

bzw. Reduktion entstandenen Katalysator ist keine homogene Verteilung zu erwarten. So fanden SCHWAB und BRENNER³⁾ in so gewonnenen Kupfer-Nickel-Mischkatalysatoren röntgenographisch Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung nebeneinander.

In der vorliegenden Arbeit wird die Fällung einfacher und gemischter Metallsalzlösungen potentiometrisch verfolgt, um über die Fällungsverhältnisse Aufschluß zu erhalten, und zwar werden Cu^{2+} und Ni^{2+} untersucht, die die soeben erwähnten Hydrierungskontakte bilden, sowie Zn^{2+} und Cr^{3+} , aus denen der bekannte oxydische Mischkontakt der Methanolsynthese besteht. Gelegentlich wurde auch Fe^{3+} einbezogen. Da es uns auf die in der Praxis auftretenden ersten Fällungsprodukte ankam, wurden kontinuierliche Titrationskurven aufgenommen und nur in seltenen Fällen auf die Einstellung der stabilen Bodenkörper gewartet („kontinuierliche Titration“ im Gegensatz zu der von FEITKNECHT⁴⁾ empfohlenen „punktweisen“). Es wurden auch Löslichkeitsprodukte berechnet; diese sind, wie bei FEITKNECHT, „konventionelle“ Werte, d. h. Produkte aus Metall- und Säureanionen-Konzentrationen (letzteres bei basischen Salzen) mit OH^- -Ionen-Aktivitäten.

Inhaltsübersicht

Es werden die „kontinuierlichen“ Titrationskurven von Sulfat-, Nitrat- und/oder Chloridlösungen von Nickel(II), Zink(II), Kupfer(II), Chrom(III) und Eisen(III) sowie von mehreren binären Mischungen dieser Ionenarten aufgenommen und daraus Schlüsse über die entstehenden Bodenkörper, ihre Löslichkeitsprodukte, die daraus herstellbaren Mischkatalysatoren und die Hydrolysenverhältnisse vor der Ausfällung gezogen. Hydroxyde entstehen aus Zn-, Ni-, Cr- und Fe Lösungen, basische Salze aus Kupferlösungen, und zwar aus Sulfat immer, aus Chlorid bei langem Warten und aus Nitrat bei hoher Nitratkonzentration. Verbindungen fallen aus Zink-Chrom- und Nickel-Chrom-Mischungen (neben Nickelhydroxyd), gemischte Hydroxyde aus Nickel-Kupfer-Mischungen (neben Nickelhydroxyd), soweit sie kein basisches Kupfersalz bilden, das kein Nickel aufnimmt. Nickel verhindert die Alterung der Kupfer-Fällungen. Getrennte Fällung tritt auch in Eisen-Kupfer-Mischungen ein.

Einleitung

Bei der Herstellung von Mischkatalysatoren in Laboratorium und Technik ist es oft erwünscht, zwei sich gegenseitig in ihrer Wirkung verstärkende Bestandteile in enge Berührung miteinander zu bringen und, wenn möglich, atomar (molekular) miteinander zu mischen. Als die erfolgreichste Standardmethode für diesen Zweck wird die sogenannte „Mitfällung“ beschrieben²⁾. Wenn wir uns im folgenden der Vereinfachung halber auf die Fällung von Metall-Oxydhydraten aus wäßrigen Salzlösungen mittels Alkalihydroxyd beschränken, so entsteht jedoch die Frage, ob hierbei aus einer Salzmischung tatsächlich die Komponenten in atomarer Verteilung — also als Mischkristall oder Verbindung der Oxydhydrate — ausfallen oder nicht vielmehr als getrennte Phasen, deren jede, entsprechend ihrem Löslichkeitsprodukt, bei einem charakteristischen p_{H} allein ausfällt. In diesem Falle werden heterogene Kristallgemische erhalten, und auch in dem daraus durch Entwässerung

Versuchsordnung

In einem offenen Becherglas wird eine bekannte Menge (5–10 cm^3) einer Metallsalzlösung bekannter Konzentration (m/10 bis m) mit 200 cm^3 dest. H_2O verdünnt und das p_{H} mittels der Glaselektrode und eines BECKMANN- p_{H} -Meters (mit selbsttätiger Temperaturkorrektur) gemessen. Sodann wird cm^3 -weise, später in kleineren Dosen, n/10 bzw. n/1 NaOH zugesetzt und nach jedem Zusatz das p_{H} gemessen, nachdem es sich stationär eingestellt hat. Auf diese Weise wird die kontinuierliche Titrationskurve innerhalb längstens einer halben Stunde aufgenommen. Wo dies besonders vermerkt ist, wurde nach einem gewissen Zusatz auf die Stabilisierung des Bodenkörpers unter Abfall (bei $\text{Cu}(\text{Ni})\text{Cl}_2$ Anstieg; S. 246) des p_{H} gewartet. In den folgenden Diagrammen sind die einzelnen Meßpunkte nicht eingetragen, weil sie immer befriedigend auf den durchgezogenen glatten Kurven liegen. Wiederholte Messungen sind im allgemeinen innerhalb $\pm 0,1 p_{\text{H}}$ übereinstimmend.

Versuchsergebnisse

I. Einzelfällungen

Zunächst wurden die vier zur Untersuchung stehenden Kationen einzeln als Sulfate, Nitrate und Chloride untersucht. Das p_{H} der anfangs infolge von Hydrolyse sauren Lösung steigt zunächst rasch an, bleibt dann über den größten Teil der Titrationskurve hin beinahe konstant

²⁾ G.-M. SCHWAB u. W. BRENNER, Z. physik. Chem., Abt. B **24**, 393 (1934).

⁴⁾ W. FEITKNECHT, K. MICHEL u. H. BUSER, Helv. chim. Acta **34**, 119 (1951); W. FEITKNECHT u. R. REINMANN, Helv. chim. Acta **34**, 2255 (1951).

³⁾ G. NATTA u. G. RIGAMONTI, in SCHWABs Handbuch der Katalyse, Bd. V (Wien, Springer, im Erscheinen).

bei einem p_H , das mit der größenordnungsmäßig nur langsam abnehmenden Metallionenkonzentration und dem Niederschlag im Gleichgewicht steht, um am Äquivalenzpunkt dann rasch auf das p_H der überschüssigen Lauge anzusteigen. Liegt der Wendepunkt bei Vorlage von $n \text{ cm}^3$ molarer Me^{2+} -Lösung bei $2n \text{ cm}^3$ normaler Lauge, so ist ein Hydroxyd entstanden, er liegt jedoch bei kleineren Laugenmengen, wenn ein basisches Salz entsteht.

A. Hydroxyde

1. Theorie

Aus den einzelnen Punkten der Titrationskurve erfolgt die Berechnung des Löslichkeitsproduktes K in folgender Weise: Wenn etwa zu 5 cm^3 m-molarer Lösung von $\text{Me}^{2+} + 200 \text{ cm}^3$ Wasser $a \text{ cm}^3$ m-normaler Lauge zugefügt worden sind, ist die noch vorhandene Konzentration der Kationen m' :

$$m' = \frac{(5 - a/2) m}{205 + a} \quad (1)$$

Das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds sei

$$K = m' \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad (2)$$

woraus folgt:

$$[\text{OH}^-] = (K/m')^{1/2} \quad \text{bzw.} \quad [\text{H}^+] = 10^{-14} (m'/K)^{1/2} \quad (3)$$

oder

$$\log K = pK = 2 p_H + \log m' - 28 \quad (4)$$

2. Versuche

Abb. 1 bis 5 zeigen solche Fällungskurven aus $m/10$ Lösungen, verdünnt mit 200 cm^3 Wasser, und Tabelle 1 gibt die wichtigsten Ergebnisse an.

Aus dem Laugenverbrauch bis zum Wendepunkt geht hervor, daß in allen diesen Fällen die Hydroxyde $\text{Me}(\text{OH})_2$ während der Titration entstehen, womit natürlich über den tatsächlichen Hydratzustand des Niederschlags nichts ausgesagt ist. Die Farbe der Niederschläge zeigt jedenfalls, daß weder NiO noch CuO vorliegt. In der letzten Spalte sind die nach Gl. (1) und (4) berechneten Löslichkeitsprodukte angegeben.

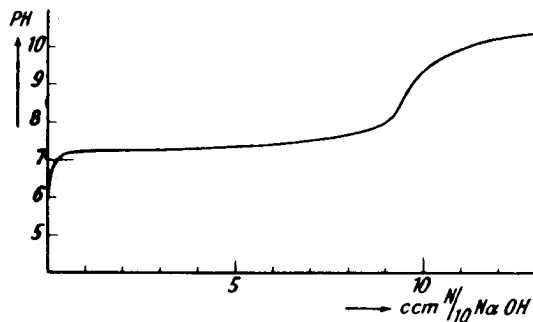


Abb. 1. Zinksulfat

Tabelle 1
Einzelfällungen

Salz	Anf.-Konz.	Lauge	Abb.	p_H der Fällung	a des Wendepkts.	K
ZnSO_4	$m/10$	$n/10$	1	7,3	9,5	$4 \cdot 10^{-17}$
NiSO_4	$m/10$	$n/10$	2	8,4	9,5	10^{-14}
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$m/10$	$n/10$	3	8,4	10,6	10^{-14}
NiCl_2	$m/10$	$n/10$	4	8,25	10,0	$0,4 \cdot 10^{-14}$
dgl.punktweise			—	7,75	10,0	$3 \cdot 10^{-16}$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,124 m	$n/10$	5	6,4	12,3	10^{-18}

Für $\text{Zn}(\text{OH})_2$ geben FEITKNECHT und HÄBERLI⁵⁾ je nach der Aktivität des entstandenen Niederschlages Werte zwischen $4 \cdot 10^{-16}$ und $3 \cdot 10^{-17}$ an, und nach freundlicher Privatmitteilung sieht FEITKNECHT als wahrscheinlichen Wert für $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ die Zahl $3,8 \cdot 10^{-17}$ an. Der Wert von BRITTON⁶⁾ von 10^{-21} fällt, wie immer bei diesem Autor, aus methodischen Gründen weit heraus. Für $\text{Ni}(\text{OH})_2$ liegt ein Wert von BRITTON⁷⁾ von $9 \cdot 10^{-19}$ vor, der wieder stärker abweicht, als die nach FEITKNECHT (Privatmitteilung) möglichen Aktivitätsschwankungen von $1\frac{1}{2}$ Zehnerpotenzen es rechtfertigen. NÄSÄNEN⁸⁾ findet $6,2 \cdot 10^{-16}$, was mit unserem punktweise erhaltenen Wert übereinstimmt. Derselbe Autor⁹⁾ findet für $\text{Cu}(\text{OH})_2$ $0,4 \cdot 10^{-18}$, in Übereinstimmung mit unserem Ergebnis. Bemerkenswert ist, daß bei der hier angewandten Konzentration ($3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$) noch kein basisches Nitrat entsteht (s. w. u.).

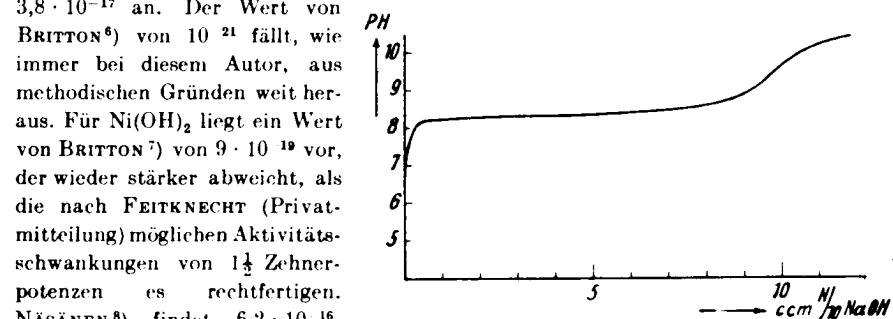


Abb. 2. Nickelsulfat

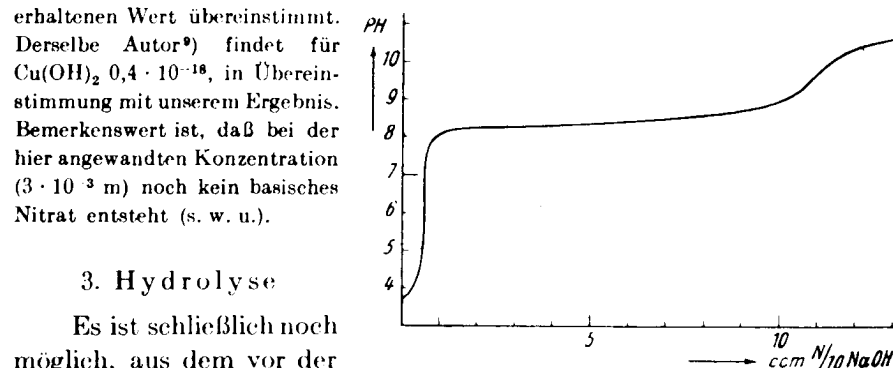


Abb. 3. Nickelnitrat

3. Hydrolyse

Es ist schließlich noch möglich, aus dem vor der ersten Fällung liegenden

⁵⁾ W. FEITKNECHT u. E. HÄBERLI, Helv. chim. Acta **33**, 922 (1950).

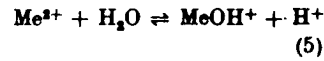
⁶⁾ H. BRITTON, J. chem. Soc. [London] **127**, 2125 (1925).

⁷⁾ H. BRITTON, J. chem. Soc. [London] **127**, 2110 (1925).

⁸⁾ R. NÄSÄNEN, Acad. Sci. Fenn. A **59**, 2, 3 (1943).

⁹⁾ R. NÄSÄNEN, Acad. Sci. Fenn. A **59**, 7, 3 (1943).

p_H -Anstieg quantitative Aufschlüsse über die Hydrolyse der Salze zu gewinnen, wenn man annimmt, daß die saure Reaktion auf der Bildung von Hydroxo-Kationen nach



beruht und durch die Basenkonstante des ersten (löslichen) Hydrolysenprodukts K_b ausgedrückt werden kann:

$$K_b = \frac{[Me^{2+}] \cdot [OH^-]}{[MeOH^+]} \quad (6)$$

Wir machen nun die Näherungsannahme, daß alles gebildete $MeOH^+$ aus den zugesetzten Hydroxylionen stammt nach



und daß demgegenüber das nach (5) gebildete bzw. verzehrte zu vernachlässigen ist (was für $a \geq 0,1$ cm³ und $p_H \geq 6$ erlaubt ist). So kommen wir unter den weiter oben gegebenen Anfangsbedingungen zu

$$K_b = \frac{5 - a}{a} \cdot 10^{-14} \quad (8)$$

bzw.

$$p_H = 14 + \log K_b - \log \left(\frac{5 - a}{a} \right) \quad (9)$$

Andererseits erhält man für $a = 0$ wegen der Näherung

$$[MeOH^+] = [H^+] \quad (10)$$

$$[H^+] = \left(\frac{2,44 \cdot 10^{-17}}{K_b} \right)^{1/2} \quad (11)$$

oder

$$p_H = \frac{1}{2} \log K_b + 8,307 \quad (12)$$

Man könnte nach (12) die Basenkonstante des Hydroxokations aus dem p_H der zusatzfreien und auf 205 cm³ verdünnten m/10 Lösung entnehmen. Zuverlässiger dürfte es jedoch sein, den ganzen ansteigenden Kurventeil innerhalb des ersten cm³ NaOH nach (9) auszuwerten. Wir erhalten so für $ZnOH^+ : K_b = 2 \cdot 10^{-6}$ und für $NiOH^+ : K_b = 10^{-6}$. Bei $CuOH^+$ ist eine solche Bestimmung nicht möglich, weil wegen der Klein-

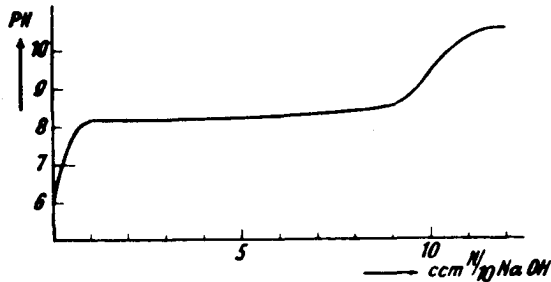


Abb. 4. Nickelchlorid

heit von K schon bei dem ersten Zehntel cm³ NaOH die Ausfällung beginnt (Abb. 5). Hier kann man nur aus dem p_H der zusatzfreien Lösung schließen, daß K_b etwa 10^{-6} ist.

4. Chrom-Verbindungen

In Abb. 6 ist die kontinuierliche Titrationskurve von 5 cm³ einer m/10 Lösung von violetterm Chromalaun $KCr(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ mit 200 cm³ H₂O wiedergegeben. Der Wendepunkt bei 15 cm³ n/10 NaOH zeigt an, daß die Fällung im wesentlichen aus Hydroxyd besteht. Die Form der Titrationskurve weicht indessen qualitativ von der der übrigen einfachen Hydroxydfällungen ab, indem bis zu 6 cm³ NaOH das p_H kontinuierlich steigt. Die Lösung ist bis zu diesem Punkt klar, aber in steigendem

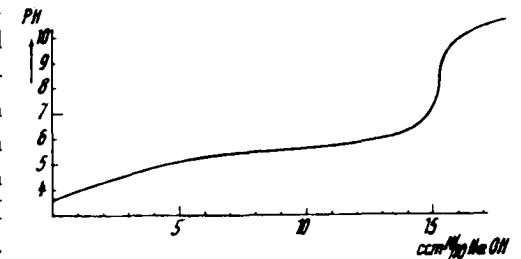
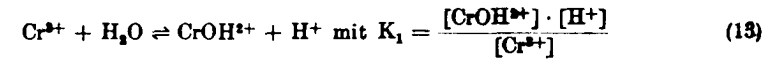


Abb. 6. Chromalaun

Maße grüner, und gleich danach erscheint die erste Fällung. Auch BRITTON*) beobachtete die erste Ausfällung bei p_H 5,34. Diese Verhältnisse lassen sich quantitativ auf Grund folgender Hydrolysenreaktionen verstehen:

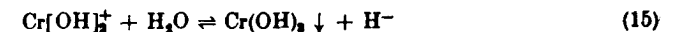


Z. B. mit Hilfe der Wertepaare

$$a = 0 \quad p_H = 3,6$$

$$a = 3 \quad p_H = 4,6$$

lassen sich die Werte K_1 und K_2 sowie die Konzentrationen $[H^+]$, $[Cr^{2+}]$, $[CrOH^{2+}]$ und $[Cr(OH)_2^+]$ für beide Punkte ermitteln. Ebenso lassen sich dann aus diesen K_1 und K_2 dieselben Konzentrationen für z. B. den Punkt $a = 5$ berechnen; es ergibt sich ein p_H von 5,06 gegenüber einem gemessenen von 5,1. Noch immer ist kein sichtbarer Niederschlag entstanden, und tatsächlich deckt die Bilanz der drei in (13) und (14) auftretenden chromhaltigen Ionenarten noch die ganze anfängliche Chrommenge. Erst nach Zusatz von mehr, etwa von 12 cm³ NaOH, kommt hierzu die Fällungsreaktion:



mit der Hydrolysenkonstanten

$$K_s = \frac{[H^+]}{Cr(OH)_2^+} \quad (16)$$

bzw. dem Löslichkeitsprodukt

$$K' = [Cr(OH)_2^+][OH^-] = K_w/K_s \quad (17)$$

Das gewöhnliche Löslichkeitsprodukt ist dann:

$$K = [Cr^{3+}][OH^-]^3 = K_w^3/K_1K_2K_3 = K'K_w^2/K_1K_2 \quad (18)$$

Aus dem Wertepaar $a = 12$ und $p_H = 5,65$ (stabiler Wert nach 5 Stunden) in Verbindung mit den vorher ermittelten K_1 und K_2 lassen sich nunmehr wiederum die Konzentrationen aller chromhaltigen Ionenarten und überdies K berechnen. Diese umfänglichen, aber elementaren Rechnungen, die der eine von uns (P.) vernachlässigungsfrei durchgeführt hat, seien hier nicht ausführlich wiedergegeben, sondern hierfür sei auf dessen Dissertation¹⁾ verwiesen. Tabelle 2 faßt die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 2
Hydrolyse bei der Titration von Cr^{3+} -Lösungen

a	p_H	$[Cr^{3+}]$	$[CrOH^{2+}]$	$[Cr(OH)_2^+]$	Konstanten
0	3,6	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,46 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$K_1 = 2,8 \cdot 10^{-5}$ (Mol/l)
3	4,6	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$K_2 = 2,55 \cdot 10^{-5}$ (Mol/l)
5	5,06	$4,74 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$4,49 \cdot 10^{-4}$	$K_3 = 3,70 \cdot 10^{-5}$
12	5,65	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,34 \cdot 10^{-4}$	$6,18 \cdot 10^{-4}$	$K' = 2,60 \cdot 10^{-12}$ (Mol/l) ³ $K = 3,82 \cdot 10^{-28}$ (Mol/l) ⁴

Um ein anschauliches Bild von diesen Hydrolysenverhältnissen zu geben, ist das Ergebnis in Abb. 7 graphisch dargestellt. Man sieht deutlich, daß zu Anfang 90% des Chroms als dreiwertiges Kation vor-

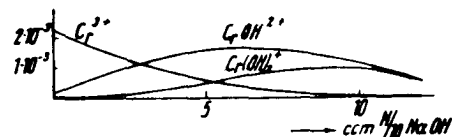


Abb. 7. Hydrolysenverhältnisse von Chrom(III)-salz-Lösungen

als $CrOH^{2+}$ vorhanden; bei 10 cm^3 ist Cr^{3+} fast verschwunden, und das noch gelöste Chrom ist etwa hälftig auf die beiden Hydroxoionen verteilt. Von hier ab nehmen beide gleichmäßig ab, um dem Niederschlag Platz zu machen. Bei 12 cm^3 ist jedoch erst die Hälfte des Chroms ausgefallen und erst bei 15 cm^3 alles.

Daß unsere Annahmen der Wirklichkeit entsprechen, wird gestützt durch die gute Übereinstimmung des berechneten p_H ($a = 5$) und die Klarheit der Lösung bis $a = 6$. KOHLSCHÜTTER und WEYL¹⁰⁾ sowie SCHWAB und ISSIDORIDIS¹¹⁾ fanden, daß die kurzwellige Absorptionsbande des Cr^{3+} mit steigender Alkalität nach längeren Wellen verschoben wird. Man wird nicht fehlgehen, diese verschobenen Banden den Ionen $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$ usw. bis zu $Cr(OH)_4^-$ zuzuschreiben, deren Elektronenschale wegen der abnehmenden positiven Ladung zunehmend gelockert wird.

Die Titrationskurven grüner Chromalaunlösungen, die bekanntlich durch Kochen der violetten Lösungen erhalten werden, zeigen zwei Wendepunkte, von denen der erste bei 5–6 cm^3 offenbar der Neutralisation von beim Kochen entstandener Hydrolysen-säure angehört (anfängliches p_H 3), der zweite bei 15 cm^3 aber wieder der völligen Ausfällung von Hydroxyd. Offenbar sind beim Kochen Hydroxoionen in irreversibler Reaktion (polymere?) entstanden.

B. Basische Salze

1. Basische Kupfersalze

a) Basisches Sulfat. Abb. 5 zeigte, daß aus 205 cm^3 einer $3 \cdot 10^{-3}$ molaren $Cu(NO_3)_2$ -Lösung das Hydroxyd mit dem stöchiometrischen Verbrauch von 12,3 cm^3 n/10 NaOH ausfällt. Anders beim Sulfat. Hier ist der Alkaliverbrauch stets um 25% geringer, als dem Hydroxyd entspräche; z. B. 205 cm^3 einer $2,44 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung (d. i. 5 cm^3 m Lösung mit 200 cm^3 H_2O) verbrauchten statt 10 nur 7,6 cm^3 n NaOH, wobei etwa in der Mitte

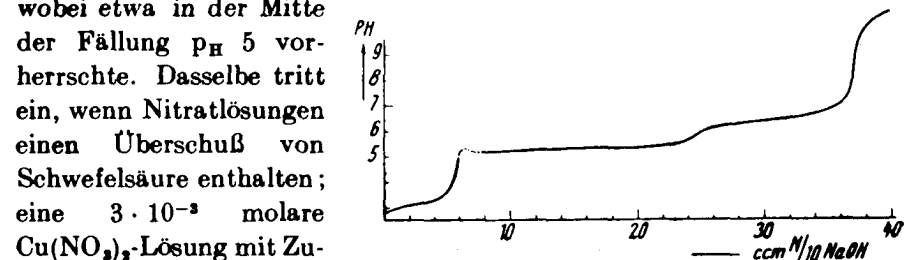


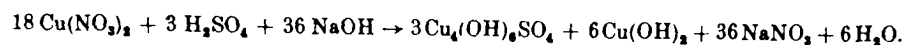
Abb. 8. Kupfernitrat + Schwefelsäure

der Fällung p_H 5 vorherrschte. Dasselbe tritt ein, wenn Nitratlösungen einen Überschuss von Schwefelsäure enthalten; eine $3 \cdot 10^{-3}$ molare $Cu(NO_3)_2$ -Lösung mit Zusatz von 13 cm^3 n/10 H_2SO_4 verbrauchten nach Neutralisation der Säure nicht die für Hydroxyd berechneten 12,4 cm^3 n/10 NaOH, sondern nur 9,8 cm^3 . Besonders interessant ist das Beispiel von Abb. 8. Hier wurden 15 cm^3 0,124 m $Cu(NO_3)_2$ mit nur 6 cm^3 n/10 H_2SO_4 , also einem Unterschuss, auf 221 cm^3 verdünnt

¹⁰⁾ H.W. KOHLSCHÜTTER u. W. WEYL, Angew. Chem. 49, 868 (1936).

¹¹⁾ G.-M. SCHWAB u. A. ISSIDORIDIS, Z. physik. Chem., Abt. B 58, 1 (1942).

und mit $n/10$ NaOH titriert. Nach Neutralisation der Säure (6 cm^3) werden 18 cm^3 bei $p_H \sim 5,3$ verbraucht und dann etwa 12 cm^3 bei $p_H \sim 6,5$, was nach Abb. 5 dem p_H des Hydroxyds entspricht. Es wird also so lange basisches Sulfat gefällt, als noch SO_4^{2-} in der Lösung vorhanden ist, und dann der Rest des Kupfers als Hydroxyd. Dies entspricht der Gleichung



Die aus diesem Versuch folgende Zusammensetzung des basischen Sulfats entspricht auch den Ergebnissen der vorhergehenden Versuche mit Sulfat- bzw. sulfathaltigen Nitratlösungen, bei denen immer das Verhältnis $\text{Cu}^{2+}:\text{OH}^- = 1:1,5$ gefunden wurde.

Sie stimmt auch mit den Angaben von BRITTON⁶⁾ sowie NÄSÄNEN und TAMMINEN¹²⁾ überein. Dieses Salz ist der „Langit“ von TOBLER¹³⁾.

Aus unseren Fällungskurven berechnet sich ein Löslichkeitsprodukt

$$[\text{Cu}^{2+}]^4 \cdot [\text{OH}^-]^6 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 3,7 \cdot 10^{-43} \text{ (Mol/l)}^{11}.$$

TOBLER¹³⁾ gibt, in Übereinstimmung mit NÄSÄNEN⁹⁾, konzentrationsabhängige Werte zwischen 10^{-46} und $0,2 \cdot 10^{-43}$ an; unser durch kontinuierliche Titration entstandenes Produkt ist offenbar aktiver.

b) **Basisches Nitrat.** In Anwesenheit eines großen Überschusses von NO_3^- fällt, im Gegensatz zu Abb. 5, auch ein basisches Nitrat mit einem Alkaliverbrauch von 75% des dem Hydroxyd entsprechenden bei einem p_H um 6,1 herum aus. Es hat demnach die Zusammensetzung $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ganz analog dem basischen Sulfat.

Für das Löslichkeitsprodukt können wir aus einem experimentellen Grunde nur einen oberen Grenzwert angeben:

$$[\text{Cu}^{2+}]^2 \cdot [\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{NO}_3^-] < 2 \cdot 10^{-30} \text{ (Mol/l)}^6,$$

während TOBLER¹³⁾ 10^{-32} mißt.

c) **Basisches Chlorid.** Während basisches Sulfat und Nitrat sofort bei der kontinuierlichen Titration entstehen, fällt aus Kupferchloridlösungen zunächst das Hydroxyd mit dem entsprechenden Alkaliverbrauch aus. Läßt man aber nach unvollständiger Ausfällung den Niederschlag einen Tag unter der Lösung stehen, oder setzt man das Alkali sehr langsam zu, so fällt das p_H von 6,4 auf 5,6, und die weitere Titration zeigt einen Alkaliverbrauch, der einem basischen Chlorid $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Sein Löslichkeitsprodukt $[\text{Cu}^{2+}]^2 [\text{OH}^-]^2 [\text{Cl}^-]$ berechnet sich zu $1,57 \cdot 10^{-34} \text{ (Mol/l)}^6$, entsprechend TOBLERs Werten um 10^{-34} und NÄSÄNENS von $2,2 \cdot 10^{-34}$.

¹²⁾ R. NÄSÄNEN u. V. TAMMINEN, J. Amer. chem. Soc. 71, 1994 (1949).

¹³⁾ A. TOBLER, Dissertation Universität Bern 1949.

2. Basische Zinksalze

Beim Zink läßt sich feststellen, daß aus $2,44 \cdot 10^{-3}$ molarer Lösung Hydroxyd (Abb. 1), aus $4,8 \cdot 10^{-3}$ molaren und stärkeren Lösungen hingegen ein basisches Salz mit um 0,3 Einheiten tieferem p_H und um 15% geringerem Alkaliverbrauch ausfällt.

Dem von BRITTON⁶⁾ angeführten Salz $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ würde eine Verminderung des Alkaliverbrauchs um 20% entsprechen. FEITKNECHT¹⁴⁾ findet bereits oberhalb $0,75 \cdot 10^{-3}$ molar ein $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$, später jedoch¹⁵⁾ auch stärker basische Sulfate.

3. Basische Nickelsalze

Während beim Zink eine scharfe Konzentrationsschwelle zwischen Hydroxyd und einem basischen Salz bestimmter Zusammensetzung zu bestehen scheint, findet man beim Nickel lediglich zwischen $2,5 \cdot 10^{-3}$ und 0,25 molar eine kontinuierliche Abnahme des Alkaliverbrauchs bis zu 90% des theoretischen für Hydroxyd, was vielleicht befriedigender durch eine Neutralsalz-Adsorption am Hydroxyd gedeutet werden kann, als durch bestimmte basische Salze.

II. Mischfällungen

Auf Grund der vorstehenden Ergebnisse kann nun beurteilt werden, welche Niederschläge aus gemischten Lösungen ausfallen, weil für die einzelnen Hydroxyde und basischen Salze sowohl Alkaliverbrauch wie mittleres p_H bekannt sind.

A. Zink-Chrom

Abb. 9 zeigt eine Reihe von Titrationskurven von insgesamt 10 cm^3 $m/3$ Lösungen von Zinksulfat und Chromalaun in den neben den Kurven angegebenen Volumverhältnissen. Bei Überschuß von Zink sind deutlich zwei Stufen und damit zwei getrennte Niederschläge erkennbar. Die höhere Stufe bei p_H 7,3 muß nach Abb. 1 dem Zinkhydroxyd zukommen. Die tiefere gehörte demnach dem Chrom an; berechnen wir jedoch das Volumverhältnis (= Molverhältnis) $\text{Cr}:\text{OH}$ bis zum ersten Wendepunkt, so finden wir aus den einzelnen Kurven die Werte $0,5/3$; $1/6$; $2/12,5$; $3/17,5$; $4/33$ oder mit guter Annäherung 1:6 statt 1:3 für das Chromhydroxyd. Hieraus ergibt sich, daß in der ersten Fällungsstufe nicht $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gebildet wird, sondern $2 \text{ Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{ Zn}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Zn}_3(\text{CrO}_2)_2 \cdot \text{aq}$, also Zinkorthochromit. Tatsächlich finden wir bei stöchiometrischer Zusammensetzung der Lösung (Kurve β) nur eine einheitliche Kurve.

¹⁴⁾ W. FEITKNECHT, Helv. chim. Acta 18, 22 (1930).

¹⁵⁾ W. FEITKNECHT, Helv. chim. Acta 18, 1302 (1933).

Bei Chromüberschuß sollte man wiederum zwei Stufen erwarten, von denen eine dem Chromit, die andere dem Chromhydroxyd entspräche.

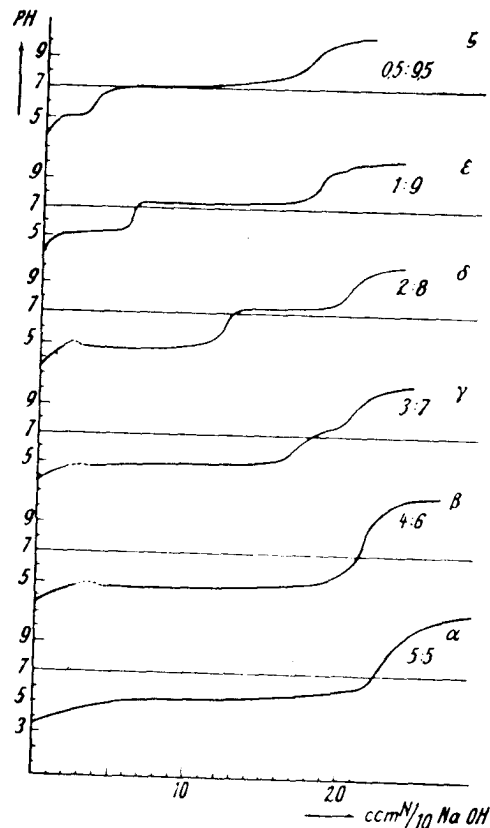


Abb. 9. Zinksulfat und Chromalaun bei verschiedenen Mischungsverhältnissen

Da jedoch beide Phasen bei fast demselben $p_H \sim 5$ ausfallen und überdies wegen der Hydrolyse des Chroms das p_H nur langsam ansteigt, ist hiervon nichts zu bemerken.

Aus dem mittleren p_H berechnet sich das Löslichkeitsprodukt $[Cr^{3+}]^3 \cdot [Zn^{2+}]^2 [OH^-]^{12} = 5,4 \cdot 10^{-120}$ (Mol/l)¹⁷. Ähnliche Versuche mit grünem Chromalaun ergeben dieselben Ergebnisse, nur daß auch hier wieder zuerst die Hydrolyse Säure zur Neutralisation kommt.

Für die Herstellung von Methanol-Kontakten ergibt sich daraus die Folgerung, daß der gefällte Mischkatalysator tatsächlich Zink und Chrom in atomarer Verteilung enthält, wenn das Verhältnis Zn:Cr den Wert 1,5 nicht übersteigt. Andernfalls würde Zink als Hydroxyd bzw. basisches Salz in eigenen Kristallen

vorliegen. Inwieweit dies nützlich ist, etwa infolge Verstärkung des Zinkchromits, oder schädlich, bleibe dahingestellt.

B. Nickel-Chrom

Abb. 10 α zeigt die Titrationskurve eines Gemisches von 4 cm³ m/10 Chromalaun und 6 cm³ n/10 Nickelsulfat, und es ist ersichtlich, daß auch hier eine einheitliche Fällung der Zusammensetzung 2 Cr(OH)₃, 3 Ni(OH)₂ oder Ni₃(CrO₃)₂ bei p_H 5,7 auftritt, während in Abb. 10 β ein Gemisch 2 Cr:8 Ni wieder deutlich zwei Stufen zeigt, deren erste einen Verbrauch von 6 cm³ OH⁻ je cm³ Cr³⁺ entsprechend obiger Formel aufweist.

Das Löslichkeitsprodukt beträgt hier $[Cr^{3+}]^2 [Ni^{2+}]^3 [OH^-]^{12} = 1,35 \cdot 10^{-111}$ (Mol/l)¹⁷.

C. Nickel-Kupfer

1. Hydroxyde aus Nitratlösungen

Aus m/10 Kupfernitrat und Nickelnitrat in verschiedenem Mengenverhältnis bildet sich stets zunächst bei p_H 6,1–6,8 nickelhaltiges Cu(OH)₂, und dann bei p_H 8 ein Rest von Ni(OH)₂. In der ersten Stufe ist nicht nur das p_H um so höher, je mehr Nickel zugegen ist, sondern der Alkaliverbrauch je cm³ Cu²⁺ ist auch um so größer, je mehr Nickel zugegen ist. Tabelle 3 gibt diese Zahlen an.

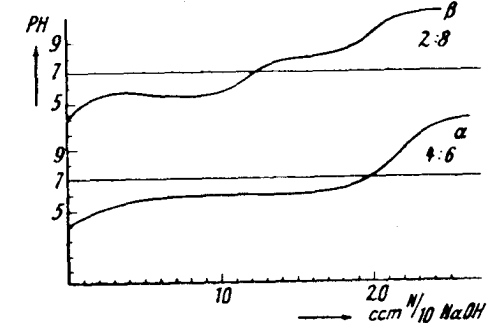


Abb. 10. Chromalaun und Nickelsulfat

Offenbar baut das abgechiedene Kupferhydroxyd Nickelhydroxyd in sein Gitter ein, wobei dieser Einbau sowohl mit der anwesenden Menge Cu(OH)₂, als auch mit der Ni²⁺-Konzentration ansteigt. Gleichzeitig mit dem Nickelgehalt des Niederschlages nimmt auch das mittlere p_H , d. h. sein Löslichkeitsprodukt zu.

Dieses Ergebnis stimmt mit den Röntgenbefunden von FEITKNECHT und MAGET¹⁶⁾ gut überein.

Tabelle 3
Einbau von Ni in Cu(OH)₂

cm ³ m/10 Cu ²⁺	cm ³ m/10 Ni ²⁺	cm ³ n/10 OH ⁻ beob.-ber. (Cu)	%Ni im Niederschlag
1	9	2	50
3	7	4	40
5	5	3	30
7	3	2	14
9	1	0	0

2. Basisches Kupfersulfat und Nickelhydroxyd aus Sulfatlösungen

Aus m/10 Sulfatlösungen von Nickel und Kupfer erhält man zuerst bei p_H 5,5 das basische Kupfersulfat mit dem theoretischen Laugenverbrauch und dann bei p_H 8,3 Nickelhydroxyd, wiederum mit dem theoretischen Verbrauch. Das basische Kupfersulfat hat also nicht die Fähigkeit, Nickel statt Kupfer einzubauen, wenigstens nicht sofort bei der Fällung.

Aus nur 0,5 cm³ m/10 Cu²⁺ neben 9,5 cm³ m/10 Ni²⁺ bildet sich wegen Unterschreitung des Löslichkeitsprodukts in erster Stufe nicht das basische Sulfat, sondern Kupferhydroxyd, das nunmehr wiederum etwa 50% Nickelhydroxyd eingebaut enthält.

¹⁶⁾ W. FEITKNECHT u. K. MAGET, Z. anorg. Chem. 258, 150 (1949).

3. Hydroxyde aus Chloridlösungen

Wenn rasch titriert wird, so fällt (s. S. 242) aus Chloridlösungen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ als metastabile Phase aus. Aus Kupfer-Nickel-Mischlösungen erhält man dann Titrationskurven, die in allen Einzelheiten den bei den Nitraten unter 1. beschriebenen gleichen. Wieder wird in erster Stufe das Hydroxydgemisch, in zweiter überschüssiges Nickelhydroxyd abgeschieden. Es handelt sich jedoch nicht um Gleichgewichtszustände; Abb. 11 enthält nebeneinander die geschilderte metastabile Kurve γ

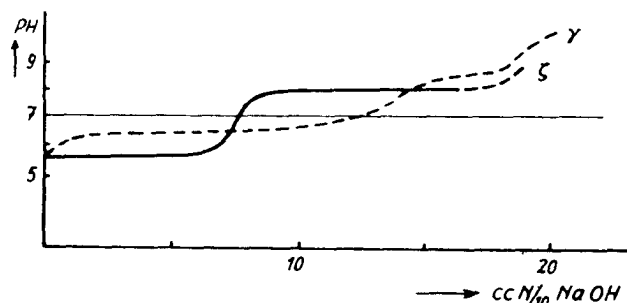
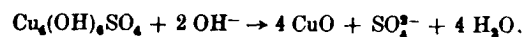
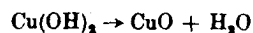


Abb. 11. Kupferchlorid-Nickelchlorid

(punktiert) und die stabile Kurve basisches Kupferchlorid-Nickelhydroxyd ζ (ausgezogen), beide für $5 \text{ cm}^3 \text{ m}/10 \text{ CuCl}_2$ und $5 \text{ cm}^3 \text{ m}/10 \text{ NiCl}_2$. Die erstere geht bei längerem Warten in die letztere über, und zwar je nach dem Stadium, in dem man die Pause einlegt, unter Zunahme oder Abnahme des pH .

4. Alterung der Kupferfällungen in Gegenwart von Nickel

Bekanntlich sind alle bisher beschriebenen Kupferfällungen nicht eigentlich stabil, sondern wandeln sich beim Stehen in Kupferoxyd um:



Die letztere Reaktion tritt bei 2 Äquivalenten Alkali je Grammatom Kupfer, also 33% Alkaliüberschuß, innerhalb einer Stunde merklich und innerhalb 24 Stunden vollständig ein, bei 1,8 Äquivalenten Alkali, das ist 20% Überschuß, erst nach über einem Monat. Es ist nun bemerkenswert, daß das aus einer Mischlösung 10 Cu:1 Ni gefällte basische Kupfersulfat, das nach obigem in heterogener Mischung mit Nickelhydroxyd vorliegt, bei dem gleichen Alkaliüberschuß von 33% noch nach drei Monaten seine Farbe bewahrt. Diese stabilisierende Wirkung

des Nickels betrifft auch das Kupferhydroxyd; während sie hier aber durch die nachgewiesene Mischkristallbildung erklärbar ist, ist sie im Falle des basischen Sulfats überraschend.

D. Kupfer-Chrom

Dieses System, das besonders für die Beurteilung des ADKINS-Katalysators $\text{CuO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ von großem Interesse wäre (vgl. Anm. 2), kann leider mit der hier benutzten Methode nicht untersucht werden, weil das pH , bei dem sich das basische Kupfersulfat bildet (5,3–5,5), mit demjenigen zusammenfällt, bei dem auch das erste Chromhydroxyd aus der teilweise hydrolysierten Chromalaunlösung erscheint (Abb. 6). Es kann nur gesagt werden, daß es eben deshalb wahrscheinlich ist, daß dieser Katalysator die beiden Elemente tatsächlich in recht feiner Verteilung enthält, ja, wenn eine Verbindung entsteht, wie bei Zink und Nickel mit Chrom, sogar in atomarer Verteilung.

E. Eisen-Kupfer

(Versuche von S. CHATZIPAVALIS)

Schließlich wurde noch das System Eisen-Kupfer untersucht, wenn auch seine katalytische Bedeutung gering erscheint. Sowohl aus $\text{m}/10 \text{ Fe}(\text{NO}_3)_3$ wie aus $\text{m}/10 \text{ FeCl}_3$ fällt bei pH 3,2–3,3 (Mitte der Fällung) das Hydroxyd mit dem stöchiometrischen Alkaliverbrauch aus ($K = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-36} \text{ (Mol/l)}^4$). Dementsprechend fällt auch aus gemischten Chloridlösungen oder Nitratlösungen zunächst bei pH 3,2 Eisen und dann um pH 6,4 Kupfer als Hydroxyd aus, wobei im Falle des Chlorids dieses Hydroxyd eigentlich instabil ist und in basisches Chlorid vom pH 5,6 übergehen sollte. Verdünnt man aber, statt mit Wasser, mit $200 \text{ cm}^3 \text{ n NaCl}$, so wird zwar schon bei pH 4,5 das von uns gemessene und oben angegebene Löslichkeitsprodukt des basischen Chlorids erreicht; jedoch erst bei pH 5,5 tritt (mit oder ohne Fe^{2+}) die Fällung des Kupfers ein. Es entsteht also ein Niederschlag von einer Basizität zwischen der des Hydroxyds (6,4) und des basischen Chlorids (4,5 bei der vorliegenden $[\text{Cl}^-]$). Tatsächlich ist auch der OH^- -Verbrauch des Kupfers in Gegenwart von NaCl um $1/6$ kleiner als in reiner Kupferchloridlösung, so daß man auf ein höher basisches Salz der Zusammensetzung $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ schließen könnte. Eine weitere Anomalie speziell der Chloridlösungen besteht darin, daß in Gegenwart von Fe^{2+} -Ionen, solange deren Menge die der Cu^{2+} -Ionen übersteigt, der OH^- -Verbrauch in der Kupferstufe etwa 10% größer ist, als in Abwesenheit von Eisen. Dies würde heißen, daß in Gegenwart von Eisenionen die Zusammensetzung des erwähnten höher basischen Kupferchlorids etwas stärker nach der Seite des Hydroxyds hin verschoben ist.

Schlußfolgerungen

I. Katalysatoren

Aus den Ergebnissen der Untersuchung geht für die Herstellung von Mischkatalysatoren aus Oxydgemischen oder deren Reduktionsprodukten hervor, daß der Dispersitätsgrad des erzielten binären Systems

von Fall zu Fall verschieden sein kann. Im Methanolkontakt liegt als einheitliche Phase $Zn_3(CrO_3)_2$ vor, gegebenenfalls neben überschüssigem ZnO oder Cr_2O_3 . Nickel-Chromoxyd-Kontakte zeigen entsprechenden Aufbau, während dies für den Kupferchromitkontakt nur wahrscheinlich gemacht werden kann. Nickel-Kupfer-Kontakte müssen, nach der Zusammensetzung der Mischfällungen zu schließen, wenn aus Nitraten oder Chloriden gefällt, kupferreiche Mischkristalle neben reinem Nickel enthalten, müßten aber völlig heterogen sein, wenn sie aus Sulfaten stammen. Natürlich werden auch hier bei der Reduktion teilweise feste Lösungen der Metalle entstehen können, was den eingangs erwähnten Röntgenbefund²⁾ erklärt. Eisen-Kupfer-Kontakte würden auf alle Fälle heterogene Mischungen sein.

II. Konstanten

Wenn auch die vorstehenden Gesichtspunkte den Hauptzweck der gegenwärtigen Untersuchung beinhalten, so wurden dabei doch auch eine

Tabelle 4
Konstanten der Fällungen

Stoffart	Definition der Konstanten	Zahlenwert (Konz. in Mol/l)	pH der halben Aus- fällung aus $2,5 \cdot 10^{-3}$ molarer Lösung
ZnOH ⁺	$\frac{[Zn^{2+}] \cdot [OH^-]}{[ZnOH^+]}$	$2 \cdot 10^{-6}$	—
NiOH ⁺	$\frac{[Ni^{2+}] \cdot [OH^-]}{[NiOH^+]}$	10^{-6}	
CuOH ⁺	$\frac{[Cu^{2+}] \cdot [OH^-]}{[CuOH^+]}$	$\sim 10^{-6}$	
CrOH ²⁺	$\frac{[CrOH^{2+}] \cdot [H^+]}{[Cr^{3+}]}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	
Cr(OH) ₂ ⁺	$\frac{[Cr(OH)_2^+] \cdot [H^+]}{[CrOH^{2+}]}$	$2,54 \cdot 10^{-6}$	
Zn(OH) ₂	$[Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^2$	$4 \cdot 10^{-17}$	7,3
Ni(OH) ₂	$[Ni^{2+}] \cdot [OH^-]^2$	$3 \cdot 10^{-16}$	8,4
Cu(OH) ₂	$[Cu^{2+}] \cdot [OH^-]^2$	10^{-18}	6,4
Cr(OH) ₃	$[Cr^{3+}] \cdot [OH^-]^3$	$3,8_2 \cdot 10^{-20}$	5,5
Fe(OH) ₃	$[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3$	10^{-22}	3,2
Cu ₂ (OH) ₂ Cl	$[Cu^{2+}]^2 \cdot [OH^-]^2 \cdot [Cl^-]$	$1,57 \cdot 10^{-24}$	5,6
Cu ₂ (OH) ₂ NO ₃	$[Cu^{2+}]^2 \cdot [OH^-]^2 \cdot [NO_3^-]$	(< 10^{-20})	(6,2)
Cu ₄ (OH) ₆ SO ₄	$[Cu^{2+}]^4 \cdot [OH^-]^6 \cdot [SO_4^{2-}]$	$3,7 \cdot 10^{-42}$	5,4
bzw. Cu ₂ (OH) ₂ (SO ₄) ₂	$[Cu^{2+}]^2 \cdot [OH^-]^2 \cdot [SO_4^{2-}]^{1/2}$	$6 \cdot 10^{-22}$	
Zn ₃ (CrO ₃) ₂	$[Cr^{3+}]^2 \cdot [Zn^{2+}]^2 \cdot [OH^-]^{12}$	$5,4 \cdot 10^{-120}$	5
Ni ₃ (CrO ₃) ₂	$[Cr^{3+}]^2 \cdot [Ni^{2+}]^2 \cdot [OH^-]^{12}$	$1,35 \cdot 10^{-111}$	5,6

Reihe von Ergebnissen hinsichtlich der Alkalifällung von Schwermetallen überhaupt erhalten. Sie sind vielleicht nicht so genau und auf so gut charakterisierte Phasen bezogen, wie die Ergebnisse anderer Forscher, insbesondere der FEITKNECHTSchen Schule, seien aber doch im folgenden tabellarisch zusammengestellt (Tab. 4).

Die Untersuchung wurde im Jahre 1950 im Laboratorium für Physikalische Chemie und Angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen ausgeführt. Herrn Prof. W. FEITKNECHT (Bern) haben wir für seine fördernde Diskussion herzlich zu danken.

Athen, Laboratorium für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

München, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

(Bei der Redaktion eingegangen am 23. April 1953.)