

231. Die Hydrolyse des Ga^{3+} -Ions; potentiometrische Untersuchungen in 3m NaClO_4 bei 60°C

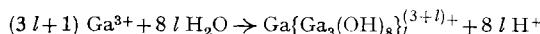
von H. Gamsjäger, K. Aeberhard und P. Schindler,

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(10. IX. 69)

Summary. The hydrolysis of the ion Ga^{3+} has been investigated at 60°C by potentiometric titrations in a sodium perchlorate medium of the constant ionic strength 3 m. Solutions of various total gallium concentrations B were alkalinified by means of a coulometric technique. The concentrations h of the free hydrogen ions were measured with the aid of a glass electrode. From the experimental data, Z , the average number of OH bound per Ga was calculated. The mathematical analysis of the curves $Z(\log h)_B$ is consistent with the following formulation of the hydrolysis reactions



with $\log * \beta_l = \log k_0 k^l = -1,7 - 11,55 l$.

1. Einleitung. – Es ist seit langem bekannt, dass sich in Gallium(III)-perchlorat-Lösungen, denen bis zu 2,5 OH^- -Ionen pro Ga^{3+} -Ion zugefügt wurden, bei Raumtemperatur erst nach Monaten ein sichtbarer Niederschlag abscheidet [1]. Demnach scheint festzustehen, dass die Hydrolyse in zwei Stufen erfolgt. Zunächst entstehen lösliche Hydrokomplexe und schliesslich fällt festes Galliumoxidhydroxid aus. Während Zusammensetzung und Stabilität zahlreicher Hydroxokomplexe von Metallkationen durch die bahnbrechenden Arbeiten der SILLÉN'schen Schule [2] [3] bekannt sind, ergaben bei 25°C durchgeführte Untersuchungen der homogenen Hydrolysereaktionen von Ga^{3+} keine übereinstimmenden quantitativen Informationen. In Tabelle 1 sind die bisher zur Interpretation der Gallium(III)-Hydrolyse vorgeschlagenen Reaktionen und Gleichgewichtskonstanten zusammengefasst. Danach scheint das Auftreten polynuklearer Komplexe ziemlich gesichert zu sein, die Einzelheiten des Hydrolyse-Mechanismus sind aber noch weitgehend ungeklärt.

Vorversuche zeigten, dass sich die pH-Werte partiell alkalierter Gallium(III)-perchlorat-Lösungen bei 25°C während mehrerer Wochen langsam ändern, ohne in diesem Zeitraum einen stationären Zustand zu erreichen. Es war daher naheliegend, die Hydrolyse des Ga^{III} -Ions bei höherer Temperatur zu studieren, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen.

In einer früheren Arbeit [11] wurde das stabile Endprodukt [12] der Ga^{III} -Hydrolyse, $\alpha\text{-GaO(OH)}$, bei 60°C mit $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$ Mischungen der konstanten Ionenstärke $I = 3 \text{ m}$ umgesetzt. Es zeigte sich, dass im Gleichgewicht mit dem festen Bodenkörper keine nachweisbaren Mengen von Hydroxokomplexen auftreten.

Um die offenbar nur als metastabile Zwischenprodukte entstehenden Ga^{III} -Hydroxokomplexe erfassen zu können, wurden Lösungen S bekannter, totaler Ga^{III} -Ionenkonzentration B bei 60°C coulometrisch alkalisiert. Nach jedem Alkalisierungs-

Tabelle 1. Zusammensetzung und Stabilität von Ga^{III} -Hydroxokomplexen bei 25°C ; Literaturübersicht

Autoren	Methode	Medium	Reaktion	Bemerkungen	
FRICKE & MEYRING [4]	pH(H ₂ -El.)	korr. $I \rightarrow 0$	$\text{Ga}^{3+} + \text{H}_2\text{O} =$ $\text{Ga}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$ $\text{Ga}(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O} =$ $\text{Ga}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	- 2,8 - 3,5	18°C
MOELLER & KING [5]	pH(Glas-El.)	variiert	$\text{Ga}^{3+} + \text{H}_2\text{O} =$ $\text{Ga}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	- 3,34 bis - 3,43	
MOELLER & KING [6]	Polarographic	0,05 M KCl	Polynukleare Komplexe	-	
JANDER & PLUSKAL [7]	Konduktometrie Kryoskopie, Diff.	variiert	Polynukleare Komplexe	-	2–4 Ga/ Teilchen
PATTERSON & TYREE [8]	Dampfdruck	variiert	Polynukleare Komplexe	-	
RUFF & TYREE [9]	Lichtstreuung pH (Glas-El.)	1 M NaClO ₄	$(n+1)\text{Ga}^{3+} + 2n\text{H}_2\text{O} =$ $\text{Ga}[\text{Ga}(\text{OH})_2]_{\frac{n}{n+3}}^{(n+3)+} +$ $2n\text{H}^+$	$1 < n < 20$	
HALADJIAN & CARPÉNI [10]	pH (Glas-El.)	3 M (K)Cl	$2m\text{Ga}^{3+} + 5m\text{H}_2\text{O} =$ $\text{Ga}_{2m}(\text{OH})_{5m}^{m+} + 5m\text{H}^+$ (mit $10 < m < \infty$)	- 213	$\log K$ für $m = 20$

schritt wurde die Konzentration der freien Wasserstoff-Ionen h potentiometrisch gemessen, und die Differenz zwischen h und der «analytischen» Wasserstoffionen-Konzentration H berechnet. Aus den experimentell zugänglichen Größen $h - H$ und B erhält man Z , die mittlere Anzahl von OH-Gruppen pro Gallium-Ion:

$$Z = \frac{h - H}{B} = \frac{\sum_{q=1}^g \sum_{p=1}^p q[\text{Ga}_p(\text{OH})_q^{(3p-q)+}]}{[\text{Ga}^{3+}] + \sum_{q=1}^g \sum_{p=1}^p p[\text{Ga}_p(\text{OH})_q^{(3p-q)+}]} \quad (1)$$

Durch mathematische Analyse der Funktion $Z = Z(\log h, \log B)$ nach den von SILLÉN und Mitarbeitern [3] entwickelten Methoden wurde versucht, den Mechanismus der homogenen Hydrolyse des Ga^{III} -Ions quantitativ zu interpretieren.

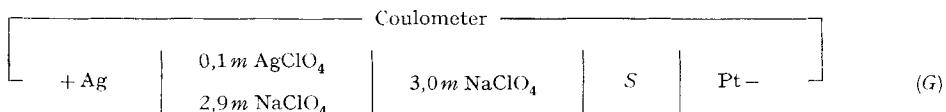
2. Einzelheiten zur Versuchsmethodik. – 2.1. Reagenzien. – $\text{Ga}(\text{III})$ -Stammlösung: α - $\text{GaO}(\text{OH})$ [aus 99,99-proz. Gallium (AIAG, Neuhausen) hergestellt] wurde mit 50% Überschuss an HClO_4 (70-proz., p.a. MERCK) 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Hierauf wurde die Mischung mit H_2O bidest. verdünnt, vom nicht umgesetzten α - $\text{GaO}(\text{OH})$ abfiltriert und der Galliumgehalt dieser Stammlösung ($[\text{Ga}^{\text{III}}]_{\text{tot}} \sim 0,7\text{M}$) komplexometrisch [13] und gravimetrisch mit 8-Hydroxychinolin [14] ermittelt.

AgClO_4 -Stammlösung: Frischgefäßtes, sorgfältig ausgewaschenes Ag_2O wurde mit verdünntem HClO_4 umgesetzt, die erhaltene Lösung filtriert, zentrifugiert und eingedampft, und der Rückstand (AgClO_4) zweimal aus H_2O bidest. umkristallisiert. Mit diesem Präparat wurde eine ca. 1 M AgClO_4 -Stammlösung bereitet, deren Ag-Gehalt elektrogravimetrisch bestimmt wurde.

NaClO_4 -Lösungen: nach BIEDERMANN [15] hergestellt und analysiert.

2.2. Wahl der Konzentrationseinheiten. Da Analyse und Mischung der Stammlösungen bei Raumtemperatur, die Messungen dagegen bei 60°C erfolgten, wurden die Konzentrationen der reagierenden Ionen und des Ionentmediums in den temperaturunabhängigen molalen Einheiten ausgedrückt.

2.3. Die coulometrische Erzeugung von OH⁻-Ionen. Als Generatorkette diente folgende Anordnung [16]:

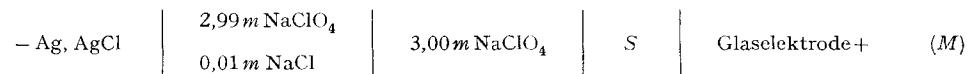


Bei Stromdurchgang laufen an der Kette G folgende Elektrodenvorgänge ab:



Als Coulometer wurde ein METROHM-Gerät Typ E 211 verwendet. Zur Vermeidung eines lokalen OH⁻-Überschusses wurde die Stromstärke auf 3 mA beschränkt.

2.4. Die Bestimmung von h. Die Konzentration der freien Wasserstoffionen h wurde durch EMK-Messungen an der Kette M mit METROHM (Typ H)- oder BECKMAN-Glaselektroden (Typ 39099 E 3) und Ag, AgCl-Elektroden nach BROWN [17] gemessen; die Potentiale wurden mit einem Digitalvoltmeter (DYNAMCO Co Typ DM 2022 S, Genauigkeit 0,01 mV) gemessen.

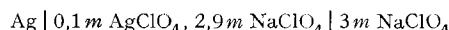


Für die EMK. der Kette M gilt (60°C, mV)

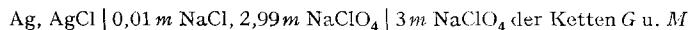
$$E = E_0 + 66,10 \log h - E_j . \quad (2)$$

E_j in Gl. (2) bedeutet das Diffusionspotential zwischen den Prüflösungen S und der mit 3 m NaClO₄-Lösung gefüllten Salzbrücke.

2.5. Die Durchführung der Titrationsversuche. Lösungen S₀ wurden in speziell konstruierte 6-Halskolben¹⁾ eingewogen. Die Halbzellen:



und



waren über «WILHELM»-Gefäße [18] mit der Lösung und der Pt- bzw. Glaselektrode verbunden. Die gesamte Zellanordnung wurde in ein auf 60,00° ± 0,02°C thermostatisiertes Paraffinölbad eingetaucht. Die Lösungen wurden mechanisch gerührt und während der Messungen zum Schutz gegen atmosphärische Verunreinigungen von einem schwachen Strom von 99,99-proz. Stickstoff durchspült, der zuvor mit 1 m H₂SO₄ und 1 m KOH von Spuren basischer bzw. saurer Gase befreit und auf den richtigen H₂O-Partialdruck (3 m NaClO₄) gebracht worden war. Um Verdampfungsverluste zu vermeiden, war die verwendete Waschflaschenbatterie völlig im Ölbad untergetaucht. Die Ansätze für die Gas-Zu- und Ableitung waren seitlich am Titriergefäß angebracht, so dass sie ebenfalls ständig mit Öl bedeckt blieben.

Die Lösungen S₀ hatten die Zusammensetzung:

$$[\text{Ga}^{3+}]_{\text{tot}} = B \text{ m}, [\text{H}^+] = H_0 \text{ m}, [\text{Na}^+] = (3,00 - 3B - H_0) \text{ m}, [\text{ClO}_4^-] = 3,00 \text{ m} .$$

H₀ wurde hinreichend gross (~10⁻² m) gewählt, um die Hydrolyse von Ga³⁺ sicher zu unterdrücken. Der genaue Wert von H₀ war aber vorerst unbekannt. S₀ wurde nun schrittweise coulometrisch alkaliert. Falls an den Elektroden der Kette (G) nur die Reaktionen (A) ablaufen, w Faraday durch die Kette (G) geflossen sind und die Lösung S₀ M₀ kg H₂O enthält, kann die analytische Konzentration der H⁺-Ionen, H, nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$H = H_0 - w/M_0 . \quad (3)$$

¹⁾ Die 6-Halskolben wurden uns freundlicherweise von Herrn Dozent Dr. G. BIEDERMANN, KTH Stockholm, überlassen.

Änderungen von M_0 durch Transporterscheinungen während der Elektrolyse sind zu vernachlässigen [16].

Nach jeder Alkalisierung wurde die EMK. der Kette (M) gemessen. Auch bei den kleinsten Basenzugaben wurden jeweils erst nach 30–60 Min. stabile Potentiale beobachtet, die dann allerdings 6–8 Std. konstant blieben.

Solange die Lösungen sauer genug sind, um die Hydrolyse der Ga^{3+} -Ionen zu verhindern, gilt $H = h$. Aus Gl. (2) und (3) folgt dann

$$E = E_0 + 66,10 \log (H_0 - w/M_0) - E_j \quad (4)$$

bzw.

$$10^{E/66,10} = H_0 10^{(E_0 - E_j)/66,10} - w/M_0 10^{(E_0 - E_j)/66,10} \quad (4a)$$

Trägt man $10^{E/66,10}$ gegen w/M_0 auf (GRANPLOT [19]) so erhält man H_0 durch Extrapolation auf $10^{E/66,10} = 0$. Nun kann $E_0 - E_j$ nach Gl. (4) für jeden Punkt berechnet werden. $E_0 - E_j$ war innerhalb $\pm 0,1$ mV konstant. Daraus folgt, dass E_j für $h \ll 10^{-2} \text{ m}$ zu vernachlässigen ist. Bei weiterem Alkalisieren setzt die Hydrolyse ein und h wird zunehmend grösser als H . Mit den zuvor ermittelten Grössen H_0 , E_0 und $E_j \approx 0$ und den gemessenen Wertepaaren E und w/M_0 kann man nun H und $\log h$ nach Gl. (2) und (3) berechnen. Damit kann man die Kurven $Z = Z(\log h)_B$ konstruieren.

3. Ergebnisse (s. Fig. 1 und Tab. 2). – Ga^{III} -Ionen sind ziemlich stark sauer; H , h und B liegen daher in der gleichen Grössenordnung und Z ergibt sich aus der Differenz zweier grosser Zahlen. Die erreichbare Präzision war somit in erster Linie durch die EMK.-Messungen gegeben. Ein Fehler von nur 0,2 mV wirkt sich bei

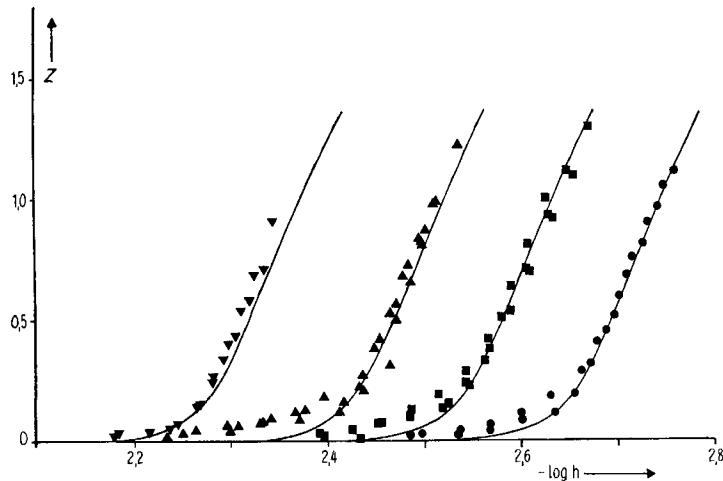


Fig. 1. Hydrolyse von Ga^{3+} bei 60°C
Z als Funktion von $\log h$ für vier Totalkonzentrationen B

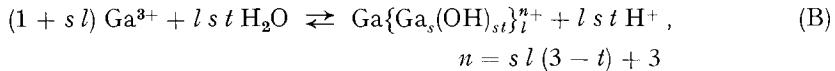
Experimentelle Daten: $\blacktriangledown B = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $\blacktriangle B = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $\blacksquare B = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
 $\bullet B = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ m}$

Die ausgezogenen Kurven wurden nach einem «core and links»-Mechanismus IIIa [20] mit $s = 3$, $\log k_0 = -1,7$ und $\log h = -11,55$ berechnet.

kleinen Z -Werten bereits merklich aus. Die erhaltenen $Z - \log h$ -Kurven waren zwar reproduzierbar, aber nicht reversibel, insofern als beim Azidisieren eine deutliche Hysteresis auftrat. Bei Konzentrationen von $B \geq 0,01 \text{ m}$ war auch die Reproduzierbarkeit nicht mehr gewährleistet, da gleich zu Beginn der Hydrolyse in wechselndem

Ausmass Fällungen entstanden. Somit konnte homogener und heterogener Anteil des gesamten Hydrolyseeffektes nicht unterschieden werden. Dieselbe Erscheinung wurde auch in verdünnten Lösungen ($B \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) bei $Z > 1,2$ beobachtet.

4. Mathematische Analyse der Daten. – 4.1. *Anwendung der «core + links» Hypothese.* Falls man annimmt, dass sich die Hydrolyse des Ga^{3+} -Ions durch einen «core + links» Mechanismus interpretieren lässt, haben die Komplexbildungsreaktionen die allgemeine Form



Mit $[\text{Ga}^{3+}] = b$ erhält man für die Konzentrationen der einzelnen Komplexspezies

$$[\text{Ga}\{\text{Ga}_s(\text{OH})_{st}\}_l^{n+}] = * \beta_l b^{(1+s l)} h^{-l t} \quad (5)$$

bzw. nach Einführung der Hilfsvariablen $u = b h^{-t}$

$$[\text{Ga}\{\text{Ga}_s(\text{OH})_{st}\}_l^{n+}] = * \beta_l b u^{s l}. \quad (5 \text{a})$$

Die Summe der Konzentrationen an Komplexen ergibt sich zu

$$\sum_1^L [\text{Ga}\{\text{Ga}_s(\text{OH})_{st}\}_l^{n+}] = b \sum_1^L * \beta_l u^{s l} = b g, \quad (6)$$

wo

$$g = \sum_1^L * \beta_l u^{s l}. \quad (6 \text{a})$$

Analog kann man entsprechende Ausdrücke für $h - H$ und B angeben

$$\begin{aligned} H - h &= s t \sum_1^L l [\text{Ga}\{\text{Ga}_s(\text{OH})_{st}\}_l^{n+}] = \\ &= s t b \sum_1^L l * \beta_l u^{s l} = t b \frac{dg}{d \ln u}; \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} B &= b + \sum_1^L (1 + s l) [\text{Ga}\{\text{Ga}_s(\text{OH})_{st}\}_l^{n+}] = \\ &= b \left((1 + g + \frac{dg}{d \ln u}) \right). \end{aligned} \quad (8)$$

Aus Gl. (7) und (8) findet man für Z , $\log B b^{-1}$ und $\log B h^{-t}$

$$Z = y t = t \frac{dg}{d \ln u} \left(1 + g + \frac{dg}{d \ln u} \right)^{-1}, \quad (9)$$

$$\log B b^{-1} = \log F_0 = \log \left(1 + g + \frac{dg}{d \ln u} \right), \quad (10)$$

$$\log B h^{-t} = x = \log u + \log \left(1 + g + \frac{dg}{d \ln u} \right). \quad (11)$$

Tabelle 2. Ergebnisse der Titrationsversuche

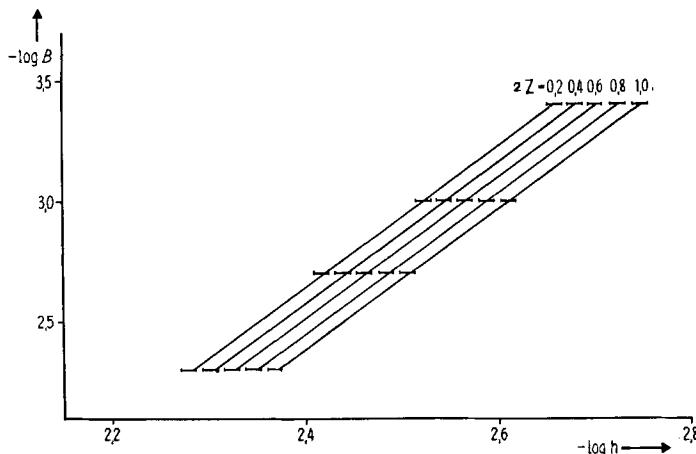
	$B = 5,00 \cdot 10^{-3} m$		$Z; -\log h:$		
1. Titration:	0,007; 2,176	0,021; 2,215	0,063; 2,247	0,138; 2,267	0,233; 2,281
	0,331; 2,294	0,426; 2,306	0,566; 2,321	0,704; 2,337	0,892; 2,349
2. Titration:	0,022; 2,183	0,040; 2,236	0,139; 2,264	0,266; 2,282	0,399; 2,297
	0,535; 2,313	0,678; 2,325	0,872; 2,399		
	$B = 2,00 \cdot 10^{-3} m$			$Z; -\log h:$	
1. Titration:	0,006; 2,204	0,013; 2,233	0,038; 2,262	0,051; 2,295	0,062; 2,331
	0,070; 2,372	0,101; 2,410	0,216; 2,433	0,366; 2,448	0,512; 2,465
	0,673; 2,478	0,823; 2,495	0,980; 2,510	1,212; 2,536	
2. Titration:	0,050; 2,306	0,078; 2,340	0,111; 2,376	0,142; 2,415	0,267; 2,436
	0,402; 2,455	0,550; 2,471	0,714; 2,484	0,860; 2,502	
3. Titration:	0,021; 2,248	0,026; 2,300	0,068; 2,330	0,102; 2,365	0,170; 2,395
	0,192; 2,439	0,301; 2,464	0,485; 2,472	0,640; 2,487	0,815; 2,497
	0,979; 2,511	1,130; 2,529			
	$B = 1,00 \cdot 10^{-3} m$			$Z; -\log h:$	
1. Titration:	0,002; 2,432	0,010; 2,484	0,056; 2,507	0,142; 2,525	0,233; 2,543
	0,324; 2,562	0,496; 2,580	0,701; 2,606	0,926; 2,630	1,106; 2,649
2. Titration:	0,024; 2,391	0,065; 2,452	0,094; 2,484	0,126; 2,519	0,221; 2,547
	0,371; 2,568	0,526; 2,590	0,696; 2,609	0,918; 2,633	1,092; 2,655
3. Titration:	1,289; 2,672				
	0,014; 2,396	0,042; 2,424	0,067; 2,455	0,121; 2,485	0,189; 2,515
	0,279; 2,543	0,414; 2,566	0,633; 2,589	0,805; 2,608	0,992; 2,626
	$B = 5,00 \cdot 10^{-4} m$			$Z; -\log h:$	
1. Titration:	0,017; 2,497	0,034; 2,536	0,060; 2,567	0,104; 2,599	0,175; 2,631
	0,279; 2,662	0,399; 2,678	0,505; 2,697	0,672; 2,710	0,803; 2,728
	0,953; 2,743	1,101; 2,760			
2. Titration:	0,019; 2,536	0,031; 2,568	0,076; 2,600	0,104; 2,636	0,180; 2,656
	0,309; 2,671	0,440; 2,687	0,584; 2,702	0,746; 2,716	0,892; 2,732
	1,043; 2,748				

$Z, \log B b^{-1}$ und $\log B h^{-t}$ sind somit ausschliesslich Funktionen der Variablen u . Daraus folgt wiederum, dass Z , y und $\log B b^{-1}$ ausschliesslich Funktionen von $\log B h^{-t} = x$ sein müssen. Im folgenden lässt sich zeigen, dass die experimentell erhaltenen Daten tatsächlich mit der «core + links» Hypothese vereinbar sind. Wie man aus Fig. 1 ersieht, bilden die Wertepaare $Z, \log h$ für verschiedene totale Ga^{III}-Konzentrationen steil ansteigende, innerhalb der Fehlergrenzen parallele Kurven. Die Tatsache, dass Z sowohl von $\log h$ als auch von B abhängt, beweist das Auftreten polynuclearer Komplexe. In Fig. 2 wurde $\log B$ gegen $\log h$ bei konstantem Z aufgetragen. Die gemessenen Daten liegen auf einer Geradenschar mit praktisch konstanter Steigung.

$$\left(\frac{\partial \log B}{\partial \log h} \right)_Z = \left(\frac{\partial \log B}{\partial \log h} \right)_Z = t = 2,63 \pm 0,11 . \quad (12)$$

Gl. (12) kann (z. B. mittels JAKOBI-Determinanten) umgeformt werden:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \log h} \right)_B = -t \left(\frac{\partial Z}{\partial \log B} \right)_h . \quad (12a)$$

Fig. 2. $\log B$ als Funktion von $\log h$ für verschiedene Werte von Z

Die Länge der waagrechten Striche entspricht der Messgenauigkeit; die experimentellen Daten liegen auf Geraden mit der Steigung $t = (\partial \log B / \partial \log h)_Z = 2,63 \pm 0,11$.

Integration von Gl. (12a) führt zu

$$Z = Z(B h^{-t}) = Z(10^x). \quad (13)$$

Gl. (13) beweist die Anwendbarkeit der «core + links» Hypothese.

4.2. Bestimmung von s und l . Da für t kein ganzzahliger Wert gefunden wurde, musste s die kleinste ganze Zahl, die das Produkt ts ganzzahlig macht, ermittelt werden. Zunächst zeigte sich, dass die experimentellen Daten Z, x sowohl mit $t = 2,6$ ($s = 5$) als auch mit $t = 2,67$ ($s = 3$) im wesentlichen auf eine einzige Kurve zu liegen kommen. Zur Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten wurde $s\bar{l}$ berechnet. \bar{l} bedeutet die mittlere Anzahl von $\text{Ga}_s(\text{OH})_{st}$ -Gliedern (links) pro Komplex

$$\bar{l} = \frac{\sum_1^L l[\text{Ga}_s(\text{OH})_{st}]^{n+}}{\sum_1^L [\text{Ga}_s(\text{OH})_{st}]^{n+}}. \quad (14)$$

Mit Gl. (6) und (7) erhält man

$$s\bar{l} = \frac{dg}{g \ln u} = \frac{d \ln g}{d \ln u}. \quad (15)$$

Da die Komplexbildung definitionsgemäß mit $l = 1$ beginnen muss, ist s mit dem kleinsten für $s\bar{l}$ gefundenen Wert identisch. Man kann nun g und u aus den gemessenen Daten für $y = Z/t$ und x ermitteln.

Aus Gl. (9) und (10) folgt

$$dg = y F_0 \ln u \quad (16)$$

und

$$1 + g = F_0 (1 - y). \quad (17)$$

Differenzieren von Gl. (17) ergibt

$$dg = (1 - y) dF_0 - F_0 dy. \quad (18)$$

Kombination von Gl. (10) und (11) und anschliessende Differentiation führt über

$$x = \log u + \log F_0 \quad (19)$$

zu

$$(\ln 10) dx = d\ln u + d\ln F_0. \quad (20)$$

Durch Eliminieren von dg und $d\ln u$ aus Gl. (16), (18) und (20) erhält man

$$\log F_0 = (Z/t) \log e + \int_{-\infty}^x (Z/t) dx. \quad (21)$$

Zur Auswertung von Gl. (21) wurde Z gegen x für $t = 2,67$ (Fig. 3) und $t = 2,6$ (nicht wiedergegeben) aufgetragen. An die erhaltene Punkteschar wurden zwei glatte Grenzkurven gelegt, so dass sich mehr als 90% der Daten zwischen den beiden Kurven

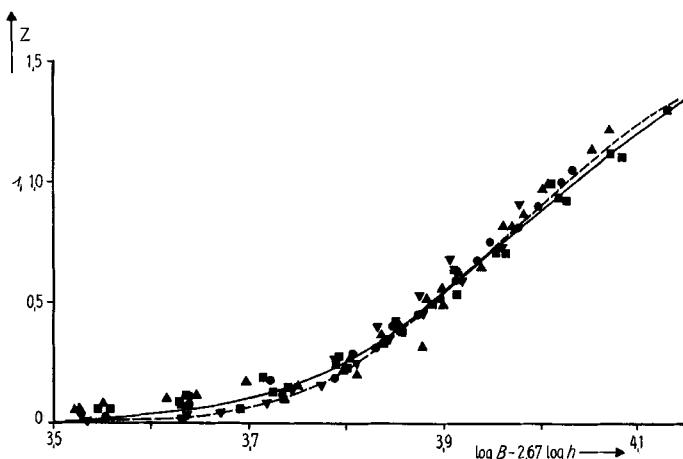
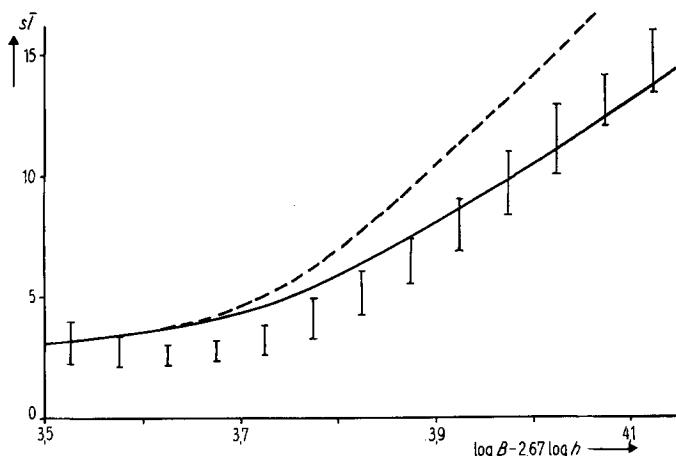


Fig. 3. Z als Funktion von $X = \log B - 8/3 \log h$

Experimentelle Daten; s. Symbole der Fig. 1; die Kurven wurden nach einem «core and links»-Mechanismus III a [20] mit $s = 3$ berechnet.

— $\log k_0 = -1,7$, $\log k = -11,55$; - - - $\log k_0 = -2,0$, $\log k = -11,52$

befanden. Hierauf wurden zusammengehörige Werte von Z/t und x abgelesen und das Integral in Gl. (21) nach der Trapezformel ermittelt. Ist $\log F_0$ bekannt, so ergeben sich g und $\log u$ aus Gl. (17) und (19). Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tabelle 3 und Fig. 4 zusammengestellt. Die hohen Werte von $\Delta \log g / \Delta \log u$ bei $Z/t \leq 0,01$ sind nicht signifikant, da bei $x \approx \log u$ die Messgenauigkeit nicht mehr ausreicht, um eine sinnvolle Auswertung zu gestatten. Immerhin zeigt Fig. 4, dass der kleinste Wert von $s \bar{l}$ zwischen 2 und 3 liegt. Dasselbe Resultat wurde auch bei der nicht wiedergegebenen Integration der Z, x Daten mit $t = 2,6$ gefunden. Bei $t = 2,6$ sollte man aber $s \bar{l} \geq 5$ erhalten. Wir schliessen daraus, dass $t = 2,67$ und $s = 3$ eine bessere Interpretation

Fig. 4. Direkte Analyse der Daten $Z, \log(B \cdot h^{-8/3})$

Die unteren und oberen Begrenzungen der senkrechten Striche wurden durch Integration der beiden Kurven erhalten, von denen die experimentellen Daten eingeschlossen werden; die Kurven wurden nach einem «core and links»-Mechanismus IIIa [20] mit $s = 3$ berechnet.

$$\text{—— } \log k_0 = -1,7, \log k = -11,55; \quad \text{--- } \log k_0 = -2,0, \log k = -11,52$$

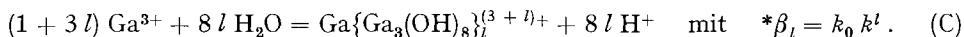
Tabelle 3. Auswertung von Gl. (21) und Berechnung von $\bar{s}l$ nach Gl. (19), (17) und (15)

a) Obere Grenzkurve der experimentellen						b) Untere Grenzkurve der experimentellen					
$Daten (Z, x) \cdot \int_{-\infty}^{3,10} (Z/t) dx = 0$						$Daten (Z, x) \cdot \int_{-\infty}^{3,30} (Z/t) dx = 0$					
Z/t	x	$\log F_0$	$-\log g$	$\log u$	$\frac{\Delta \log g}{\Delta \log u}$	Z/t	x	$\log F_0$	$-\log g$	$\log u$	$\frac{\Delta \log g}{\Delta \log u}$
0,002 ₅	3,15	0,0012	3,7144	3,1489	9,7	0,002	3,35	0,0009	4,0223	3,3499	14,4
0,005	3,20	0,0024	3,2426	3,1976	6,9	0,004	3,40	0,0019	3,3270	3,3981	7,2
0,007	3,25	0,0036	2,9062	3,2464	5,1	0,006 ₅	3,45	0,0033	2,9788	3,4467	5,3
0,010	3,30	0,0053	2,6621	3,2947	4,2	0,008 ₅	3,50	0,0045	2,7190	3,4955	3,9
0,013	3,35	0,0072	2,4585	3,3428	3,6	0,010 ₅	3,55	0,0059	2,5292	3,5441	3,3
0,016	3,40	0,0092	2,2877	3,3908	2,8	0,012 ₅	3,60	0,0073	2,3679	3,5927	2,9
0,018 ₅	3,45	0,0112	2,1537	3,4388	2,6	0,017	3,65	0,0100	2,2292	3,6400	3,2
0,021 ₅	3,50	0,0135	2,0305	3,4865	2,2	0,026	3,70	0,0150	2,0862	3,6850	3,7
0,024	3,55	0,0157	1,9237	3,5343	2,1	0,044 ₅	3,75	0,0248	1,9359	3,7252	4,8
0,030	3,60	0,0197	1,8266	3,5804	2,1	0,079 ₅	3,80	0,0431	1,7823	3,7569	6,0
0,038	3,65	0,0248	1,7312	3,6252	2,3	0,127	3,85	0,0689	1,6370	3,7811	7,3
0,051	3,70	0,0327	1,6343	3,6673	2,6	0,191	3,90	0,1046	1,5321	3,7954	9,0
0,072	3,75	0,0449	1,5367	3,7051	3,2	0,256	3,95	0,1440	1,4363	3,8060	11,0
0,111	3,80	0,0664	1,4454	3,7336	4,2	0,330	4,00	0,1908	1,4011	3,8092	12,8
0,166	3,85	0,0972	1,3640	3,7528	5,5	0,386	4,05	0,2330	1,3010	3,8170	14,6
0,230	3,90	0,1349	1,2966	3,7651	6,8	0,447	4,10	0,2804	1,2631	3,8196	15,8
0,294	3,95	0,1758	1,2344	3,7742	8,4	0,497 ₅	4,15	0,3259	1,1922	3,8241	
0,359	4,00	0,2204	1,1891	3,7796	9,9						
0,423	4,05	0,2677	1,1625	3,7823	12,3						
0,480 ₅	4,10	0,3153	1,1331	3,7847	13,2						
0,523	4,15	0,3588	1,0470	3,7912							

der gemessenen Daten gestattet. Im untersuchten Bereich ist der $\tilde{\lambda}$ -Wert (Fig. 4) weder konstant (nur ein Komplex), noch strebt er einem Grenzwert zu. Es scheint sich also eine ganze Serie von $\text{Ga}\{\text{Ga}_3(\text{OH})_8\}^{(3+4)+}$ -Komplexen zu bilden.

4.3. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten. Die begrenzte Genauigkeit der experimentellen Daten erlaubt es nicht, Stabilitätskonstanten für jeden einzelnen möglichen Ga(III)-hydroxokomplex zu ermitteln.

Es wurde daher die Annahme gemacht, dass die Anlagerung jedes neuen $\text{Ga}_3(\text{OH})_8^-$ -Aggregates an den Grundkörper $\text{Ga}\{\text{Ga}_3(\text{OH})_8\}^{4+}$ mit derselben Konstanten k erfolgt (Hypothese IIIa [20]). Die Reaktion (B) geht dann über in



Zur Bestimmung von k_0 und k wurden die experimentellen Daten $Z/t = F(x)$ nach der «projection-strip» [21] ausgewertet. Dazu wurden zunächst die Hilfsvariablen

$$v = k \cdot u^s \quad (22) \quad \text{und} \quad X = x + \frac{1}{s} \log k \quad (23)$$

eingeführt.

Wegen $v < 1$ folgt aus Gl. (6), (9) und (22)

$$Z|t=y=s k_0 v [(1-v)^2 + k_0 v (1+s-v)]^{-1}, \quad (24)$$

Mit Gl. (6), (11) und (23) erhält man

$$X = \frac{1}{s} \log v + \log [(1-v)^2 + k_0 v (1+s-v)] - 2 \log (1-v) . \quad (25)$$

Gl. (24) und (25) wurden verwendet, um die Funktion $\log k_0 = f(X)$ für $s = 3$ und $y = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$ und $0,5$ zu berechnen. Man wählt nun für die graphische Darstellung (Fig. 5) der Kurvenschar $\log k_0 = f(X)_{s,y}$ denselben Abszissenmaßstab wie

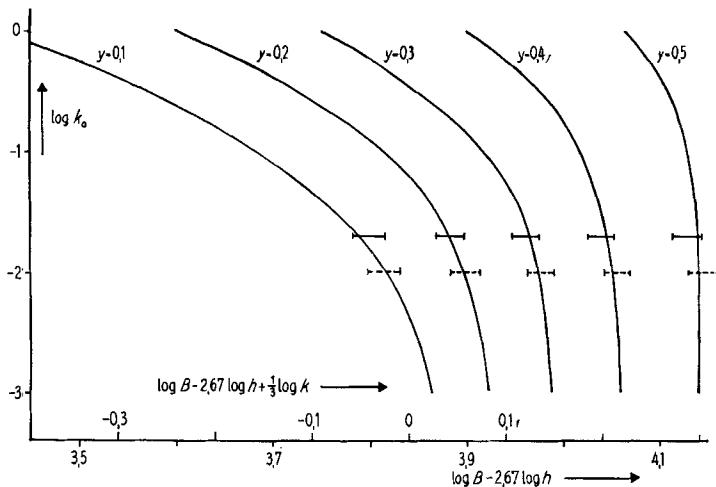


Fig. 5. «Projection strip» der Kurve $y(x)$ der Ga^{3+} -Hydrolyse, zur Deckung gebracht mit der Schar der normalisierten Kurven $\log k_0 = f(X)_{\text{av}}$

|- - - | «Projection strip» in der Lage bester Übereinstimmung mit den normalisierten Kurven,
 $\log k_0 = -2,0$, $\log k = -11,52$

«Projection strip» berechnet mit den gewählten Endwerten $\log k_0 = -1,7$, $\log k = -11,55$

für die gemessenen Daten (Z, x) in Fig. 3. Für jedes zur Berechnung der theoretischen Kurven verwendete $y = Z/t$ wird der entsprechende Wert von x zusammen mit der experimentellen Unsicherheit auf einen Papierstreifen übertragen. Dieser Streifen wird in der Darstellung der theoretischen Kurven $\log k_0 = f(X)_{3,y}$ (Fig. 5) solange parallel zur Abszisse verschoben, bis er sich im Bereich der besten Übereinstimmung befindet. Dieser fällt nun in ein Gebiet, in dem die normalisierten Kurven verhältnismässig steil verlaufen. Damit resultiert als Ordinate ein ziemlich unscharfer Wert

$$\log k_0 = -2,0 \pm 0,4,$$

während auf der Abszisse nach Gl. (23) bei $X = 0$ der recht genaue Wert

$$\frac{1}{3} \log k = -3,84 \pm 0,01$$

erhalten wird. Zur besseren Festlegung von $\log k_0$ wurden in der Folge verschiedene Konstantenpaare (k_0, k) verwendet, um Kurven $s \bar{l}(X)$ zu berechnen. Der Verlauf dieser Funktion ist stark vom gewählten k_0 abhängig. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten findet man für

$$\boxed{\log k_0 = -1,7, \quad \log k = -11,55}$$

Zur Illustration sind in Fig. 6 Art und Anteil der gebildeten Ga-Hydroxokomplexe für $B = 1,00 \cdot 10^{-3} m$ als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration dargestellt. Dazu wurden die Funktionen

$$\alpha_l = \frac{(1+3l) [\text{Ga}\{\text{Ga}_3(\text{OH})_8\}_l^{(3+l)+}]}{B}$$

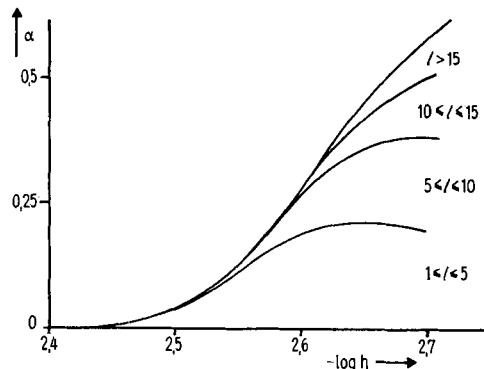


Fig. 6. Verteilungsdiagramm der Ga-Hydroxokomplexe bei $B = 1,00 \cdot 10^{-3} m$

in Abhängigkeit von $\log h$ berechnet. Zur Vereinfachung der Ergebnisse wurden die Anteile der Komplexe mit $1 \leq l \leq 5$, $5 < l \leq 10$ usw. summiert. Fig. 6 zeigt, dass die Zahl der $\text{Ga}_3(\text{OH})_8$ -Glieder mit sinkendem Wert von $\log h$ rapid ansteigt. Damit verbunden ist die Tendenz solcher Systeme, $\alpha\text{-GaO(OH)}$ oder Hydroxidsalze auszuscheiden.

Diskussion. – Zunächst fällt auf, dass die homogene Hydrolyse des Ga^{3+} -Ions auch bei 60°C recht langsam vonstatten geht. Da anderseits die partiell hydrolysierten Lösungen in bezug auf $\alpha\text{-GaO(OH)}$ übersättigt sind [11], musste während unserer Untersuchungen stets mit dem Einsetzen der heterogenen Hydrolyse unter Bildung von $\alpha\text{-GaO(OH)}$ -Keimen gerechnet werden. CRAIG & TYREE [22] haben gezeigt, dass diese Keimbildung durch hohe *BZ*-Werte begünstigt wird. Dadurch wird der Bereich, innerhalb dessen die homogene Hydrolyse getrennt von der heterogenen Hydrolyse studiert werden kann, auf verdünnte Lösungen mit relativ niedrigen *Z*-Werten beschränkt. Noch langsamer als die Bildung erfolgt der protolytische Abbau der Hydroxokomplexe, was zu der erwähnten Hysteresis führt. Die hier genannten Schwierigkeiten nehmen nach unserer Erfahrung mit sinkender Arbeitstemperatur zu, so dass die bei 25°C gewonnenen Informationen [5–10] mit Vorbehalt interpretiert werden müssen.

Jedenfalls lassen sich die bei Raumtemperatur gewonnenen Ergebnisse nicht ohne weiteres mit dem bei 60°C gefundenen Reaktionsschema für die homogene Hydrolyse vergleichen. Dieses erfährt eine gewisse Stütze durch die von CRAIG & TYREE [22] an $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3\text{-NaClO}_4$ -Mischungen durchgeführten Lichtstreuungsmessungen. Bei 50°C fanden die genannten Autoren Aggregationsgrade, die mit den vorliegenden Daten annähernd übereinstimmen.

Ferner haben wir beobachtet, dass aus partiell hydrolysierten $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösungen bei 60°C nach Zusatz von Na_2SO_4 momentan das Hydroxidsulfat der Bruttozusammensetzung $\text{Ga}_3(\text{OH})_5(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ausfällt. Nach JOHANSSON [23] enthält diese Verbindung Ga_3 -Gruppen als Bauelemente.

Schliesslich haben kürzlich VAN CAUWELAERT & BOSMANS [24] gezeigt, dass bei der Hydrolyse von Al^{3+} ebenfalls Hydroxokomplexe der Zusammensetzung $\text{Al}[\text{Al}_3(\text{OH})_8]_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) entstehen.

Wir danken den Herren Prof. Dr. S. Y. TYREE (Williamsburg) und PD. Dr. E. SCHMIDT für wertvolle Diskussionen. Der SCHWEIZERISCHEN ALUMINIUM AG danken wir für die Überlassung von reinsten Gallium-Präparaten. Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG wird für finanzielle Unterstützung gedankt (Projekt 26868).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. A. SHEKA, I. S. CHAUSS & T. T. MITYUREVA, «The Chemistry of Gallium», p. 76, Elsevier, Amsterdam 1966.
- [2] F. GRANÉR & L. G. SILLÉN, Acta chem. scand. 1, 631 (1947).
- [3] F. J. C. ROSSOTTI & H. ROSSOTTI, «The Determination of Stability Constants», McGraw-Hill, New York 1961; H. L. SCHLÄFER, «Komplexbildung in Lösung», Springer, Berlin 1961.
- [4] R. FRICKE & K. MEYRING, Z. anorg. Chem. 176, 325 (1928).
- [5] T. MOELLER & G. L. KING, J. physic. Chemistry 54, 999 (1950).
- [6] T. MOELLER & G. L. KING, J. Amer. chem. Soc. 74, 1355 (1952).
- [7] G. JANDER & H. PLUSKAL, Z. anorg. Chem. 291, 67 (1957).
- [8] C. S. PATTERSON & S. Y. TYREE, J. Amer. chem. Soc. 79, 1821 (1957).
- [9] J. K. RUFF & S. Y. TYREE, J. Amer. chem. Soc. 80, 5654 (1958).
- [10] J. HALADJIAN & G. CARPÉNI, J. Chim. physique 64, 1338 (1967).
- [11] H. GAMSJÄGER & P. SCHINDLER, Helv. 50, 2053 (1967).
- [12] R. ROY, V. G. HILL & E. F. OSBORN, J. Amer. chem. Soc. 74, 719 (1952).
- [13] J. KINNUNEN & B. WENNERSTRAND, Chemist-Analyst 46, 92 (1957).
- [14] F. J. WELCHER, «Organic Analytical Reagents», Vol. I, Van Nostrand, New York 1947/48.
- [15] G. BIEDERMANN, Arkiv Kemi 9, 277 (1956).

- [16] G. BIEDERMANN & L. CIAVATTA, Arkiv Kemi 22, 253 (1964).
 [17] A. S. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 56, 646 (1934).
 [18] W. FORSLING, S. HIETANEN & L. G. SILLÉN, Acta chem. scand. 6, 901 (1952).
 [19] G. GRAN, Analyst 77, 661 (1952).
 [20] L. G. SILLÉN, Acta chem. scand. 8, 318 (1954).
 [21] F. J. C. ROSSOTTI, H. ROSSOTTI & L. G. SILLÉN, Acta chem. scand. 10, 203 (1956).
 [22] H. R. CRAIG & S. Y. TYREE, Inorganic Chemistry 8, 591 (1969).
 [23] G. JOHANSSON, Arkiv Kemi 20, 343 (1963).
 [24] F. H. VAN CAUWELAERT & H. J. BOSMANS, Rev. Chimie min. 6, 611 (1969).

232. Zur Thermodynamik der Metallcarbonate

3. Mitteilung [1]

Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von ZnCO_3 und $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ bei 25°

von P. SCHINDLER, M. REINERT und H. GAMSJÄGER

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Herrn Prof. Dr. WALTER FEITKNECHT zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(19. IX. 69)

Summary. The solubilities of ZnCO_3 and $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ have been investigated at 25°C in solutions of the constant ionic strength 0.2 M consisting primarily of sodium perchlorate. From experimental data the following values for equilibrium constants and GIBBS free energies of formation are deduced:

$$\text{ZnCO}_3: \log [\text{Zn}^{2+}] P_{\text{CO}_2}[\text{H}^+]^{-2} = 7.57_4 \pm 0.02_3 \quad (I = 0.2\text{ M}), \quad 7.35_3 \pm 0.03_7 \quad (I = 0);$$

$$\Delta G_f^0 \text{ } 298.2 = -176.10 \pm 0.04 \text{ kcal/mole},$$

$$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2: \log [\text{Zn}^{2+}] P_{\text{CO}_2}^{0.4} [\text{H}^+]^{-2} = 9.41_7 \pm 0.04_0 \quad (I = 0.2\text{ M}), \quad 9.19_9 \pm 0.05_0 \quad (I = 0);$$

$$\Delta G_f^0 \text{ } 298.2 = -755.20 \pm 0.13 \text{ kcal/mole}.$$

A predominance area diagram for the ternary system $\text{Zn}^{2+}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_{2(g)}$ including ZnO , ZnCO_3 , $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, and Zn^{2+} is given.

1. Einleitung. – Das Löslichkeitsprodukt von Zinkcarbonat

$$Ks_0 = [\text{Zn}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

wurde von SMITH [2] zu $10^{-10.68}$ ($I = 0, 25^\circ$) und von SAHLI [3] zu $10^{-10.84}$ ($I = 0, 20^\circ$) bestimmt. Daraus ergeben sich¹⁾ für die Freie Bildungsenthalpie Werte von $\Delta G_f^0 \text{ } 298.2 = -175.9_2$ kcal bzw. -176.1_3 kcal. Demgegenüber berechnen KELLEY & ANDERSON [6] aus thermodynamischen Daten $\Delta G_f^0 \text{ } 298.2 = -174.78$ kcal, ein Wert, der auch in den kritischen Kompilationen von ROSSINI *et al.* [7] und LATIMER [8] übernommen wird.

Über die thermodynamischen Eigenschaften von Pentazinkhexahydroxid-dicarbonat $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ist man nur spärlich unterrichtet. Orientierende Versuche von SAHLI [3] ergaben

$$Ks_0 = [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^{1,2} [\text{CO}_3^{2-}]^{0,4} = 10^{-14.7} \quad (I = 0, 20^\circ).$$