

Der Einfluß der Temperatur auf die Hydrolyse der Wismuthaloide.

Von

W. HERZ und ALFRED BULLA.

In unserer Mitteilung „Über die Hydrolyse der Wismuthaloide“¹ haben wir Versuche bei höherer Temperatur als 25°, wo wir früher

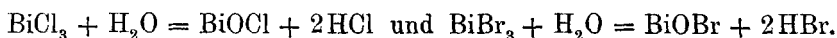
¹ *Z. anorg. Chem.* 61, 387. — Nachdem in dem am 27. Februar 1909 ausgegebenen Hefte dieser Zeitschrift unsere eben zitierte Mitteilung erschienen war, veröffentlichte Herr RENÉ DUBRISAY in dem Sitzungsberichte der Académie des Sciences vom 29. März (*Compt. rend.* 148, 830) eine kurze Abhandlung über die hydrolytische Spaltung des Wismuthchlorids. Wir möchten nicht unterlassen, hier unsere Priorität zu betonen, da Herr DUBRISAY uns nicht zitiert, unsere Arbeit ihm also unbekannt geblieben zu sein scheint. Hervorheben möchten wir auch, daß sich unsere Versuche auf alle Wismuthaloide beziehen, daß wir die Gleichgewichte nach den verschiedensten Methoden und bis zu den höchsten Konzentrationen hergestellt haben, daß wir das Massenwirkungsgesetz auf diese Fälle angewendet und den Einfluß von Salzen auf die Hydrolyse des Wismuthchlorids studiert haben, was alles seitens des Herrn DUBRISAY nicht geschehen ist. Daß wir die Hydrolyse bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen beabsichtigten, haben wir in unserer Mitteilung Seite 395 angegeben. So weit ein Vergleich unserer Werte mit den Zahlen des Herrn DUBRISAY möglich ist — die Versuchsreihen beziehen sich nicht auf die gleiche Temperatur —, stimmen die Versuche leidlich überein, wie die folgende Zusammenstellung lehrt, in der wir unsere bei 25° angestellten, früher veröffentlichten Versuche nach Art der bei 18° ausgeführten Bestimmungen des Herrn DUBRISAY umgerechnet haben (Grammatome pro Liter).

HERZ und BULLA (25°)	0.016	0.043	0.246 Wismut
	0.634	0.818	1.829 Chlor
DUBRISAY (18°)	0.016	0.039	0.237 Wismut
	0.594	0.729	1.656 Chlor

Nur der höchste und niedrigste Wert des Herrn DUBRISAY stimmen nicht recht in die Reihe unserer Zahlen. Wir halten unsere Analysenmethode, wo Wismut und Säure in getrennten Portionen bestimmt werden, für genauer, als die Arbeitsart des Herrn DUBRISAY, der beide Bestimmungen in derselben Lösung nacheinander ausführt.

arbeiteten, in Aussicht gestellt. Wir wählten diesmal 50°, und es gelang uns unschwer, einen Wasserthermostaten bei dieser Temperatur konstant einzustellen.

Zuerst haben wir durch Analysen nachgewiesen, daß bei 50° nur derselbe Bodenkörper wie bei 25° auftritt, nämlich BiOCl und BiOBr, so daß ohne Rücksicht auf die Temperatur die Umsetzungsgleichungen lauten:



Die Hydrolyse des Wismutchlorids bei 50°.

Um die Gleichgewichte herzustellen, brachten wir bestimmte Wismutchloridquantitäten mit wechselnden Wassermengen zusammen, verschlossen die Flaschen mit Glasstöpseln und Gummimembran, schüttelten bis zur Einstellung des Endzustandes (24 Stunden lang) und analysierten das Wismut und die freie Säure in derselben Weise, wie wir es in unserer anfangs zitierten Arbeit angegeben haben. Bei der Wiederholung zeigten sich aber besonders in den Säureresultaten nicht unerhebliche Fehler, was wir auf Verflüchtigung von Chlorwasserstoff aus den oft sehr konzentrierten Lösungen bei 50° zurückführen.¹ Nach verschiedenen Versuchen, diese Störung zu vermindern, ergab sich uns schließlich als bestes Mittel, die Schüttelflaschen in Messinghülsen mit federndem Boden und fest aufschraubbarem Deckel einzuschließen und dann erst die Erreichung des Gleichgewichtes durch Schütteln zu bewirken. Dadurch wurde der Säureverlust sehr gering gehalten.

Die Resultate unserer Versuche waren folgende:

I. 1 g BiCl₃ auf 60 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind keine Millimol Bi⁺⁺⁺ und 1.08² Millimol H⁺.

II. 1 g BiCl₃ auf 4 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind 2.69 Millimol Bi⁺⁺⁺ und 10.60 Millimol H⁺.

III. 1 g BiCl₃ auf 2 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind 7.74 Millimol Bi⁺⁺⁺ und 15.92 Millimol H⁺.

IV. 1 g BiCl₃ auf 1 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind 15.92 Millimol Bi⁺⁺⁺ und 24.66 Millimol H⁺.

V. 1 g BiCl₃ auf 0.33 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind 46.2 Millimol Bi⁺⁺⁺ und 34.90 Millimol H⁺.

¹ In viel geringerem Maße ist übrigens dieser Fehler auch schon bei 25° vorhanden.

² Das heißt etwa so viel, wie bei der vollständigen Zerlegung von 1 g BiCl₃ durch 60 ccm Wasser pro 10 ccm entstehen können.

VI. 1 g BiCl_3 auf 0.25 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind 55.3 Millimol Bi^{+++} und 37.80 Millimol H^+ .

Bei der Vergleichung dieser Zahlen ergibt sich, daß die Hydrolyse mit steigendem Wassergehalt steigt, und daß die gelösten Wismutmengen durchgehend größer, die Säuremengen aber entsprechend kleiner als bei den analogen Versuchen von 25° sind. Die Hydrolyse geht also mit steigender Temperatur zurück.

Der anfänglich geschriebenen Umsetzungsgleichung entspricht der Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{[\text{BiCl}_3]}{[\text{HCl}]^2} = \text{konst.}^1$$

Für die obigen Versuche ergibt die Ausrechnung:

Nr. des Versuches	Quotient	Konstante
II	$\frac{2.69}{10.60^2}$	0.025
III	$\frac{7.74}{15.92^2}$	0.031
IV	$\frac{15.92}{24.66^2}$	0.026
V	$\frac{46.2}{34.90^2}$	0.038
VI	$\frac{55.3}{37.80^2}$	0.039

Die Konstanten zeigen — ebenso wie bei 25° — einen bei den höchsten Konzentrationen steigenden Gang. Über die Erklärung dieses Anwachsens gilt das in unserer vorhergehenden Arbeit Gesagte.

Nachdem wir die Gleichgewichtskonstanten bei 25° und bei 50° kennen gelernt haben, liegt es nahe, diese Erfahrungen zu benutzen, um nach der bekannten VAN'T HOFF'schen Gleichung:

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{q}{RT^2}$$

die Wärmetönung dieser Reaktion zu berechnen. Wir haben diese Rechnung aber nicht ausgeführt, da die von uns gefundenen Gleichgewichtskonstanten zu wenig bestimmt sind. Dagegen läßt sich ohne weiteres sagen, daß der von uns mit steigender Temperatur beobachtete Rückgang der Hydrolyse in Übereinstimmung mit der Tatsache steht, daß nach J. THOMSEN² durch die Zersetzung eines Mols Wismutchlorid 7830 cal. abgegeben werden.

¹ Z. anorg. Chem. 61, 391.

² Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 39.

Die Hydrolyse des Wismutbromids bei 50°.

Die zur Feststellung der Hydrolysengleichgewichte dienenden Versuche wurden genau so wie beim Chlorid ausgeführt.

I. 1 g BiBr_3 auf 60 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind keine Millimol Bi^{+++} und 0.785¹ Millimol H⁺.

II. 1 g BiBr_3 auf 10 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind 0.64 Millimol Bi^{+++} und 3.56 Millimol H⁺.

III. 1 g BiBr_3 auf 4 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind 2.74 Millimol Bi^{+++} und 6.12 Millimol H⁺.

IV. 1 g BiBr_3 auf 2 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind 6.44 Millimol Bi^{+++} und 9.62 Millimol H⁺.

V. 1 g BiBr_3 auf 1 ccm Wasser: In 10 ccm der klaren Gleichgewichtslösung sind 12.90 Millimol Bi^{+++} und 15.20 Millimol H⁺.

Beim Vergleich dieser Zahlen mit den entsprechenden Werten bei 25° zeigt sich, daß nur ganz geringe Differenzen vorhanden sind. Das Hydrolysengleichgewicht ist also von der Temperatur so gut wie unabhängig; demgemäß muß die Wärmetönung der Wismutbromidhydrolyse klein sein, was ein von uns angestellter — roher — Versuch vollkommen bestätigte. Da die Werte von Wismut und Säure im Gleichgewicht etwa ebenso sind wie bei 25°, so können auch die Konstanten des Massenwirkungsgesetzes keine irgend erhebliche Veränderung erfahren haben.

Die Hydrolyse des Wismutjodids bei 50°.

Ebenso wie bei 25° erfolgt auch bei 50° die Zersetzung des Wismutjodids durch Wasser so langsam, daß wir die Gleichgewichtsuntersuchungen nicht weiterführten. Auch ein Versuch, Wismutjodid aus jodwasserstoffsaurer Lösung durch Wasser bei 50° zu fällen, gab kein Resultat.

Da eine Temperaturveränderung nur einen geringen Einfluß auf diese Hydrolysengleichgewichte hat, bei höherer Temperatur die Fehlerquellen aber beträchtlich wachsen, so werden wir uns bei diesen Ergebnissen bescheiden.

¹ Das heißt etwa so viel, wie unter diesen Bedingungen bei der vollständigen Zersetzung des Salzes entstehen können.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, 27. April 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. April 1909.
