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Tage	E.M.K.	π_1	$[H'] \times 10^8$
8	0.514	0.046	11.2
9	0.516	0.044	10.5
10	0.519	0.041	9.5
11	0.523	0.037	7.9
12	0.525	0.035	7.4
14	0.526	0.034	7.2
15	0.529	0.031	6.3

Fig. 1 zeigt die Änderung von $[H']$ in der Lösung mit zunehmendem Alter der Lösung. Das Alter in Tagen ist als Abszisse und $[H']$ als Ordinate gezeichnet. Ähnliche Bemerkungen gelten für die anderen „Zeitkurven“.

Um zu prüfen, ob diese aufsergewöhnlichen Änderungen der besonderen Salzprobe, die verwendet wurde, zukam, wurde MERCKs chemisch reines Salz mit großer Sorgfalt aus Leitfähigkeitswasser umkrystallisiert. Tabelle 4 zeigt, daß auch hier sich genau dieselben Phänomene zeigen.

Tabelle 4.

$ZnSO_4$.

$v = 8$.

Element: $H_2 \mid ZnSO_4 \mid NH_4NO_3 \mid$ Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[H'] \times 10^8$
0	0.558	0.002	2.0
1	0.544	0.016	3.5
2	0.543	0.017	3.5
3	0.544	0.016	3.5
4	0.540	0.020	4.1
5	0.542	0.018	3.7
7	0.540	0.020	4.1
8	0.521	0.039	8.5
9	0.517	0.043	10.0
10	0.517	0.043	10.0
11	0.522	0.038	8.5
12	0.529	0.031	6.2
14	0.528	0.032	6.3
15	0.515	0.045	10.5

Weitere Bemerkungen über diese Änderungen werden weiter unten folgen.

Die Änderung der Hydrolyse von Zinksulfat mit der Temperatur.

Die benutzte Methode zur Bestimmung der Änderung der Hydrolyse von Zinksulfatlösungen mit der Temperatur bestand darin, daß man die Wasserstoffelektrode in einen kleinen Thermostaten setzte, dessen Temperatur leicht erhöht und auch schnell reguliert werden konnte. Die gesättigte Lösung von Ammoniumnitrat ebenso wie die Kalomelektrode befanden sich außerhalb des Thermostaten. Hierdurch würde eine Thermokraft in der Berührungsfläche von Wasserstoffelektrode und Ammoniumnitrat verursacht werden. Die Größe dieser E.M.K. war nicht bekannt, es wurde jedoch angenommen, daß ihr Einfluß auf die Resultate ein regelmäßiger wäre, und in keiner Weise die Zwecke stören würde, für welche diese „Temperatur“-Versuche ausgeführt wurden. Dieser Zweck bestand hauptsächlich darin, zu entscheiden, ob die Hydrolyse dieser Lösungen direkt umkehrbar ist oder ob eine dauernde Verschiebung des Gleichgewichtes stattfindet, wenn die Lösung zuerst erhitzt und dann wieder abgekühlt wird. Die Temperatur des Thermostaten wurde von 25° C bis gegen 100° erhöht und bei einer Anzahl dazwischen liegender Temperaturen konstant gehalten, um Messungen ausführen zu können. Wenn das Potential für die höchste Temperatur bestimmt war, ließ man den Thermostaten wieder langsam abkühlen und hielt die Temperatur wieder bei einer Anzahl von Punkten konstant, um Messungen auszuführen. „Erhitzungs“- und „Abkühlungs“-Kurven wurden erhalten durch Aufzeichnen der H⁺-Ionenkonzentration gegen die Temperatur in Zentigraden. Bei reversibler Hydrolyse sollten die beiden Kurven zusammenfallen, wenn jedoch irgend welche Verschiebung des Gleichgewichtes stattfände, so müßte sich diese in der Änderung der H⁺-Ionenkonzentration kundgeben. Bei der Berechnung der Resultate muß natürlich darauf geachtet werden, daß $\frac{RT}{F}$ seinen Wert mit der Temperatur ändert.

In der folgenden Figur, wo diese Resultats eingezeichnet sind, zeigt die Pfeilspitze, ob sich die Linie auf das Intervall 25—93° oder 93—30° bezieht.

(S. Fig. 2 u. Tabelle 5, S. 385.)

Fig. 2 zeigt, wie weit die Resultate beim Erhitzen von denen beim Abkühlen abweichen: Bei 87° C ist eine um 20% niedrigere H⁺-Ionenkonzentration beim Abkühlen vorhanden als bei derselben Tempe-

ratur des Erhitzens, und bei 67° C beträgt die Differenz 15%. Die merkliche Abnahme der Hydrolyse beim Kühlen scheint deutlich

Tabelle 5.

$ZnSO_4$, $\nu = 32$.

Element: $H_2 \mid ZnSO_4 \mid NH_4NO_3 \mid$ Kalomelelektrode.

Temp. in °	E.M.K.	π_1	$[H] \times 10^3$
25	0.5170	0.0480	0.137
38	0.5190	0.0410	0.147
50	0.5220	0.0380	0.185
61	0.5217	0.0383	0.247
74	0.5198	0.0402	0.361
87	0.5123	0.0477	0.615
93	0.5074	0.0526	0.804
90	0.5177	0.0423	0.548
81	0.5225	0.0375	0.388
70	0.5246	0.0354	0.280
60	0.5274	0.0326	0.198
49	0.5225	0.0375	0.176
40	0.5204	0.0396	0.148
30	0.5134	0.0466	0.145

auf den Schlufs hinzuweisen, dafs die ursprüngliche Lösung sich nicht im Gleichgewichtszustande befand, sondern in irgend einer Weise „über“-hydrolysiert war. Die weitere Besprechung dieses Versuches soll weiter unten erfolgen.

Zinkchlorid.

Eine Lösung von Zinkchlorid wurde hergestellt durch Zusatz von Bariumchlorid zu einer Lösung von Zinksulfat, Filtration des Niederschlages und Durchleiten kohlensäurefreier Luft durch das Filtrat während einiger Stunden. Der Zeitversuch ist in Tabelle 6 angeführt.

Tabelle 6.

ZnCl_2 . $v = 32$.
Element: $\text{H}_2 \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{NH}_4\text{NO}_3 \mid$ Kalomelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[\text{H}^+] \times 10^4$
1	0.4951	0.0649	2.18
2	0.4670	0.0930	6.76
3	0.4548	0.1052	10.96
4	0.4675	0.0925	6.60
5	0.4617	0.0983	8.31
7	0.4291	0.1309	30.2
8	0.4314	0.1286	27.5
9	0.4440	0.1160	16.6
12	0.4744	0.0856	5.0
14	0.4568	0.1032	10.2
15	0.4581	0.1019	9.5
16	0.4625	0.0975	8.1

Genau die gleichen Veränderungen zeigen sich hier wie beim Zinksulfat. Die weitere Besprechung erfolgt unten.

(S. Fig. 3, S. 387.)

Magnesiumsulfat.

Bei diesem Salz bemerkt LEX,¹ „Magnesiumsalze zeigen, wie schon aus der völlig neutralen Reaktion hervorgeht, keine Spur von Hydrolyse und verhalten sich auch bei der Inversion wie wirkliche Neutralsalze“. Die Inversionsmethode ist jedoch nur wenig brauchbar, wenn man mit einer Säure zu tun hat, deren Konzentration geringer ist, als $\frac{1}{4000}$ -Normalität. Die elektrometrische Methode ist sehr viel empfindlicher als irgend eine rein chemische

¹ l. c.

Methode und demnach wurde die Hydrolyse des Magnesiumsulfats gemessen, um zu sehen, wie weit dies Verfahren anwendbar war auf die Messung geringer H^+ -Ionenkonzentrationen. Wegen der

großen Ähnlichkeit zwischen Zink und Magnesiumsulfat schien es gerechtfertigt anzunehmen, daß auch hier ähnliche Veränderungen sich zeigen würden.

Das Salz war hergestellt durch viermaliges Umkrystallisieren aus Leitfähigkeitswasser.

(S. Tabelle 7, S. 388.)

Das Mittel dieser veränderlichen H^+ -Konzentrationen ergibt 0.0023% Hydrolyse. Dies stimmt sehr gut überein mit dem von

Tabelle 7.

MgSO_4 .

$v = 32$.

Element: $\text{H}_2 \mid \text{MgSO}_4 \mid \text{NH}_4\text{NO}_3 \mid$ Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[\text{H}'] \times 10^5$
0	0.609	-0.049	2.69
1	0.622	-0.062	1.62
4	0.599	-0.089	3.98
5	0.599	-0.089	3.98
36	0.600	-0.040	3.92
40	0.614	-0.054	2.18

CARRARA und VESPIGNANI¹ gefundenen Wert. Diese benutzten eine $\frac{1}{5}$ -mol.-norm. Lösung und erhielten bei 25° C 0.0047 % Hydrolyse.

Thoriumsulfat.

Das einzige Salz des Thoriums, welches untersucht wurde, ist das Sulfat; es war ein von MERCK bezogenes Präparat. Der „Zeit“-Versuch zeigte wieder, daß die H' -Ionenkonzentration mancher Lösungen durchaus keine konstante GröÙe ist.

Tabelle 8.

$\text{Th}(\text{SO}_4)_2$.

$v = 64$.

Element: $\text{H}_2 \mid \text{Th}(\text{SO}_4)_2 \mid \text{NH}_4\text{NO}_3 \mid$ Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[\text{H}] \times 10^3$	100 x
1	0.4092	0.1508	0.72	23.0
3	0.3969	0.1631	1.17	37.4
4	0.3890	0.1710	1.59	45.9
5	0.3871	0.1729	1.72	55.0
6	0.3850	0.1750	1.86	59.5
10	0.3868	0.1732	1.74	55.7
11	0.3924	0.1676	1.40	44.8

Die Änderungen in der H' -Ionenkonzentration sind viel regelmäßiger als bei den Zink- und Magnesiumsalzen. Es findet eine stetige Zunahme von H' innerhalb 7 oder 8 Tagen statt, worauf dann ein ebenso stetiger Abfall eintritt.

Thoriumsulfat ist viel stärker hydrolysiert als irgend eines der anderen untersuchten Salze. Im Mittel beträgt die Hydrolyse für v_{64} 46 %.

¹ l. c.

Cerchlorid.

Es wurde eine Analyse des von MERCK bezogenen Präparates ausgeführt. Das theoretische Verhältnis von Cer zu Chlor ist 1.3188, während gefunden wurde 1.3194.

Tabelle 9.

CeCl_3 . $v = 64$.

Element: $\text{H}_2 \mid \text{CeCl}_3 \mid \text{NH}_4\text{NO}_3 \mid$ Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[\text{H}'] \times 10^4$
0	0.5631	-0.0031	0.179
1	0.5726	-0.0126	0.123
2	0.5246	0.0354	0.803
4	0.5389	0.0211	0.460
5	0.5212	0.0388	0.918
6	0.5163	0.0437	1.112
7	0.5307	0.0293	0.634
8	0.5539	0.0061	0.256
9	0.5369	0.0233	0.501

Die mittlere H^+ -Ionenkonzentration für v_{32} beläuft sich auf 0.0000433 und 100 x wird (für eine Hydrolyse erster Stufe) demnach 0.14 $\%$. LEX fand bei derselben Verdünnung und bei 99.7° 0.5 $\%$ Hydrolyse.

Tabelle 10.

CeCl_3 . $v = 32$.

Element: $\text{H}_2 \mid \text{CeCl}_3 \mid \text{NH}_4\text{NO}_3 \mid$ Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[\text{H}'] \times 10^4$
0	0.5414	0.0186	0.418
3	0.5382	0.0218	0.469
5	0.5396	0.0204	0.448
6	0.5426	0.0174	0.398
			0.433

Kobaltchlorid.

Das Salz war garantiert frei von Nickel; es war so rein, daß weitere Krystallisation nicht die geringste Änderung der Hydrolyse bedingte.

Bei dem „Zeit“-Versuch wurde eine Lösung v_{32} eine Woche beobachtet. Obwohl die Änderung der Hydrolyse von Tag zu Tag nur sehr gering war, so war sie doch groß genug, um alle Versuche, eine Konstante zu erhalten, zu verhindern.

Tabelle 11.

CoCl_2 . $v = 32$.

Element: $\text{H}_2 \mid \text{CoCl}_2 \mid \text{NH}_4\text{NO}_3 \mid$ Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	$[\text{H}] \times 10^4$
0	0.5363	0.0237	0.51
1	0.5278	0.0322	0.71
3	0.5285	0.0315	0.69
4	0.5363	0.0237	0.51
5	0.5459	0.0141	0.35
6	0.5391	0.0209	0.46
			0.54

Um einen Näherungswert für den Vergleich zu erhalten, wurde der Mittelwert von $[\text{H}]$ genommen und aus diesem die prozentische Hydrolyse für eine Reaktion erster Stufe zu 0.17% berechnet. Eine Lösung v_{16} wurde sofort nach ihrer Bereitung gemessen. Die prozentische Hydrolyse berechnete sich aus der E.M.K. (0.5290 Volt) zu 0.11.

Änderung der Hydrolyse von Kobaltchlorid mit der Temperatur.

Tabelle 12.

CoCl_2 . $v = 1/2$.

Element: $\text{H}_2 \mid \text{CoCl}_2 \mid \text{NH}_4\text{NO}_3 \mid$ Kalomelelektrode.

Temp. in °	E.M.K.	π_1	$[\text{H}] \times 10^8$
26	0.4996	0.0604	0.213
48	0.4917	0.0683	0.523
67	0.4834	0.0766	1.064
84.5	0.4659	0.0941	2.612
91	0.4566	0.1034	3.945
100	0.4382	0.1218	7.943
86	0.4747	0.0853	2.032
70	0.4976	0.0624	0.698
55	0.5074	0.0526	0.329
44	0.5113	0.0487	0.235

Die Unterschiede, welchen man hier begegnet, sind stärker ausgesprochen als gewöhnlich. Bei 86° C ist der Wert der H^+ -Ionenkonzentration beim Erhitzen 28% größer als die bei derselben Temperatur während des Abkühlens erhaltene Zahl; bei 67° C ist der Unterschied auf 42% und bei 50° auf 54% angestiegen. Wie bei dem „Temperatur“-Versuch mit Zinksulfat muß der Schluss

gezogen werden, daß die ursprüngliche Lösung bei 25° keinen Gleichgewichtszustand erreicht hat, sondern daß die Hydrolyse langsam zurückging. Diese Reaktion würde sehr beschleunigt werden durch Temperaturerhöhung, und beim Abkühlen auf irgend welche Temperatur würde die Hydrolyse nicht zu dem früher bei derselben Temperatur während des Erhitzens gefundenen Werte zurückgehen, sondern zu einem niedrigeren. Die Lösung würde jetzt dem Gleichgewicht näher sein, als es früher der Fall war. Als ein Beweis zur Stütze dieser Ansicht mag erwähnt sein, daß die Lösung 1—2 Tage alt war. Ein Blick auf den „Zeit“-Versuch für Kobaltchlorid zeigt, daß die H⁺-Ionenkonzentration ein Maximum am zweiten Tage zeigte und dann langsam abnahm, ganz in Übereinstimmung mit der Erscheinung, die der „Temperatur“-Versuch zeigt.

Nickelsulfat.

Dieses Salz wurde von Spuren von Säure durch sorgfältige Umkrystallisation befreit. Eine Lösung ($v = 32$) wurde eine Woche lang mit den folgenden Ergebnissen gemessen.

Tabelle 13.

NiSO₄.

$v = 32$.

Element: H₂ | NiSO₄ | NH₄NO₃ | Kalomelelektrode.

Tage	E.M.K.	π_1	[H ⁺] × 10 ³
0	0.5031	0.0569	0.186
1	0.4966	0.0634	0.230
3	0.4962	0.0638	0.244
4	0.5023	0.0577	0.192
5	0.5003	0.0597	0.207
6	0.4998	0.0602	0.211

Die Änderung ist hier viel kleiner als bei den anderen geprüften Salzen. Die größte Änderung scheint in den ersten 24 Stunden einzutreten.

Diskussion des anormalen Verhaltens von Zink-, Magnesium-, Thorium-, Cer-, Kobalt- und Nickelsalzen.

Die wahrscheinlichste Erklärung des eigenartigen Verhaltens dieser Salze liegt in der Theorie, daß die Hydrolyse zu einem heterogenen, und nicht zu einem homogenen System führt. Zur

Stütze dieser Ansicht kann der folgende Versuch dienen. Eine Lösung von Zinksulfat wurde bei 25°C gemessen; hierauf wurde ein Teil derselben Lösung 2 Stunden lang auf 100°C erhitzt, plötzlich abgekühlt und wieder gemessen. Es ergab sich nur eine sehr geringe Änderung im Wasserstoffpotential. Als aber der Kolben aus dem Wasserbad herausgenommen wurde, zeigte sich ein deutlicher, flockiger Niederschlag. Mehrfache Wiederholungen desselben Versuches ergaben dasselbe Resultat, nämlich einen geringen Niederschlag, aber nur sehr kleine Änderung des Potentials. Die Tatsache, daß keine große Änderung des Potentials auftritt, führt zu dem Schluss, daß der Niederschlag bereits in kolloidaler Suspension vorhanden gewesen ist, aber sich erst infolge des fortgesetzten Erhitzens abschied.

Die „Temperatur“-Versuche beim Zinksulfat und beim Kobaltchlorid zeigen beide eine verminderte Hydrolyse beim Abkühlen. Dies würde bedeuten, daß die Lösungen dieser Salze nicht schnell den Gleichgewichtszustand erreichen. Die Regelmäßigkeit dieser „Abkühlungskurven“ spricht zugunsten der Ansicht, daß irgend eine langsame Änderung, welche von der Temperatur abhängig ist, Platz greift. Diese Versuche führen zu demselben Schluss, wie die „Zeit“-Versuche, daß nämlich in diesen Lösungen heterogene Systeme vorliegen und nicht homogene.

In vielen Fällen hat sich bei LEYS Untersuchung¹ gezeigt, daß die Lösungen keine gute Hydrolysenkonstante ergeben; so stieg z. B. die von ihm für Cerchlorid nach der Inversionsmethode gefundene Konstante K von 0.00166 auf 0.00343 in 2 Stunden an. Dieser Anstieg bei seinen „Konstanten“ bedeutet, daß in 2 Stunden sich die H^+ -Ionenkonzentration verdoppelt hat. Für Zinkchlorid steigt K von 0.00088 auf 0.00136, für Bleichlorid von 0.00107 auf 0.00173, und für Lanthanchlorid von 0.00115 auf 0.00216 in 3 Stunden. Diese großen Veränderungen können nicht auf Versuchsfehler zurückgeführt werden; denn in vielen Fällen ist LEYS Konstante bemerkenswert gut. LEY hat versucht, die Änderung auf die Wirkung des Glases zurückzuführen, indem er annimmt, daß bei längerem Erhitzen sich etwas Salz herauslöst, dessen Menge genügend groß ist, seine Resultate zu entstellen. An und für sich scheint dies möglich zu sein, bis man bemerkt, daß er eine Kaliumchloridlösung 7 Stunden und eine Bariumchloridlösung ungefähr dieselbe Zeit

¹ 1. c.

erhitzt hat, und dann nicht imstande war, eine meßbare Menge Säure zu finden. Wenn aber eine Verunreinigung aus dem Glase die Konstante von Cerchlorid von 0.00166 auf 0.00343 in 2 Stunden erhöht, so sollte er beim Erhitzen der Kaliumchloridlösung während derselben Zeit eine Konstante von wenigstens 0.00177 erhalten haben. Überdies sind die Größen K für Aluminiumchlorid und -sulfat und für die entsprechenden Berylliumsalze in jeder Weise zufriedenstellend und zeigen kein Ansteigen ihres Wertes infolge der Wirkung irgend einer Verunreinigung. Seine Ergebnisse führen ohne Zweifel zu dem Schluss, daß in dem Falle, wo er eine gute Konstante erhielt, die Hydrolyse zu einem homogenen System führte, daß aber in solchen Fällen, wie bei den Salzen Magnesium, Cer, Thorium, Nickel, Kobalt und Zink das System heterogen ist.

KAHLENBERG, DAVIS und FOWLER¹ fanden ähnliche Änderungen beim Zink- und Nickelsulfat. Die Konstante, welche sie für Nickelsulfat nach einer Stunde erhielten, war 0.00589 und nach 38.5 Stunden fiel sie auf 0.00054.

Schließlich ist noch die Arbeit von GOODWIN² zu erwähnen. Er hat bewiesen, daß die Hydrolyse von Ferrichlorid allmählich fortschreitet. Die Geschwindigkeit der Zunahme steigt stark mit der Verdünnung, aber die fortschreitende Hydrolyse beginnt nicht sogleich, wenn die Lösung bereitet ist. Die Zeit, bevor sie einsetzt, wächst stark mit der Konzentration, und bei konzentrierten Lösungen ist die Zeit, welche zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes erforderlich ist, sehr groß. Die Erklärung, die er für diese Erscheinungen vorschlägt, ist basiert auf die Gleichung:

wo $(\text{Fe}(\text{OH}_3))_x$ kolloidales Hydroxyd ist.

Die veränderliche Natur der Hydrolyse von Ferrichlorid ist demnach bewiesenermaßen begründet in der Bildung eines kolloidalen Niederschlages; sie legt die Annahme nahe, daß die Änderungen bei den Zinksalzen gleichfalls in der Bildung ähnlicher kolloidaler Niederschläge ihre Ursache haben.

Zusammenfassung.

1. Die Wasserstoffelektrode ist benutzt worden, die Veränderungen der prozentischen Hydrolyse verschiedener Salzlösungen zu

¹ l. c.

² *Zeitschr. phys. Chem.* 21 (1896), 1.

verfolgen, und zwar insbesondere beim Zinksulfat und -chlorid, beim Magnesiumsulfat, Cerochlorid, Thoriumsulfat, Nickelsulfat und Kobaltchlorid.

2. In all diesen Fällen ändert sich die H^+ -Ionenkonzentration erheblich von Tag zu Tag und scheint nicht einem Gleichgewichtszustande zuzustreben.

3. Die Änderung der H^+ -Ionenkonzentration ist wahrscheinlich auf die Gegenwart kolloidaler Niederschläge basischer Salze oder Hydrate zurückzuführen.

4. Die prozentische Hydrolyse dieser Salze, berechnet aus dem Mittelwerte der H^+ -Ionenkonzentration, stimmt befriedigend überein mit den von früheren Chemikern gefundenen Zahlen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor F. G. DONNAN für seine Unterstützung bei den beschriebenen Versuchen meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Liverpool, The Muspratt Physical and Electro-Chemical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1908.