

Äther und Aceton. Es läßt sich nicht aufbewahren, indem es sich schon nach wenigen Tagen, auch in einem geschlossenen Gefäß, zu einer schmutzig grünen, dickflüssigen Masse zersetzt.

0.1903 g Sbst.: 0.0309 g Cr_2O_3 . — 0.2002 g Sbst.: 0.0320 g Cr_2O_3 . — 0.1388 g Sbst.: 19.2 ccm N (26°, 724 mm). — 0.1193 g Sbst.: 15.8 ccm N (12°, 729 mm).

Ber. Cr 11.13, N 15.00.

Gef. » 11.12, 10.94, » 15.04, 15.22.

Zürich, Chem. Universitätslaborat., im September 1907.

574. P. Pfeiffer: Beitrag zur Theorie der Hydrolyse.

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

In einer Reihe von Publikationen¹⁾ ist von mir und auch sehr eingehend von Werner²⁾ gezeigt worden, daß aus gewissen Metallhydroxyden, den Hydroxokörpern, die Salze unter Addition von Säuremolekülen und nicht durch eine Substitutionsreaktion entstehen. Erst sekundär gehen die gebildeten, echten Salze, die zur Klasse der Aquosalze gehören, unter Abspaltung von Wassermolekülen in Substitutionsprodukte, die sogen. Acidverbindungen, über, welche letztere aber keinen Salzcharakter mehr haben. In vielen Fällen ist es gelungen, sowohl die primär entstehenden Aquosalze, wie auch die sekundär sich bildenden Acidkörper in gut charakterisierten und scharf von einander verschiedenen Formen zu fassen.

Diese additive Salzbildung erfolgt auf Grund der folgenden allgemeinen Gleichung:



die wir, unter Berücksichtigung des Umstandes, daß der negative Rest X vor wie nach der Salzbildung als Ion vorhanden ist, noch einfacher folgendermaßen schreiben können:



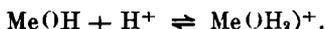
die Salzbildung der Hydroxokörper beruht also auf einer Addition von Wasserstoffionen.

Es fragt sich nun, ob wir es hier mit reversiblen Vorgängen zu tun haben, ob also die Aquosalze wieder rückwärts Säuremoleküle abgeben können, unter Regenerierung der Hydroxokörper. Das ist

¹⁾ Diese Berichte 39, 1864 [1906]; 40, 3126 [1907]; 40, 3830 [1907]; siehe auch die vorhergehende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte 40, 272, 468, 2614 [1907].

in der Tat der Fall; die gebräuchlichste Darstellungsweise der letzteren beruht eben darauf, daß die Aquosalze bei der Einwirkung von Aminen oder echten Basen unter Abspaltung von Säuremolekülen in Hydroxokörper übergehen. Besonders wichtig aber ist die Tatsache, daß die saure Reaktion der Aquosalze in wäßriger Lösung, also die Hydrolyse derselben, in nichts anderem besteht, als in einer partiellen Spaltung der Aquometallionen in die Moleküle der Hydroxoverbindung und in Wasserstoffionen. Wir haben also in der wäßrigen Lösung eines Aquosalzes einen Gleichgewichtszustand zwischen den Molekülen des Hydroxokörpers, den Wasserstoffionen und den Aquometallionen anzunehmen, gemäß der Gleichung:



Diese Theorie der Hydrolyse ist von Werner in seinen Abhandlungen eingehend an Hand zahlreicher Versuche entwickelt und begründet worden¹⁾.

Ferner konnte Werner auf Grund der Theorie der additiven Salzbildung eine sehr einfache Deutung der von ihm gemachten Beobachtung geben, daß gewisse Hydroxoverbindungen in wäßriger Lösung merklich alkalisch reagieren. Sein Gedankengang ist etwa folgender: Wasser ist bis zu einem bestimmten, durch Wegnahme einer Ionengattung verschiebbaren Gleichgewichtszustand in Wasserstoffionen und Hydroxylionen gespalten. Da nun die Hydroxokörper die Tendenz haben, Wasserstoffionen zu binden, so wird in ihrer wäßrigen Lösung, je nach dem größeren oder geringeren Anlagerungsvermögen der Hydroxyde, eine mehr oder minder große Zahl von freien Hydroxylionen vorhanden sein.

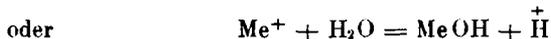
Die erwähnten Anschauungen gelten natürlich zunächst nur für die von Werner und mir genauer untersuchten Hydroxo- und Aquosalze. Wie ich aber schon in der ersten Mitteilung auseinandergesetzt habe, ist es sehr wahrscheinlich, daß wir es in der additiven Salzbildung mit einem allgemein verbreiteten Phänomen zu tun haben, das speziell für die Salzbildung der Hydroxyde der Schwermetalle, deren Salze ja nach Werner zu den Aquosalzen gehören, typisch sein wird. Dann aber müssen wir annehmen, daß die von Werner als logische Konsequenz der Theorie der additiven Salzbildung entwickelte Theorie der Hydrolyse auch für die gewöhnlichen Schwermetallsalze ihre Gültigkeit hat. Diese Theorie weicht in vielen Punkten von der gebräuchlichen Arrheniusschen Anschauung über das Zu-

¹⁾ Mit dieser Anschauung über die Hydrolyse der Aquosalze harmoniert auch die schon in der ersten Mitteilung von mir erwähnte Tatsache, daß das Dichlorodiaquochlorid, $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, durch Wasser hydrolytisch gespalten wird unter Abscheidung des Hydroxokörpers $[\text{CrPy}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})\text{Cl}_2]$.

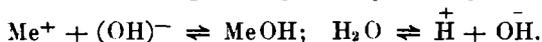
standekommen der Hydrolyse sehr stark ab. Es erscheint mir daher zweckmäßig, die Unterschiede der beiden Theorien genau zu präzisieren und namentlich auch zu untersuchen, ob man etwa auf Grund der Folgerungen des Massenwirkungsgesetzes imstande ist, eine Entscheidung zwischen ihnen zu treffen.

Die Formeln sollen nur für den einfachen Fall entwickelt werden, daß das Salz fast völlig elektrolytisch dissoziiert ist, und daß die Säure des Salzes zu den starken gehört.

Nach der Arrheniusschen Anschauung sind für die Hydrolyse eines Metallsalzes:

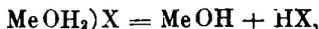


die folgenden beiden Gleichgewichtsgleichungen maßgebend:

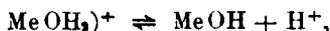


Die Metallionen haben nach ihm eine bestimmte Tendenz, sich mit Hydroxylionen zu verbinden, und diese Hydroxylionen werden durch die Dissoziation des Wassers geliefert. Bekanntlich läßt sich auf Grund dieser Betrachtungen die folgende mathematische Beziehung ableiten; $k_{\text{Hydr.}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{Base}}}$, wenn wir unter $k_{\text{Hydr.}}$ die Hydrolysenkonstante, unter $k_{\text{H}_2\text{O}}$ die Dissoziationskonstante des Wassers und unter k_{Base} die Dissoziationskonstante der Base verstehen.

Nach der neuen Theorie ist die Hydrolyse eines Metallsalzes, welches als Aquometallsalz aufgefaßt wird, folgendermaßen zu formulieren:



oder als Ionenreaktion geschrieben:



d. h. die Hydrolyse wird bedingt durch eine gewisse Zerfalltendenz des Aquometallions in Hydroxokörper und Wasserstoffion; sie wird begrenzt durch die Tendenz der Bruchstücke, sich wieder zu vereinigen. Das Massenwirkungsgesetz gibt für dieses Hydrolysegleichgewicht den folgenden Ausdruck:

$$\frac{c_{\text{MeOH}} \cdot c_{\text{H}}}{c_{\text{MeOH}_2}} = k_{\text{Hydr.}},$$

wobei, wie leicht ersichtlich, die Konstante $k_{\text{Hydr.}}$ identisch ist mit der $k_{\text{Hydr.}}$ der Arrheniusschen Gleichung. Da nun $c_{\text{H}} \cdot c_{\text{OH}} = k_{\text{H}_2\text{O}}$ ist, so haben wir:

$$\frac{c_{\text{MeOH}}}{c_{\text{MeOH}_2} \cdot c_{\text{OH}}} \cdot k_{\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{Hydr.}}$$

Nun ist aber $\frac{c_{\text{MeOH}_2} \cdot c_{\text{OH}}}{c_{\text{MeOH}}}$ gar nichts anderes als die Konstante

für das Gleichgewicht $\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MeOH}_2^+ + (\text{OH})^-$, welches in der wäßrigen Lösung des Hydroxokörpers vorhanden ist und die basische Reaktion desselben bedingt. Diese Konstante fällt zusammen mit der k_{Base} der Arrheniusschen Formel, so daß sich schließlich die folgende Beziehung ergibt:

$$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{Base}}} = k_{\text{Hydr.}}$$

Wir erhalten also nach der üblichen und nach der neuen Auffassung der Hydrolyse denselben mathematischen Ausdruck für die Beziehungen der Hydrolyse eines Metallsalzes zu der Dissoziation des Wassers und der Stärke der dem Salz zugrunde liegenden Base — wohl ein Zeichen, daß unsere Auffassung der Hydrolyse auch auf die schon quantitativ durchgearbeiteten Fälle angewandt werden kann, ohne daß man zu befürchten braucht, mit den abgeleiteten quantitativen Beziehungen in Widerspruch zu geraten.

Ferner geht aber auch aus der Identität der Formeln hervor, daß man auf Grund der gebräuchlichen Hydrolyseformeln nichts über den eigentlichen Mechanismus der Hydrolyse aussagen kann. Denn die nach den beiden Theorien bei der Hydrolyse sich abspielenden Vorgänge sind, trotzdem die mathematischen Ausdrücke übereinstimmen, prinzipiell verschieden von einander.

Nach Arrhenius ist vor allem die Dissoziation des Wassers ein maßgebender Faktor für die Hydrolyse; sie bedingt, daß Hydroxylionen vorhanden sind, die sich mit den Metallionen zu Hydroxyden vereinigen können. Es findet nach ihm eine Konkurrenz der Wasserstoff- und der Metallionen um die Hydroxylionen statt; hierdurch wird die Hydrolyse in quantitativer Beziehung bestimmt.

Nach der neuen Auffassung hingegen hat die Dissoziation des Wassers mit dem Verlauf der Hydrolyse nichts zu tun¹⁾. Vielmehr wird dem Metallhydratation eine gewisse Dissoziationstendenz in Metallhydroxyd und Wasserstoffion zugeschrieben; der Zerfall erfolgt so

¹⁾ Erst bei ganz minimaler hydrolytischer Spaltung wird die Dissoziation des Wassers von Einfluß auf die Hydrolyse sein, indem dann die Konzentration der durch die Hydrolyse entstandenen Wasserstoffionen von derselben Größenordnung wird, wie die Konzentration der durch die Dissoziation des Wassers gebildeten Ionen.

lange, bis demselben durch die Vereinigungstendenz der beiden Komponenten zum Hydratmetallion das Gleichgewicht gehalten wird¹⁾.

Trotzdem nun aber nach der neuen Theorie Hydrolyse der Metallsalze und Dissoziation des Wassers nicht in direkter Abhängigkeit von einander stehen, können nach obigem diese beiden Größen in mathematische Beziehung zu einander gebracht werden.

Dieses Faktum wird dadurch ermöglicht, daß in der Gleichung als dritte Größe, gewissermaßen als Bindeglied, die Stärke der basischen Natur des Hydroxokörpers vorkommt, für welche ja, wie oben auseinandergesetzt worden ist, sowohl die Tendenz der Bildung des Aquometallions aus den Komponenten, wie auch die Dissoziation des Wassers wesentliche Faktoren sind. Nach der Arrheniusschen Theorie ist hingegen das Zustandekommen des basischen Charakters des Metallhydroxyds unabhängig von der Dissoziation des Wassers, nach ihr kommt einfach dem Metallhydroxyd eine bestimmte Dissoziationstendenz in Metallion und Hydroxylion zu. Man sieht also, daß die beiden Theorien ganz wesentlich von einander differieren.

Aus der neuen Auffassung der Hydrolyse der Schwermetallsalze ergibt sich noch folgende Konsequenz. Je größer die Hydrolyse ist, je größer ist die Tendenz des Aquometallions, zu zerfallen, je geringer ist also das Bindungsvermögen des Wasserstoffions für den betreffenden Hydroxokörper. Umgekehrt, je geringer die Hydrolyse ist, je größer ist das Additionsbestreben des Wasserstoffions. Die Kenntnis der Stärke der Hydrolyse gibt uns also Aufschluß über die komplexbildende Tendenz des Wasserstoffions gegenüber Hydroxometallverbindungen. Die reziproke Hydrolysenkonstante können wir geradezu als Komplexbildungskonstante bezeichnen. Nun lassen sich die Betrachtungen über die Hydrolyse der Aquosalze (Oxoniumsalze) direkt auf die entsprechenden Verhältnisse bei den Ammoniumsalzen und analogen Verbindungen übertragen. Auch hier werden wir die Hydrolyse als einen Dissoziationsvorgang auffassen können, z. B. die des Ammoniumions als einen partiellen Zerfall desselben in ein Wasserstoffion und ein Ammoniakmolekül²⁾. Demnach ist auch bei den

¹⁾ Diese Vorstellung wird wahrscheinlich später dadurch etwas zu modifizieren sein, daß sich die Wasserstoffionen als Wasserstoffhydratationen herausstellen werden. Die Stärke der Hydrolyse wird dann bedingt durch die Konkurrenz der Wassermoleküle und der Hydroxometallmoleküle um die Wasserstoffionen.

²⁾ Natürlich ist nach dieser Ansicht auch bei den Ammoniumsalzen die Dissoziation des Wassers für das Zustandekommen der Hydrolyse unwesentlich; die alkalische Reaktion der wäßrigen Lösungen der Amine läßt sich genau so erklären, wie die der Hydroxoverbindungen; die Annahme hypothetischer Ammoniumhydroxyde fällt so weg.

Ammoniumsalzen die reziproke Hydrolysenkonstante direkt ein Maß für die komplexbildende Kraft des Wasserstoffions gegenüber Ammoniak resp. Aminen. Da nun sowohl bei Ammoniumsalzen, wie auch bei Metallsalzen die Hydrolyse schon in vielen Fällen zahlenmäßig festgelegt ist, so sehen wir, daß wir über die komplexbildende Tendenz des Wasserstoffions gegenüber stickstoff- und sauerstoffhaltigen Molekülen schon weitgehend orientiert sind.

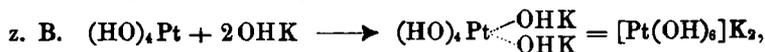
Im Anschluß an diese Erörterungen mögen noch einige Betrachtungen über das Zustandekommen des tautomeren Verhaltens gewisser Schwermetallhydroxyde, wie Zinkhydroxyd, Aluminiumhydroxyd usw., mitgeteilt werden. Im allgemeinen faßt man bei den tautomer reagierenden Metallhydroxyden die Salzbildung mit Alkalien als Substitution von Wasserstoffatomen durch Alkalimetallatome, die Salzbildung mit Säuren als Substitution von Hydroxylgruppen durch negative Reste auf. Man schreibt also den betreffenden Hydroxyden die Tendenz zu, sowohl Wasserstoffionen wie auch Hydroxylionen abzuspalten, eine Auffassung, die dem näheren Verständnis viele Schwierigkeiten bietet.

Eine wesentlich andere und in vieler Beziehung befriedigendere Anschauung ergibt sich auf Grund der Theorie der additiven Salzbildung.

Es existieren, wie Werner und ich gezeigt haben, Metallhydroxyde, die mit Säuren Salze durch Addition von Säuremolekülen, also unter Bildung von Aquosalzen, geben:



Ferner haben Miolati und Bellucci¹⁾ nachgewiesen, daß gewisse Metallhydroxyde, zu denen z. B. $\text{Pt}(\text{OH})_4$ gehört, mit Basen so reagieren, daß sich die Basenmoleküle an das Metallatom des Hydroxyds anlagern. Es entstehen so Hydroxosalze, die völlig den komplexen Halogenosalzen entsprechen:



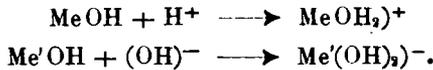
oder allgemeiner:



Man kennt mit anderen Worten Metallhydroxyde, die Wasserstoffionen addieren unter Bildung von positiv geladenen Aquometall-

¹⁾ siehe z. B. Bellucci, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 12, II, 635 [1905]. Bellucci und Parravano, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. [5] 14, I, 378 [1905].

ionen, ferner solche, die Hydroxylionen aufnehmen unter Bildung von negativ geladenen Polyhydroxometallionen:



Wir können uns nun sehr gut denken, daß es Metallhydroxyde gibt, bei denen beide Funktionen gleichzeitig ausgeprägt sind, die also die Tendenz haben, sowohl Wasserstoffionen wie auch Hydroxylionen anzulagern. Solche Metallhydroxyde würden dann gerade dasjenige Verhalten zeigen, welches wir amphoter nennen.

Auf diese Weise läßt sich z. B. ohne jede Schwierigkeit die amphotere Natur des Zinkhydroxyds erklären. Die Salzbildung mit Säuren wird darin bestehen, daß sich die Wasserstoffionen derselben an die Hydroxylgruppen addieren, unter Bildung von Zinkhydratationen ¹⁾:



während die Salzbildung mit Alkalien darauf beruhen wird, daß sich eine oder mehrere Hydroxylionen an das Zinkhydroxyd anlagern:



Ganz analog liegen die Verhältnisse beim $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ und noch manchen anderen Metallhydroxyden. Jedenfalls bietet sich so auf Grund unserer neueren Kenntnisse der Salzbildung die Möglichkeit, den amphoteren Charakter der Metallhydroxyde dem Verständnis näher zu bringen.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im September 1907.

¹⁾ Diese Zinkhydratationen werden dann sekundär noch Wassermoleküle aufnehmen, bis sie koordinativ gesättigt sind.