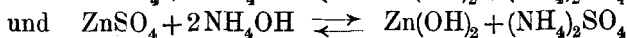


Über Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwerlöslichen Metallhydroxyden.

Von

W. HERZ.

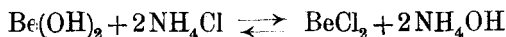
Vor kurzem habe ich in dieser Zeitschrift¹ über Gleichgewichtserscheinungen berichtet, die ich in den Systemen



beobachten konnte. Ich habe diese Untersuchungen noch auf andere Metalle ausgedehnt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

Beryllium.

Damit eine Reaktion im Sinne der Gleichung



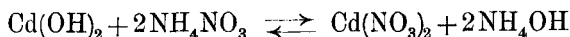
vor sich gehen kann, ist es notwendig, daß Berylliumhydroxyd in Lösung geht, und in derselben die Reaktion verläuft. Bei den früheren Versuchen² war es mir ja nicht nur möglich gewesen, eine Löslichkeit des Mangan- und Zinkhydroxyds deutlich nachzuweisen, sondern sogar quantitativ zu bestimmen. Als ich aber die Berylliumgleichgewichte derart herzustellen suchte, daß ich zu Berylliumhydroxyd Ammoniumsalzlösungen setzte, zeigte sich, daß ein der obigen Gleichung entsprechendes Auftreten von freiem Ammoniak nicht mehr sicher zu konstatieren war. Es beweist dies, daß das Berylliumhydroxyd so schwer löslich ist, daß seine Löslichkeit für die Reaktion nicht in Betracht kommt, und daß, analog wie Aluminium, auch Beryllium durch Ammoniaklösungen selbst bei Gegenwart von Ammoniumsalzen quantitativ ausgefällt wird. Besondere Gleichgewichtsstudien mußten daher unterbleiben.

¹ *Z. anorg. Chem.* 21, 243, 22, 279 und 23, 222.

² l. c.

Cadmium.

Das Cadmium steht dem Zink so nahe, daß ein diesem ähnliches Verhalten in dem Gleichgewichtssysteme



zu erwarten ist. Bei den Cadmiumsalzen sind aber Störungen von vornherein wahrscheinlich, einmal, weil die Dissoziationsverhältnisse der Cadmiumsalze nicht genügend geklärt sind, und ihre Lösungen, mit Ausnahme der des Nitrats, nur wenig freie Ionen enthalten, andererseits, weil die Cadmiumsalze in manchen chemischen Reaktionen sehr träge sind, so daß sich Gleichgewichte nur sehr langsam einstellen können.

Ich verfuhr zur Herstellung der Gleichgewichte zunächst derart, daß ich zu reinem, trockenem Cadmiumhydroxyd in verstöpselten Gefäßen Ammoniumnitratlösungen setzte und unter häufigem Schütteln stehen liefs. Als ich in den über dem Niederschlage stehenden Lösungen das freie Ammoniak durch Titration zur Feststellung der Gleichgewichte bestimmen wollte, ergab sich aber, daß selbst nach 8 bis 10 Tagen die Gleichgewichte sich noch nicht eingestellt hatten, sondern daß die Reaktion, wie die Titrations an mehreren auf einander folgenden Tagen bewiesen, dauernd langsam vor sich ging. Um die Einstellung des Gleichgewichtes zu beschleunigen, wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches etwas erhöht, indem die Gefäße in einen Thermostaten von 25° gesetzt wurden. Bei dieser Temperatur stellten sich die Gleichgewichte nach ca. 100 Stunden her, und die, wie in meinen zitierten Arbeiten angegeben berechneten Gleichgewichte ergaben sich zu:

Normalitäten der Nitrats des	
Cadmiums	Ammoniums
0.25	0.194
0.038	0.425
0.075	0.85

Nach Berücksichtigung der durch das Leitvermögen berechneten Korrekturen für die Ammoniumionenkonzentrationen werden aus diesen Versuchen (in der Reihenfolge derselben) berechnet:

die GULDBERG-WAAGE'sche Konstante	die empirische Konstante
$\frac{[\text{Cd}^{++}]^{1.5}}{[\text{NH}_4^+]}$	$\frac{[\text{Cd}]}{[\text{NH}_4]}$
0.024	0.15
0.021	0.11
0.032	0.11

Auch hier finden wir das mit meinen früheren Versuchen übereinstimmende Resultat, daß der empirische Ausdruck den That-sachen besser Rechnung trägt, als der aus dem Massenwirkungs-gesetz gefolgerte.

Interessant erschienen nun wieder die Versuche, das Gleichgewicht von der anderen Seite herzustellen, derart, daß zu Cadmiumsalzen Ammoniak gesetzt wurde. Es handelte sich darum, festzu-stellen, ob hier, analog wie bei den Zinkverbindungen, die Folgerungen des Massenwirkungsgesetzes zu einer einfachen Beziehung so lange führen, wie die Cadmiumsalzkonzentration geringer wie die Ammo-niakkonzentration der zusammengegossenen Lösungen ist, daß da-gegen, sobald die letztere die erstere übersteigt, infolge der Bildung komplexer Cadmium-Ammoniakionen die Konstante ihren Wert ändert.

Die Gleichgewichte, die durch Zusammengießen von Cadmiumsalzlösungen und Ammoniaklösungen dargestellt werden, stellen sich schneller wie die umgekehrten ein, so daß das Gleichgewichtssystem bereits nach zwei Tagen bei Zimmertemperatur erreicht ist. Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes ist, wie früher abgeleitet, $\frac{[Cd^{++}][NH_3]^2}{[NH_4^+]^2}$. Die Bestimmung und Berechnung der Gleichgewichte ist dieselbe wie bei den analogen Zinkgleichgewichten.

Cadmiumsulfat		
Ausgangsflüssigkeit	Gleichgewicht	Konstante
in Normalitäten:		
	0.23 NH_3	
0.685 $\frac{CdSO_4}{2}$	0.4235 $\frac{CdSO_4}{2}$	$3.5 \cdot 10^{-1}$
0.4815 NH_3	0.2515 $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	
	0.143 NH_3	
0.457 $\frac{Cd(SO_4)}{2}$	0.279 $\frac{CdSO_4}{2}$	$2 \cdot 10^{-1}$
0.321 NH_3	0.178 $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	
	0.531 NH_3	
0.457 $\frac{CdSO_4}{2}$	0.346 $\frac{CdSO_4}{2}$	7.9
0.642 NH_3	0.111 $\frac{(NH_4)_2SO_4}{2}$	

Cadmiumnitrat		
0.607 $\frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$	0.17 NH_3	
	0.45 $\frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$	$5.8 \cdot 10^{-1}$
0.321 NH_3	0.15 NH_4NO_3	
	0.13 NH_3	
0.455 $\frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$	0.34 $\frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$	$4.7 \cdot 10^{-1}$
0.24 NH_3	0.11 NH_4NO_3	
0.57 $\frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$	0.174 NH_3	
	0.383 $\frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$	$3.3 \cdot 10^{-1}$
0.361 NH_3	0.187 NH_4NO_3	
0.36 $\frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$	0.49 NH_3	
	0.272 $\frac{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2}{2}$	8.4
0.578 NH_3	0.088 NH_4NO_3	

Ich glaube, diese Zahlen beweisen, daß das für das Zink früher von mir Gesagte auf Cadmiumverbindungen übertragbar ist. Auffallen muß es, daß die hier berechneten Zahlen eine viel geringere Konstanz zeigen als die Zinkkonstanten. Es liegt diese Inkonstanz zweifellos begründet in den von mir anfangs angegebenen Eigenschaften der Cadmiumverbindungen.

Eine aus diesen Zahlen berechnete Löslichkeit des Cadmiumhydroxyds kann daher auch nur einen wenig sicheren Wert ergeben; die Löslichkeit ist nach der Gleichung

$$c = \sqrt[3]{[\text{Cd}^{++}] \left(\frac{K_1[\text{NH}_3]}{2[\text{NH}_4^+]} \right)^2}$$

$2.6 \cdot 10^{-4}$, während BODLÄNDER¹ $3.5 \cdot 10^{-6}$ aus den Zersetzungsspannungen berechnet.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* **27**, 66.

Breslau, Chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1900.