

Über Orthosalze und maximale Sauerstoff-Koordination

Von Prof. Dr. R. SCHOLDER

Institut für Anorganische Chemie der T. H. Karlsruhe

Nach einem Plenarvortrag auf der Festsitzung und Vortragstagung der GDCh am 4. Juni 1958 in Frankfurt/M.

Als „Orthosalz“ wird das Sauerstoffsalt definiert, das rein formelmäßig eine der jeweiligen Wertigkeit des anionischen Zentral-Ions entsprechende Anzahl Sauerstoff-Ionen enthält. Die thermische Darstellung von Oxosalzen und die Festlegung der einzelnen Phasen in einem System saures Oxyd/basisches Oxyd werden besprochen. Die Sauerstoff-Zahl 6 — anscheinend die maximale Koordination — ließ sich für eine Reihe von Elementen experimentell nachweisen.

In der Komplexchemie sind Sauerstoff-Salze durch ein Anion charakterisiert, dessen Zentralion Sauerstoff-Ionen in wechselndem Verhältnis als Liganden zugeordnet sind. Sauerstoff-Salze bilden sich grundsätzlich durch die Reaktion zweier Oxyde, von denen im klassischen Sinne das eine als Säureanhydrid, das andere als Basenanhydrid fungiert. Nach der sehr umfassenden Theorie von Lewis¹⁾ enthält eine Säure ein Atom, das mindestens ein Elektronenpaar aufnehmen kann, während umgekehrt eine Base Elektronen abzugeben vermag. Diese sehr grundsätzlich gefaßte Theorie von Lewis hat mit der klassischen komplexchemischen Auffassung von Werner²⁾ die vollständige Analogie der Bildung von Halogeno-Salzen einerseits und Sauerstoff-Salzen andererseits gemeinsam, die durch deren Bezeichnung als Oxosalze klar zum Ausdruck gebracht wird.

Im Rahmen der Sauerstoff-Salze wird die basenreichste, genauer gesagt die bezüglich des anionischen Zentralatoms sauerstoff-reichste Verbindung als Orthosalz bezeichnet, die normalerweise auch aus wäßriger Lösung erhältlich ist. Diese differenzierende Bezeichnung ist nur erforderlich, wenn in einem Basen/Säure-System Salze wechselnder Zusammensetzung experimentell zugänglich sind.

Metaphosphat NaPO_3 — O/P = 3
Orthophosphat Na_3PO_4 — O/P = 4

Das Studium der „Reaktionen im festen Zustand“ von Pulvergemischen geeigneter Oxyde bei erhöhter Temperatur lieferte basenreichere, also auch sauerstoff-reichere Salze, somit Verbindungen, die im herkömmlichen Sinne Anspruch auf die Bezeichnung „Orthosalz“ erheben können. Die erste systematische Untersuchung hierüber von Zintl und Morawietz³⁾ trägt den bezeichnenden Titel „Orthosalze von Sauerstoffsäuren“. Von den Autoren wurde bei fast allen in Frage kommenden Hauptgruppenelementen teils eingehend untersucht, teils nur orientierend geprüft, inwieweit in den Systemen $\text{Na}_2\text{O}/\text{X}_n\text{O}_m$ (X = Element der 2. bis 7. Hauptgruppe) Sauerstoff-Salze höheren Na_2O -Gehalts als bisher bekannt („Orthosalze“) erhalten werden können. Experimentell wurde dabei erstmalig als Base das in reiner Form nicht ganz leicht zugängliche Natriumoxyd

an Stelle von NaOH oder Na_2CO_3 aus überzeugender theoretischer Begründung heraus für die thermische Bildung von Oxosalzen verwendet. Auf diesem Wege konnten zahlreiche, höchst bemerkenswerte Orthosalze dargestellt werden, von denen die des 3- und 5-wertigen Stickstoffs, Na_3NO_3 und Na_5NO_4 , besonders hervorgehoben seien. Abgesehen von grundsätzlichen Betrachtungen über die für die Bildung von Orthosalzen maßgeblichen Faktoren geben die Autoren dem Begriff „Orthosalz“ eine neue, von der Struktur des Anions ausgehende Deutung: „In einem Orthosalz sind keine Sauerstoff-Brücken mehr vorhanden; vielmehr ist dann jedes Sauerstoff-Ion höchstens mit einem Atom des säurebildenden Elements verknüpft. Die Sauerstoff-Brücken werden bei der Aufnahme von Sauerstoff-Ionen aus dem basischen Oxyd gelöst. Dieser Vorgang spielt sich bei der Salzbildung aller sauren Oxyde ab, die ein Koordinationsgitter (z.B. PbO_2) oder Moleküle mit Sauerstoff-Brücken (z.B. Cl_2O_7) haben.“ Diese Definition des Orthosalzes setzt die genaue Kenntnis der Struktur der kristallinen Phase voraus, also die Lokalisierung sämtlicher Atome im Gitter, und ist damit experimentell in den meisten Fällen an die Herstellung eines für eine solche röntgenographische Untersuchung geeigneten Einkristalls oder einer entspr. Modells substanz geknüpft. Diese Voraussetzung ist bei vielen Oxosalzen noch nicht erfüllt. Außerdem besteht im Falle eines Wechsels der Koordinationszahl des Zentralions bei gleicher Wertigkeitsstufe durchaus die Möglichkeit, daß mehr als ein Verbindungstyp der Forderung genügt, daß jedes Sauerstoff-Ion höchstens mit einem Atom des säurebildenden Elements verknüpft ist. Als Beispiel seien einige Plumbate(IV), Molybdate(VI) und Perjodate angeführt, deren Individualität als definierte chemische Verbindungen sichergestellt ist.

Tetraoxo-Salze	Hexaoxo-Salze
Li_4PbO_4 , hellgelb ⁴⁾	Li_8PbO_6 , farblos ⁴⁾
BaMoO_4 , farblos	Ba_3MoO_6 , gelbstichig ⁵⁾
NaJO_4 , farblos	Na_5JO_6 , farblos ⁵⁾

Tabelle 1
Tetraoxo- und Hexaoxo-Salze von Pb(IV), Mo(VI), J(VII)

¹⁾ G. N. Lewis: Valence and the Structure of Atoms and Molecules, The Chemical Catalog Co., New York 1923; G. N. Lewis, J. Franklin Inst. 226, 293 [1938].

²⁾ A. Werner: Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der Komplexchemie, Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1923.

³⁾ E. Zintl u. H. Morawietz, Z. anorg. allg. Chem. 236, 372 [1938].

⁴⁾ R. Scholder u. D. Rade, unveröffentl.

⁵⁾ R. Scholder u. L. H. Brixner, unveröffentl.; L. H. Brixner, Dissert., Karlsruhe 1955.

Beim Bariummolybdat, BaMoO_4 , wurde von *Sillen* und *Nylander*⁶⁾ erwiesen, daß die vier O^{2-} -Ionen jeweils nur einem Mo^{6+} -Ion zugehören, und zwar in tetraedrischer Anordnung entsprechend dem Scheelit-Typ. Nach unseren Untersuchungen stimmt das Pulverdiagramm von Ba_3MoO_6 sehr weitgehend mit dem Diagramm von Ba_3UO_6 überein, das nach *Rüdorff* und *Pfützner*⁷⁾ dem $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ -Typ zuzuordnen ist; somit gehören je sechs O^{2-} -Ionen oktaedrisch wiederum nur zu einem Mo^{6+} -Ion. Es ist sehr wohl möglich, daß bei den angeführten Plumbaten(IV) und Perjodaten mit der Sauerstoff-Zahl 4 bzw. 6 entsprechende Verhältnisse vorliegen; für NaJO_4 wurde die Scheelit-Struktur von *Hazlewood*⁸⁾ schon 1938 sichergestellt, während die oktaedrische Anordnung der Sauerstoff-Ionen von *Helmholz*⁹⁾ für das saure Ammoniumperjodat $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ nachgewiesen wurde und daher wohl auch für das Natriumhexaoxoperjodat Na_5JO_6 angenommen werden kann.

Nach *Zintl* müßten somit die Verbindungen mit dem Anion $[\text{XO}_4]^{n-}$ und auch mit dem Anion $[\text{XO}_6]^{n-}$ als Orthosalze bezeichnet werden. Definiert man andererseits das Orthosalz im klassischen Sinne als die basenreichste Verbindung innerhalb der Salzreihe eines Base/Säure-Systems, so wird damit seine Formel abhängig vom jeweiligen Stand der experimentellen Untersuchungen. Da für eine strukturelle, im übrigen auch keineswegs einfache Definition des Orthosalzes unsere derzeitigen Kenntnisse nicht ausreichen, erscheint eine rein konventionelle Festlegung dieses Begriffs am zweckmäßigsten; es wird daher vorgeschlagen, als Orthosalz dasjenige Sauerstoffsalz zu bezeichnen, das rein formelmäßig eine der jeweiligen Wertigkeit des anionischen Zentralions gleiche Zahl von Sauerstoff-Ionen enthält. Damit ist jeder mißverständliche Gebrauch dieser Bezeichnung ausgeschlossen und die Formel des Orthosalzes unabhängig von experimentellen Ergebnissen von vornherein festgelegt; es ist dabei zunächst ohne Bedeutung, ob ein solches Orthosalz darstellbar ist oder nicht. Tatsächlich ist diese Verwendung der Bezeichnung Orthosalz bei Salzen mit 3- und 4-wertigem anionischem Zentralion durchaus geläufig, z.B. Natrium-orthoborat Na_3BO_3 , Barium-orthotitanat Ba_2TiO_4 . Man muß nun allerdings den Mut haben, die konsequente Formulierung des Orthosalzes nach der vorgeschlagenen Konvention (allgemeine Formel der Na-salze Na_nXO_n ; n = Wertigkeitsstufe von X) auf alle Wertigkeitsstufen von 1 bis 7 auszudehnen (z.B. Natrium-ortho-argentat(I) NaAgO ; Natrium-ortho-zinkat Na_2ZnO_2 ; Natrium-orthophosphat Na_3PO_3 ; Natrium-ortho-sulfat Na_4SO_4 ; Natrium-ortho-perhenat Na_7ReO_7). Es wird gezeigt werden, daß sehr viel mehr derartige Orthosalze darstellbar sind als bisher bekannt waren.

Mit der hier vorgeschlagenen Konvention für die Formulierung der Orthosalze gerät man besonders bei Elementen der fünften Wertigkeitsstufe mit der auch heute noch allgemein üblichen Bezeichnung des Verbindungstyps Na_3XO_4 als Orthosalz in Widerspruch; diese Schwierigkeit muß zunächst einmal im Rahmen der wissenschaftlichen Erörterung in Kauf genommen werden.

Schließlich muß noch auf das Verhältnis von Orthosalz und Oxosalz maximaler Sauerstoff-Koordination eingegangen werden. Es ist vor allem bei niedriger Wertigkeitsstufe des Zentralions denkbar, daß Oxosalze erhältlich sind, die in ihrer Sauerstoff-Zahl über das Orthosalz hinausgehen und eine für das einzelne Element in der vorliegenden

Wertigkeitsstufe maximale Sauerstoff-Koordination erreichen. Tabelle 2 zeigt eine Gegenüberstellung solcher Verbindungen, die hinsichtlich ihrer chemischen Individualität eindeutig sichergestellt sind.

Element	Orthosalz	Salz maximaler Sauerstoff-Zahl
Zn	$\text{BaZnO}_2^{10)}$	$\text{Na}_4\text{ZnO}_4^{69)}$
Fe(III)	$\text{Ba}_2(\text{FeO}_3)_2^{11)}$	$\text{Ba}_3(\text{FeO}_4)_2^{11)}$
Ge(IV)	$\text{Ba}_2\text{GeO}_4^{12)}$	$\text{Ba}_3\text{GeO}_5^{12)}$
Zr(IV)	$\text{Li}_4\text{ZrO}_4^{4)}$	$\text{Li}_5\text{ZrO}_4^{4)}$
Bi(V)	$\text{Na}_5\text{BiO}_5^{13)}$	$\text{Na}_7\text{BiO}_5^{13)}$

Tabelle 2. Orthosalze und Salze maximaler Sauerstoff-Zahl

Vom theoretischen Standpunkt aus erscheint es interessanter, die bei den einzelnen Elementen in ihren verschiedenen Wertigkeitsstufen erreichbare maximale Sauerstoff-Koordination experimentell zu erforschen als die nur konventionell festgelegten Orthosalze darzustellen.

In der Systematik der Oxosalze fehlt noch die große Zahl derjenigen Verbindungen, deren Sauerstoff-Zahl unter der des Orthosalzes liegt; Verbindungen dieser Art sind von Elementen in der Wertigkeitsstufe 3 und > 3 fast ausnahmslos erhältlich und gehören in ihren geläufigsten Vertretern zu den seit je bekannten, schlechthin klassischen Sauerstoff-Salzen, da sie vielfach aus wässriger Lösung erhältlich sind. Zur thermischen Darstellung sind nicht die Alkali- oder Erdalkalioxyde erforderlich, sondern schon die Carbonate oder Hydroxyde setzen sich um. Sie sind gegenüber der hier verwendeten Festlegung des Begriffs „Orthosalz“ mit der für basenärmere Verbindungen geläufigen Bezeichnung ganz allgemein als Metasalze zu charakterisieren (z.B. Natrium-metaferrat (III), NaFeO_2 , Natrium-metasilicat Na_2SiO_3). In letzter Konsequenz gehören auch Verbindungen wie Na_3PO_4 oder Na_2SO_4 zu den Metasalzen; doch ist es vorzuziehen, solche Verbindungen nach der komplexchemischen Nomenklatur etwa als Trioxo- oder Tetraoxo-Salze zu bezeichnen. Natürlich ist nicht daran gedacht, für Na_2SO_4 die Bezeichnung Natriumsulfat zu ändern; es handelt sich ausschließlich um die exaktere Kennzeichnung im Rahmen einer für die wissenschaftliche Erörterung notwendigen systematischen Ordnung der Sauerstoff-Salze.

Unsere Arbeiten über Oxosalze befaßten sich zunächst ausschließlich mit Nebengruppenelementen; erst in neuester Zeit haben wir uns auch noch einmal mit den schon von *Zintl* und *Morawietz*³⁾ bearbeiteten Hauptgruppenelementen beschäftigt, so daß insgesamt 30 Elemente in den Kreis unserer Untersuchungen über Orthosalze und maximale Sauerstoff-Koordination einbezogen wurden.

Thermische Darstellung von Oxosalzen

Als basische Oxyd-Komponenten wurden Na_2O , Li_2O , BaO und SrO verwendet. Die Erdalkalioxyde und Li_2O ließen sich in reinster Form durch thermische Zersetzung der Carbonate unter vermindertem Druck darstellen, während Na_2O mit einem Reinheitsgrad von 96–98% durch Umsetzung von reinstem NaOH mit überschüssigem metallischem Natrium¹⁴⁾ (jeweils in Mengen von 10–15 g) und anschließendes Erhitzen auf 500 °C im Hochvakuum gewonnen wurde. Statt der Oxyde lassen sich in einzelnen

¹⁰⁾ R. Scholder u. H. J. Stöcker, unveröffentl.; H. J. Stöcker, Dissert., Karlsruhe 1954.

¹¹⁾ R. Scholder u. S. Hartmann, unveröffentl.; S. Hartmann, Dissert., Karlsruhe 1956.

¹²⁾ R. Scholder u. B. Triebkorn, unveröffentl.; B. Triebkorn, Dissert., Karlsruhe 1957.

¹³⁾ R. Scholder u. K. W. Ganter, unveröffentl.; K. W. Ganter, Dissert., Karlsruhe 1957.

¹⁴⁾ A. Klemenc, G. Ofner u. H. Wirth, Z. anorg. allg. Chem. 265, 221 [1951].

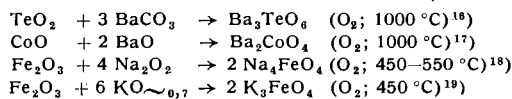
⁶⁾ L. Sillen u. A. Nylander, Ark. Kem., Mineralog. Geol. 17A, Nr. 4 [1943].

⁷⁾ W. Rüdorff u. F. Pfützner, Z. Naturforsch. 9b, 568 [1954].

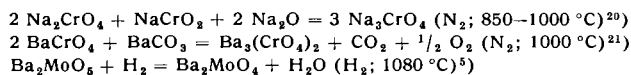
⁸⁾ E. A. Hazlewood, Z. Kristallogr. 98A, 439 [1938].

⁹⁾ L. Helmholz, J. Amer. chem. Soc. 59, 2036 [1937].

Fällen auch die Carbonate oder Hydroxyde verwenden. An Stelle von Na_2O kommt unter Umständen auch dem in sehr reiner Form im Handel erhältlichen Natriumperoxyd besonderes Interesse zu (vgl. S. 586). Als saure Oxyd-Komponente steht meist das reine Oxyd selbst zur Verfügung; zur Darstellung von Salzen höherer Sauerstoff-Koordination kann man vielfach auch von dem bekannten, aus wäßriger Lösung rein erhältlichen Alkali- oder Erdalkali-Salz ausgehen. Saure Oxyde eines Elements in einer mittleren oder auch maximalen Wertigkeitsstufe sind unter Umständen so instabil, daß diese selbst bisher nicht dargestellt werden konnten (z. B. FeO_2 , Mn_2O_5 , Bi_2O_5 , J_2O_7), während die Oxosalze infolge komplexchemischer Stabilisierung thermisch beständiger sind. Derartige Oxosalze können aus dem Gemisch eines Oxyds geringerer Wertigkeitsstufe und dem basischen Oxyd unter gleichzeitiger Oxydation mit molekularem Sauerstoff erhalten werden. So stellten Zintl und Scheiner¹⁵⁾ Natriumbismutat(V), Na_3BiO_4 , aus Bi_2O_3 , Na_2O und O_2 bei 650 °C dar; einige weitere Beispiele sind:

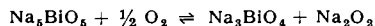


Oxosalze mit mittlerer Wertigkeitsstufe des anionischen Zentralatoms können in bestimmten Fällen entweder durch eine Synproportionierungsreaktion oder durch thermischen Abbau oder auch Reduktion mit H_2 erhalten werden:



Die Komponenten wurden nach Maßgabe des gewünschten Base/Säure-Verhältnisses genau eingewogen, wobei die basische Komponente zweckmäßig mit einem kleinen Überschuß von 1–3 % zugesetzt wurde. Bei der möglichst gleichmäßigen Vermischung in der Achat-Kugelmühle oder -Reibschale wurde, falls erforderlich, durch Verwendung eines „Stickstoffkastens“ der völlige Ausschluß von CO_2 und H_2O erreicht. Bei der thermischen Umsetzung in dem weiten Temperaturbereich von 300 °C bis 1300 °C wurden Schmelzen tunlichst vermieden, um unerwünschte Gleichgewichtseinstellungen zu vermeiden. Überdies kann das erstarrte Reaktionsprodukt nur sehr schwer aus den verwendeten Schiffchen oder Tiegeln (meist Sinterkorund, zuweilen Pt, Ag oder Ni) entfernt werden, abgesehen von deren verstärkter Korrosion durch die Schmelze. Die thermische Behandlung wurde stets bis zur vollständigen Umsetzung fortgesetzt, die teils nur wenige Stunden, teils mehrere Tage und mehrfaches zwischenzeitliches Pulverisieren erforderte. Bei der Reaktion mit Na_2O macht sich bei Temperaturen von etwa 600 °C an dessen beträchtliche Flüchtigkeit erheblich bemerkbar^{21a)}. Die Reaktionsgefäße wurden entweder im elektrischen Rohrfen im strömenden Gas bzw. unter Hochvakuum oder in einer abgeschmolzenen Quarzampulle im Tiegelofen erhitzt.

Eine zusätzliche Schwierigkeit ergibt sich bei Verwendung von Na_2O oder BaO in Systemen, die O_2 als Gasphase erfordern, infolge der mit der Base/Säure-Reaktion konkurrierenden Peroxyd-Bildung, z. B. bei folgender Reaktion¹⁵⁾:



Nur bei genauer Kenntnis der Temperaturabhängigkeit dieses Gleichgewichts gelingt die Darstellung von Na_3BiO_5 , während Na_3BiO_6 bisher niemals ganz peroxyd-frei erhalten wurde. Diese Schwierigkeit entfällt bei den entsprechenden Lithium-Verbindungen Li_3BiO_6 und Li_2BiO_6 . Dies begründet mit der vielfache Anwendung von Li_2O bei unseren Untersuchungen. Eine entsprechende Verwendung von SrO an Stelle von BaO vermeidet zwar

ebenfalls die Gefahr der Peroxyd-Bildung; indes ist SrO zum Aufbau basenreicher Sauerstoff-Salze erfahrungsgemäß weit weniger geeignet als BaO .

Bei der Darstellung von sauerstoff-empfindlichen Oxosalzen im N_2 -Strom ist besonders bei langer Versuchsdauer völlige Sauerstoff-Freiheit des Gasstroms erforderlich. Nach unseren Erfahrungen erreicht man dies am besten, wenn mit dem Kupferturm nach Meyer und Ronge²²⁾ vorgereinigter, langsam strömender Stickstoff durch eine alkalische Lösung von Anthrahydrochinon(2)-sulfonat²³⁾ geleitet wird.

Methoden zur Feststellung der in einem System basisches Oxyd/saures Oxyd auftretenden Verbindungen

Die thermischen Reaktionsprodukte wurden stets einer vollständigen quantitativen Analyse unterworfen. Diese kontrolliert zunächst einmal die Einwaage und gibt Auskunft über eventuelle Verluste durch Verflüchtigung oder über die Aufnahme von Verunreinigungen aus dem Tiegelmaterial. Zuweilen ermöglicht sie auch Aussagen über Art und Umfang der Reaktion, etwa durch Bestimmung des Oxydationswertes (z. B. bei der Darstellung von Manganaten(IV) bis (VI)) oder des nicht umgesetzten, infolgedessen säureunlöslichen Anteils an saurem Oxyd, z. B. im System BaO/ZrO_2 . Schwierig ist unter Umständen die Bestimmung und Differenzierung des aktiven Sauerstoffs, wobei die jodometrische Methode manchmal mit der gasvolumetrischen kombiniert werden muß²⁴⁾.

Den Nachweis der chemischen Individualität für eine bei der thermischen Umsetzung im System Base/Säure gebildete Verbindung kann die Analyse nicht erbringen; hierfür müssen andere Kriterien gefunden werden. Nach Zintl und Morawietz³⁾ „kann als diagnostisches Mittel lediglich die Röntgenanalyse nach der Pulvermethode verwendet werden“. Nach diesen Autoren scheidet auch die thermische Analyse aus wegen der erforderlichen hohen Temperaturen, bei denen kaum ein Tiegelmaterial dem Natriumoxyd standhält und bei denen sich viele Verbindungen zersetzen. Auch wir haben bisher auf die thermische Analyse als Differenzierungsmethode verzichtet. Dagegen haben wir in großem Umfange versucht, die stets vorgenommene röntgenographische Untersuchung, die häufig für sich allein keine eindeutige Entscheidung über die in einem Base/Säure-System auftretenden Verbindungen liefert, durch geeignete chemische Methoden zu ergänzen.

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden ausschließlich mit Hilfe von Pulveraufnahmen nach dem üblichen Verfahren der Gemisch-Analyse ausgeführt. Durch Heranziehen geeigneter Vergleichssubstanzen konnten vielfach sehr eindeutige strukturelle Beziehungen festgestellt werden. So fanden wir eine vollkommene Analogie zwischen den tertiären Erdalkalichromaten (V) und den entsprechenden Phosphaten und ebenso bei den Verbindungen vom Typus des Apatits²⁵⁾. Auch Modellsubstanzen wurden gelegentlich mit Erfolg verwendet; so ergab sich die strukturelle Analogie der Verbindungs-paare $\text{SrMoO}_3\text{--Sr}_2\text{MoO}_4$ bzw. $\text{BaZrO}_3\text{--Ba}_2\text{ZrO}_4$ zu den Fluorosalten $\text{KNiF}_3\text{--K}_2\text{NiF}_4$ ²⁶⁾. Auf der anderen Seite konnte in vielen Fällen mit der Pulvermethode keine klare Entscheidung erreicht werden, da in einem Reaktionsprodukt geringere Anteile einer zweiten Phase nicht immer erkannt werden. So kann bei stöchiometrischen Gemischen zumeist nicht entschieden werden, ob die Umsetzung quantitativ verlaufen ist; ebenso entzieht sich ein nach der Reaktion verbleibender Überschuß der basischen Komponente, besonders neben einem verhältnismäßig schweren Zentralion, häufig dem röntgenographischen Nachweis. Weiterhin ergaben sich Schwierigkeiten beim Vergleich linienreicher oder infolge starker Untergrundschwärzung undeutlicher Diagramme. Mit der Frage einer etwa auftretenden Phasenbreite haben wir uns bisher nicht befaßt.

²²⁾ F. R. Meyer u. G. Ronge, diese Ztschr. 52, 637 [1939].

²³⁾ F. W. Karasek, R. J. Loyd, D. E. Lupfer u. E. A. Houser, Analytic. Chem. 28, 233 [1956].

²⁴⁾ Vgl. dazu R. Scholder, H. v. Bunsen, F. Kindervater u. W. Zeiss, Z. anorg. allg. Chem. 282, 276 [1955].

²⁵⁾ Vgl. a. W. Klemm, diese Ztschr. 60, 468 [1954].

²⁶⁾ D. Balz u. K. Plieth, Z. Elektrochem. 59, 545 [1955].

¹⁵⁾ E. Zintl u. K. Scheiner, ebenda 245, 32 [1940].

¹⁶⁾ R. Scholder u. G. Merz, unveröffentl.; G. Merz, Dissert., Karlsruhe 1956.

¹⁷⁾ R. Scholder u. H. Weller, unveröffentl.; H. Weller, Dissert., Karlsruhe 1953.

¹⁸⁾ R. Scholder, H. v. Bunsen u. W. Zeiss, Z. anorg. allg. Chem. 283, 335 [1956].

¹⁹⁾ W. Klemm u. K. Wahl, ebenda 285, 322 [1956].

²⁰⁾ R. Scholder u. H. Schwarz, unveröffentl.; H. Schwarz, Dissert., Karlsruhe 1955.

²¹⁾ R. Scholder u. H. Suchy, unveröffentl.; H. Suchy, Dissert., Karlsruhe 1953.

^{21a)} Über diese Erscheinung wird demnächst von R. Scholder u. H. Gläser gesondert berichtet.

Eine unmittelbar ins Auge fallende Differenzierung verschiedener, in einem Base/Säure-System existierender Verbindungen ist in günstigen Fällen schon an Hand klarer Farbunterschiede möglich, wie Tabelle 3 zeigt:

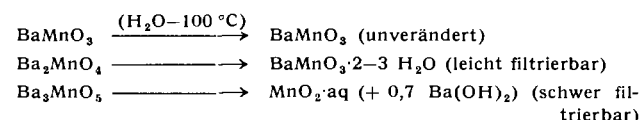
Saures Oxyd	Formel und Farbe der Verbindungen		
MnO grün	BaMnO ₃ ²⁷⁾ olivgrün	Ba ₂ MnO ₃ ²⁷⁾ rotbraun	
Bi ₂ O ₃ hellgelb	Ba(BiO ₃) ₂ ²⁸⁾ rotbraun	Ba ₂ Bi ₂ O ₇ ²⁸⁾ ziegelrot	Ba ₄ Bi ₂ O ₇ ²⁸⁾ hellgelb
MoO ₃ braunviolett	BaMoO ₃ ⁵⁾ karminrot	Ba ₂ MoO ₄ ⁵⁾ schwarz	
Re ₂ O ₇ hellgelb	NaReO ₄ farblos	Na ₂ ReO ₆ ²⁹⁾ gelborange	

Tabelle 3. Änderung der Farbe von Oxosalzen beim Wechsel der Sauerstoff-Zahl

Verhalten gegen Lösungsmittel

Wasser:

Hydrolytische Spaltung ist bei thermisch dargestellten Oxosalzen umso mehr zu erwarten, je höher der Basenanteil ist. Dabei fanden wir vielfach eine scharfe Grenze, unterhalb der überhaupt keine Hydrolyse mehr in Erscheinung tritt. Werden solche Verbindungen aus basischem und saurem Oxyd im stöchiometrischen Verhältnis dargestellt, so beweist ihre Beständigkeit gegen H₂O ihre chemische Individualität, sofern die basenreichere Verbindung der Hydrolyse unterliegt. Gegen H₂O beständige Oxosalze sind z. B. BaNiO₂, LiFeO₂, Li₂PbO₃, Na₂ThO₃, BaCeO₃, BaFeO₃, BaMoO₃. Besonders interessant ist, daß auch das Orthosalz des 5-wertigen Wismuts Ba₅(BiO₃)₂¹³⁾ gegen H₂O bei 20 °C praktisch beständig ist. Weiterhin kann sich auch der Verlauf der Hydrolyse bei Oxosalzen mit höherem Basenanteil in charakteristischer Weise unterscheiden³⁰⁾:



Dieses Verhalten spricht für die chemische Individualität von Ba₂MnO₄ und Ba₃MnO₅. Ebenso ist das Verhalten von Li₂PbO₃ und Li₄PbO₄ gegen H₂O durchaus verschieden. Li₂PbO₃ ist gegen H₂O völlig beständig, während Li₄PbO₄ der Totalhydrolyse unter Bildung von PbO₂·aq unterliegt.

Methanol:

CH₃OH ist bei 20 °C für BaO ein weit besseres Lösungsmittel als H₂O, während die solvolytische Wirkung sehr viel geringer ist. Stellt man Sinterprodukte vom Typus Ba₃XO₅ (X(IV) = Si, Ge, Ti, V, Mn, Fe, Co) mit überschüssigem BaO her, so wird nur dieses durch CH₃OH herausgelöst. Es verbleibt als definierte Verbindung Ba₃XO₅. Ebenso werden die Verbindungen Ba₃ bzw. Sr₃XO₆ (X = Mo, W, U) durch ihre Methanol-Beständigkeit als definierte Oxosalze ausgewiesen.

Eine weitere, besonders auffallende Beobachtung ergab sich im System BaO/Fe₂O₃¹¹⁾. Ba₃(FeO₃)₂ ist gegen reines und BaO-haltiges CH₃OH auch bei 48stündiger Einwirkung praktisch beständig, während ein thermisches Reaktionsprodukt 5 BaO·Fe₂O₃ nach der gleichen Zeit nahezu vollständig gelöst (vgl. auch S. 592) und damit gegenüber der Verbindung 3 BaO·Fe₂O₃ klar abgegrenzt ist. In gleicher Weise wie CH₃OH wurde auch Äthanol verwendet, dessen noch geringere solvolytische Wirkung unter Umständen vorteilhaft ist.

Isomylalkohol:

Natrium-Verbindungen unterliegen in höherem Maße als die entsprechenden Erdalkalisalze der Solvolyse, so daß CH₃OH und meist auch C₂H₅OH als differenzierende Lösungsmittel nicht geeignet sind. Hier hat sich in manchen Fällen die Behandlung mit Isomylalkohol bewährt, von dem 100 ml bei Zimmertemperatur über 0,6 g Na₂O lösen. So konnte bei Na₄TiO₄³¹⁾ und Na₅VO₅³²⁾ der röntgenographische Nachweis der chemischen Individualität dadurch bestätigt werden, daß diese Verbindungen gegen Isomylalkohol einige Zeit beständig sind, während überschüssiges Na₂O sehr rasch gelöst wird.

²⁷⁾ R. Scholder u. K. Kuhn, unveröffentl.

²⁸⁾ R. Scholder u. G. Frey, unveröffentl.

²⁹⁾ R. Scholder u. K. Huppert, unveröffentl.

³⁰⁾ R. Scholder u. C. Keller, unveröffentl.

³¹⁾ R. Scholder u. G. Stephan, unveröffentl.

³²⁾ R. Scholder u. F. Lux-Krönig, unveröffentl.

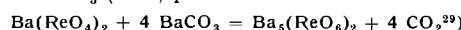
Thermische Abspaltung von CO₂ aus Carbonaten

Thermodynamisch ist der CO₂-Partialdruck beispielsweise über einem Gemisch aus festem Ba(ReO₄)₂ und BaCO₃ eine eindeutige Funktion der Temperatur; er ist bei gleicher Temperatur im Falle einer Reaktion des Carbonats mit dem Perrhenat wesentlich höher als der Dissoziationsdruck des BaCO₃. So kann man bei Temperaturen, bei denen BaCO₃ kaum zersetzt wird, basenreichere Perrhenate aus BaCO₃ und Ba(ReO₄)₂ tatsächlich erhalten; dabei erkennt man an der hinsichtlich der Temperatur differenzierten CO₂-Abspaltung, daß zwei basenreichere Perrhenate existieren.

Beim Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol Ba(ReO₄)₂ mit 4 Mol BaCO₃ auf 720 °C im O₂-Strom sind nach 2 h 2 Mol CO₂ abgespalten; damit kommt die Reaktion nach quantitativer Bildung eines Penta-oxo-perrhenats völlig zum Stillstand:



Führt man den analogen Versuch mit 5 Mol BaCO₃ bei 850 °C durch, so ist die Reaktion in gleicher Weise nach der Zersetzung von 4 Mol BaCO₃ (18 h) praktisch beendet:



Diese hier am Beispiel der Bariumperrhenate gezeigte Methode wurde auch sonst erfolgreich angewandt, z. B. im System BaO/ZnO¹⁰⁾.

Zersetzung oder Bildung von Natrium- bzw. Bariumperoxyd als Kriterium

Untersuchungen, bei denen die Zersetzung oder Bildung von Peroxyd als Kriterium der Verbindungsbildung dient, wurden in doppelter Weise ausgeführt; den einen Fall demonstriert die Umsetzung von 1 Mol TiO₂ mit 3,5 Mol Na₂O₂ im O₂-Strom bei 440 °C:

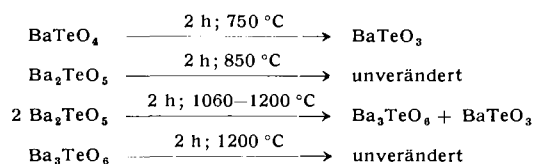


Analytisch wurden im Reaktionsprodukt 1,49 Mol Na₂O₂ erfaßt. In Übereinstimmung damit wurde röntgenographisch die Bildung einer neuen, von Na₂TiO₃ verschiedenen Phase nachgewiesen. Aus weiteren röntgenographischen Untersuchungen ergibt sich gleichzeitig, daß das Natriumorthotitanat, Na₄TiO₄, die basenreichste Verbindung des Systems Na₂O/TiO₂ ist.

Als Beispiel für den zweiten Fall wird der Nachweis der Bildung von Bariumorthozirkonat angeführt⁴⁾. Ein aus 5 Mol BaO + 1 Mol ZrO₂ bei 1300 °C dargestelltes Sinterprodukt wurde bei 500 °C im O₂-Strom getempert. Dabei bildeten sich nach Ausweis der Analyse 2,96 Mol BaO₂; damit ist die Existenz von Ba₂ZrO₄ eindeutig erwiesen.

Thermische Stabilität

Es wurde vielfach beobachtet, daß höhere Oxydationsstufen des anionischen Zentralions thermisch beständiger sind, wenn der Basengehalt des Oxosalzes ansteigt, so daß auch diese Erscheinung als unterscheidendes Merkmal dienen kann. Die Individualität der im System BaO/TeO₃ auftretenden Verbindungen BaTeO₄, Ba₂TeO₅, Ba₃TeO₆ ergibt sich unmittelbar aus ihrem unterschiedlichen thermischen Verhalten im N₂-Strom¹⁶⁾:



Dieser experimentelle Befund sichert die chemische Individualität von Ba₂TeO₅ und schließt eine molare Mischung von BaTeO₄ und Ba₃TeO₆ aus.

Weitere Beispiele sind die Untersuchungen der Lithiumplumbate(IV) (vgl. S. 588) und der Lithiumbismutate(V) (vgl. S. 590).

Allgemein sei noch vermerkt, daß in einem Base/Säure-System, in dem Verbindungen wechselnder Zusammensetzung existieren, zumeist die Kombination mehrerer chemischer Methoden unter Zuhilfenahme der Röntgenanalyse erforderlich ist, um klare Entscheidungen herbeizuführen.

Oxosalze von Elementen in der Wertigkeitsstufe (IV)

Oxyde vom Typus XO_2 mit Säurecharakter bilden außer den Elementen der 4. Haupt- und Nebengruppe auch zahlreiche Elemente der 5. bis 8. Gruppe. Im Grenzfall ist das Oxyd selbst instabil und noch nicht dargestellt; es sind aber recht beständige, von diesem sich ableitende Oxosalze

erhältlich. So konnten wir eine ganze Reihe von Fer-raten(IV) darstellen, während das Oxyd FeO_2 nicht bekannt ist. Tabelle 4 bringt eine Zusammenstellung von Oxosalzen der in unsere Untersuchung bisher einbezogenen Elemente(IV). Diese sind unterteilt in die Hauptgruppenelemente Si bis Pb, die Übergangselemente der 4. Periode Ti bis Ni und eine dritte Gruppe mit Zr, Mo, W, U, Ce, Pr, Th. Die Oxosalze selbst sind nach steigender Sauerstoff-Zahl angeordnet; man erhält so nebeneinander die vier Gruppen der Metasalze, Orthosalze, Penta- und Hexa-oxosalze. Die nicht mit * gekennzeichneten, mit Formel wiedergegebenen Verbindungen sind von uns in den letzten Jahren dargestellt worden.

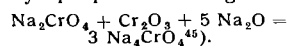
	I Metasalze		II Orthosalze		III Pentaoxosalze	IV Hexaoxosalze
Sauerstoff-Zahl	3		4		5	6
Allgemeine Formel	Li_2XO_3 Na_2XO_3	$SrXO_3$ $BaXO_3$	Li_4XO_4 Na_4XO_4	Sr_2XO_4 Ba_2XO_4	Sr_3XO_5 Ba_3XO_5	Li_8XO_6 Na_8XO_6
Si	+	+	— $Na_4SiO_4^{*3)}$	+	neg. $Ba_3SiO_5^{*33, 34)}$	—
Ge	+	+	$Li_4GeO_4^{*35)}$	$Sr_2GeO_4^{*33, 36)}$ $Ba_2GeO_4^{*33, 36)}$	neg. $Ba_3GeO_5^{*33)}$	—
Sn	$Li_2SnO_3^{*37)}$ $Na_2SnO_3^{*37)}$	$SrSnO_3^{*38)}$ $BaSnO_3^{*39)}$	— $Na_4SnO_4^{*3)}$	$Sr_2SnO_4^{12)}$ $Ba_2SnO_4^{*12, 40)}$	neg. neg.	$Li_8SnO_6^{4)}$ —
Pb	$Li_2PbO_4^{4)}$ +	$SrPbO_3^{*41)}$ $BaPbO_3^{*40)}$	$Li_4PbO_4^{4)}$ $Na_4PbO_4^{*3)}$	— $Ba_2PbO_4^{*16, 40)}$	— neg.	$Li_8PbO_6^{4)}$ —
Ti	+	+	— $Na_4TiO_4^{31, 42)}$	+	neg. $Ba_3TiO_5^{17)}$	—
V	neg. $Na_2VO_3^{*43)}$	$SrVO_3^{44)}$ $BaVO_3^{44)}$	neg. neg.	$Sr_2VO_4^{44)}$ $Ba_2VO_4^{44)}$	neg. $Ba_3VO_5^{44)}$	neg. neg.
Cr	neg. neg.	neg. neg.	neg. $Na_4CrO_4^{45)}$	$Sr_2CrO_4^{46)}$ $Ba_2CrO_4^{46)}$	neg. $Ba_3CrO_5^{46)}$	— —
Mn	$Li_2MnO_3^{27)}$ —	+	— $Na_4MnO_4^{45)}$	$Sr_2MnO_4^{47)}$ $Ba_2MnO_4^{47)}$	neg. $Ba_3MnO_5^{48)}$	— —
Fe	$Li_2FeO_3^{51)}$ neg.	$SrFeO_3^{51)}$ $BaFeO_3^{51)}$	— $Na_4FeO_4^{18)}$	$Sr_2FeO_4^{18)}$ $Ba_2FeO_4^{18)}$	neg. $Ba_3FeO_5^{18)}$	— —
Co	neg. neg.	neg. neg.	neg. $Na_4CoO_4^{46)}$	$Sr_2CoO_4^{*49)}$ $Ba_2CoO_4^{*17, 49)}$	— $Ba_3CoO_5^{17)}$	— —
Ni	— $K_2NiO_3^{*19)}$	— $BaNiO_3^{*50)}$	— —	— neg.	— —	— —
Zr	+	+	$Li_4ZrO_4^{4)}$ —	$Sr_2ZrO_4^{4)}$ $Ba_2ZrO_4^{4)}$	neg. neg.	$Li_8ZrO_6^{4)}$ —
Mo	$Li_2MoO_3^{5)}$ —	$SrMoO_3^{5)}$ $BaMoO_3^{5)}$	— —	$Sr_2MoO_4^{5)}$ $Ba_2MoO_4^{5)}$	— —	— —
W	— —	— $BaWO_3^{5)}$	— —	neg. neg.	neg. neg.	— —
U	— —	$SrUO_3^{5)}$ $BaUO_3^{*7, 5)}$	— —	$Sr_2UO_4^{5)}$ $Ba_2UO_4^{5)}$	— —	— —
Ce	— $Na_2CeO_3^{*52)}$	+	$Li_4CeO_4^{53)}$ neg.	— $Ba_2CeO_4^{53)}$	— neg.	— neg.
Pr	$Li_2PrO_3^{53)}$ $Na_2PrO_3^{*52)}$	$SrPrO_3^{53)}$ +	— —	— $Ba_2PrO_4^{53)}$	— —	— —
Th	neg. $Na_2ThO_3^{4)}$	— +	neg. neg.	— neg.	— neg.	neg. neg.

Tabelle 4. Oxosalze von Elementen in der Wertigkeitsstufe (IV). + in der älteren Literatur beschrieben; — bisher nicht untersucht; neg. eigene Versuche mit negativem Ergebnis; * in neuerer Zeit von anderen Autoren beschrieben.

³³⁾ R. Scholder u. B. Triebkorn, unveröffentl.; B. Triebkorn, Diplomarbeit, Karlsruhe 1955.
³⁴⁾ G. Grube u. R. Truchsen, Z. anorg. allg. Chem. 203, 75 [1932]; M. W. Kakabadse u. G. D. Tschatschianidse, Chem. Zbl. 1955, 4062.
³⁵⁾ R. Schwarz, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 2477 [1929].
³⁶⁾ W. Ludekens, J. nucl. Chem. 3, 281 [1956].
³⁷⁾ G. Lang, Z. anorg. allg. Chem. 276, 77 [1954].
³⁸⁾ A. Hoffmann, Z. physik. Chem. 28 B, 65 [1935].
³⁹⁾ St. Naray-Szabo, Naturwissenschaften 37, 203, 466 [1943].
⁴⁰⁾ G. Wagner u. H. Binder, unveröffentl.; H. Binder, Diplomarbeit, Karlsruhe 1956.
⁴¹⁾ R. Hoppe u. K. Blinne, Z. anorg. allg. Chem. 293, 251 [1958].
⁴²⁾ R. Scholder u. F. Lux-Krönig, unveröffentl.
⁴³⁾ W. Rüdorff, G. Walter u. H. Becker, Z. anorg. allg. Chem. 285, 287 [1956].

⁴⁴⁾ R. Scholder u. A. Krettlér, unveröffentl.; A. Krettlér, Dissert., Karlsruhe 1953.
⁴⁵⁾ R. Scholder u. H. v. Bunsen, unveröffentl.; H. v. Bunsen, Dissert., Karlsruhe 1957.
⁴⁶⁾ R. Scholder u. G. Sperka, Z. anorg. allg. Chem. 285, 49 [1956].
⁴⁷⁾ R. Scholder u. B. Zorn, unveröffentl.; B. Zorn, Dissert., Karlsruhe 1953.
⁴⁸⁾ R. Scholder u. C. Keller, unveröffentl.; C. Keller, Dissert., Karlsruhe 1957.
⁴⁹⁾ N. G. Schmahl u. G. Arnoldy, unveröffentl.; G. Arnoldy, Dissert., Marburg 1951.
⁵⁰⁾ J. J. Lander u. L. A. Wooten, J. Amer. chem. Soc. 73, 2452 [1951].
⁵¹⁾ R. Scholder, F. Kindervater u. W. Zeiss, Z. anorg. allg. Chem. 283, 338 [1956].
⁵²⁾ E. Zintl u. W. Morawietz, ebenda 245, 26 [1940].
⁵³⁾ R. Scholder u. H. Dienert, unveröffentl.

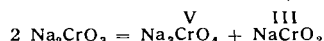
Am leichtesten erhältlich und daher zumeist schon lange bekannt sind die Metasalze der Elemente der 4. Gruppe, während andererseits die Praseodymate(IV) und Thorate nur unter extremen Bedingungen zugänglich sind. Bei Versuchen zur Darstellung von Metasalen der Elemente V(IV), Mn(IV), Cr(IV) und W(IV) tritt unter Umständen – insbes. mit Li_2O und Na_2O als basischer Komponente – Disproportionierung von Me(IV) ein. So erhält man bei der Umsetzung von Li_2O mit VO_2 nicht Li_2VO_3 , sondern Lithiumvanadat(V), Li_3VO_4 , und Lithiumvanadat(III), LiVO_2^{43} . Die Darstellung von Natrium-orthochromat(IV) Na_2CrO_4 , gelingt durch Symproportionierung:



Entsprechend könnte man die Bildung von Na_2CrO_3 erwarten gemäß:

$$\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{Na}_2\text{O} = 3 \text{Na}_2\text{CrO}_3.$$

Wie analytisch und röntgenographisch nachgewiesen werden konnte²⁰⁾, disproportioniert jedoch das mutmaßlich intermediär gebildete, aber nicht faßbare Metachromat (IV) sofort nach:



Das einzige, bisher in nicht sehr reiner Form gefaßte Wolframat(IV), $\text{BaWO}_3^{5)}$, konnte nur durch Umsetzung von WO_3 mit metallischem Ba bei möglichst niedriger Temperatur erhalten werden; es disproportioniert bei höherer Temperatur in Wolframat(VI) und metallisches Wolfram. In Übereinstimmung damit erhält man bei der Umsetzung von WO_2 mit BaO, die höhere Temperatur erfordert, stets Wolframat(VI) und W. Da der Typus des Orthosalzes bei Elementen(IV) bisher nur für die Hauptgruppenelemente Si bis Pb und für Ti nachgewiesen war, konnte man der Auffassung sein, daß dieser nur ziemlich begrenzt in Erscheinung tritt. Unsere Untersuchungen zeigen dagegen, daß von nicht weniger als 14 der insgesamt 18 in Tabelle 4 aufgeführten Elemente Orthosalze erhältlich sind. Von diesen sind im allgemeinen die Verbindungen mit BaO und SrO leichter darstellbar als die erst in letzter Zeit bearbeiteten Natriumsalze vom Typus Na_4XO_4 (X = Ti, Cr, Mn, Fe, Co).

Von den Elementen Ce, Pr und Th konnten bisher Li_4CeO_4 , Ba_2CeO_4 und Ba_2PrO_4 als einzige Orthosalze sichergestellt werden⁵³⁾.

Abgesehen von den bekannten Orthotelluraten und Perjodaten sind in der Literatur kaum Sauerstoff-Salze mit einer Sauerstoff-Zahl > 4 beschrieben; das Tetraoxo-Anion galt bisher allgemein als Grenzform der Sauerstoff-Salze von Elementen höherer Wertigkeit.

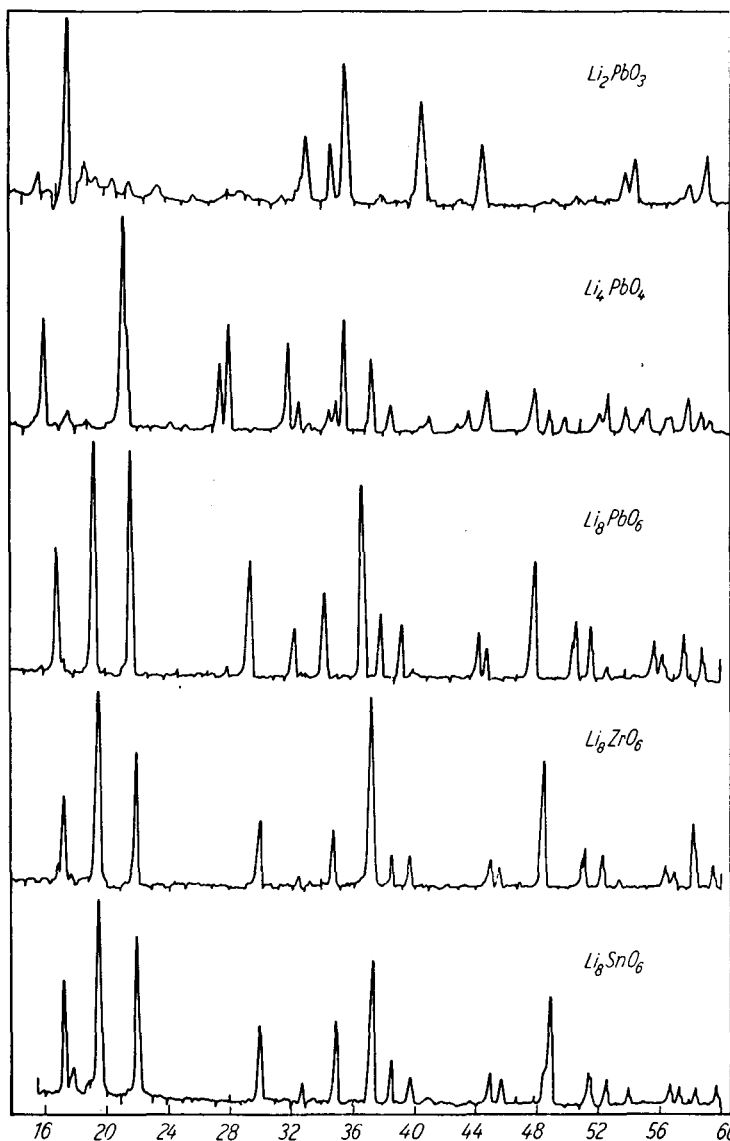
Demgegenüber ist aus Tabelle 4 ersichtlich, daß wir mit BaO als basischem Oxyd eine ganze Reihe von isotypen Pentaosoxsalzen Ba_3XO_5 darstellen konnten, die gegen CH_3OH völlig indifferent sind und ein von Ba_2XO_4 verschiedenes Röntgenogramm liefern. Versuche, durch Reaktion mit noch mehr BaO zu Hexaoxo-Salzen zu gelangen, schlugen fehl. Weder die chemische noch die röntgenographische Untersuchung lieferte irgendeinen Anhaltspunkt für die Bildung von Verbindungen Ba_4XO_6 . Somit stellt der Typus Ba_3XO_5 hier die obere Grenzform dar. Beim System $\text{Li}_2\text{O}/(\text{PbO}_2)^4)$ wurde dagegen ein Hexaoxo-Salz Li_3PbO_6 gefunden; entsprechende Versuche im Sy-

stem $\text{Li}_2\text{O}/\text{SnO}_2$ bzw. $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$ lieferten die Hexaoxo-Verbindungen Li_3SnO_6 und Li_3ZrO_6 . Das Linienmuster der Diagramme dieser drei Verbindungen ist gleich, so daß der Nachweis der chemischen Individualität für Li_3PbO_6 gleichzeitig auch Li_3ZrO_6 und Li_3SnO_6 als definierte Verbindungen sicherstellt.

Die Eigenschaften der bei 550 °C im O_2 -Strom dargestellten Reaktionsprodukte von 1–5 Mol Li_2O mit 1 Mol PbO_2 bringt Tabelle 5.

Reaktionsgemisch Mol $\text{Li}_2\text{O}/\text{PbO}_2$	1	2	3	4	5
Farbe	gelb	hellgelb	gelbstichig	farblos	farblos
H_2O 20 °C	beständig	Totalhydrolyse zu PbO_2aq			
CH_3OH 20 °C	beständig	Solvolyse			
Thermische Beständigkeit 675 °C; 10^{-3} Torr 750 °C; 10^{-3} Torr	zersetzt —	beginnende Zersetzung —	beginnende Zersetzung —	beständig beständig	— —
Röntgenogramm	mit Li_2SnO_3 isotyp	verschieden von Li_2PbO_3	gleich mit Gemisch $\text{Li}_4\text{PbO}_4 +$ Li_3PbO_6	verschieden von Li_4PbO_4	wie Li_3PbO_6
Gebildetes Plumbat	Li_2PbO_3	Li_4PbO_4	$\text{Li}_4\text{PbO}_4 +$ Li_3PbO_6	Li_3PbO_6	$\text{Li}_3\text{PbO}_6 +$ freies Li_2O

Tabelle 5. Lithiumoxoplumbate(IV)



[A 882.1]

Abb. 1. Röntgendiagramme von Li_3PbO_6 , Li_4PbO_4 , Li_3PbO_6 , Li_3ZrO_6 , Li_3SnO_6 (Zählrohrgoniometer, CuK_α -Strahlung)

	I Metasalze		II Tetraoxo-Salze		III Orthosalze		IV Hexaoxo-Salze	
Sauer- stoff- Zahl	3		4		5		6	
Allg. Formel	LiXO_3 NaXO_3	$\text{Sr}(\text{XO}_3)_2$ $\text{Ba}(\text{XO}_3)_2$	Li_3XO_4 Na_3XO_4	$\text{Sr}_3(\text{XO}_4)_2$ $\text{Ba}_3(\text{XO}_4)_2$	Li_5XO_5 Na_5XO_5	$\text{Sr}_5(\text{XO}_5)_2$ $\text{Ba}_5(\text{XO}_5)_2$	Li_7XO_6 Na_7XO_6	$\text{Sr}_7(\text{XO}_6)_2$ $\text{Ba}_7(\text{XO}_6)_2$
N	+	+	$\text{Li}_3\text{NO}_4^{54}$ $\text{Na}_3\text{NO}_4^{*3)}$	—	—	—	—	—
P	+	+	+	+	neg.	neg.	neg.	neg.
As	—	+	+	+	—	—	—	—
Sb	+	+	$\text{Li}_3\text{SbO}_4^{56}$ $\text{Na}_3\text{SbO}_4^{*3)}$	$\text{Ba}_3(\text{SbO}_4)_2^{55}$	$\text{Li}_5\text{SbO}_5^{55}$ $\text{Na}_5\text{SbO}_5^{55}$	$\text{Ba}_5(\text{SbO}_5)_2^{55}$	$\text{Li}_7\text{SbO}_6^{55}$	—
Bi	LiBiO_4^{13} $\text{NaBiO}_4^{13, 56)}$	— $\text{Ba}(\text{BiO}_3)_2^{56)}$	$\text{Li}_3\text{BiO}_4^{13}$ $\text{Na}_3\text{BiO}_4^{*15)}$	neg. neg.	$\text{Li}_5\text{BiO}_5^{13}$ $\text{Na}_5\text{BiO}_5^{13)}$	neg. $\text{Ba}_5(\text{BiO}_5)_2^{13)}$	$\text{Li}_7\text{BiO}_6^{13}$ $\text{Na}_7\text{BiO}_6^{13)}$	neg. $\text{Ba}_7(\text{BiO}_6)_2^{16)}$
V	+	+	+	+	neg. $\text{Na}_5\text{VO}_5^{32)}$	neg. neg.	neg. neg.	neg. neg.
Cr	neg. neg.	neg. neg.	$\text{Li}_3\text{CrO}_4^{20}$ $\text{Na}_3\text{CrO}_4^{20)}$	$\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2^{20}$ $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2^{21)}$ $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2^{21)}$	neg. $\text{Na}_5\text{CrO}_5^{57)}$	neg. neg.	neg. neg.	neg. neg.
Mn	neg. neg.	neg. neg.	$\text{Li}_3\text{MnO}_4^{58}$ $\text{Na}_3\text{MnO}_4^{58)}$ $\text{K}_3\text{MnO}_4^{58)}$	$\text{Sr}_3(\text{MnO}_4)_2$ $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2^{*25, 59)}$	— $\text{Na}_5\text{MnO}_5^{60)}$	—	—	—
Fe	—	—	— $\text{K}_3\text{FeO}_4^{*29)}$	—	—	—	—	—
Nb	+	+	+	$\text{Sr}_3(\text{NbO}_4)_2^{61}$ $\text{Ba}_3(\text{NbO}_4)_2^{61)}$	—	—	—	— $\text{Ba}_6\text{Nb}_2\text{O}_{11}^{61)}$

Tabelle 6. Oxosalze von Elementen in der Wertigkeitsstufe(V)

Lithiumoxoplumbate(IV):

Li_2PbO_3 unterscheidet sich in seinem Verhalten gegen H_2O und CH_3OH von allen übrigen Reaktionsprodukten. Li_2PbO_3 ist durch seine überlegene thermische Stabilität und seine völlige Farblosigkeit gegen Li_4PbO_4 abgegrenzt und kann gleichzeitig röntgenographisch als Verbindung maximaler Sauerstoff-Zahl durch Vergleich mit dem Reaktionsprodukt aus $5 \text{Li}_2\text{O} + 1 \text{PbO}_2$ charakterisiert werden. Die thermische Umsetzung von $3 \text{Li}_2\text{O} + 1 \text{PbO}_2$ liefert eine Substanz, deren Röntgenogramm identisch ist mit dem einer aus Li_4PbO_4 und Li_2PbO_6 hergestellten molaren Mischung. In Abb. 1 sind die Röntgendiagramme von Li_2PbO_3 , Li_4PbO_4 , Li_2PbO_6 sowie Li_2ZrO_6 und Li_2SnO_6 wiedergegeben.

Oxosalze von Elementen in der Wertigkeitsstufe (V)

Tabelle 6 bringt eine Übersicht über die Bildung von Oxosalzen durch die Elemente der 5. Hauptgruppe, durch V und Nb und schließlich durch Cr, Mn und Fe jeweils in der 5. Wertigkeitsstufe.

Metasalze vom Typus NaXO_3 , zu denen nach der hier gewählten Nomenklatur auch NaNO_3 gehört, wurden bisher nur von Elementen der 5. Gruppe beschrieben; außerdem existiert NaWO_3 als Grenzverbindung der Natriumwolfram-Bronzen. Die in neuerer Zeit dargestellten Alkali- und Erdalkali-chromate(V) und -manganate(V) und das einzige, bisher beschriebene Ferrat(V) K_3FeO_4 entsprechen in ihrem Formeltyp den seit je bekannten tertiären Salzen von Elementen der 5. Gruppe mit dem Anion XO_4^{3-} . Es sei daran erinnert⁶²⁾, daß Cr(V) und Mn(V) auch Verbindungen vom Typus des Apatits bilden, z. B. $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3(\text{OH})^{20)}$. Besonderes Interesse verdient die bisher nicht vertretene Gruppe der Orthosalze vom Typus

Na_5XO_5 . Unsere bisherigen Untersuchungen ergaben, daß von den in Tabelle 6 angeführten zehn Elementen mit Sicherheit fünf derartige Orthosalze bilden, nämlich Sb, Bi, V, Cr, Mn. Die Darstellung gerade dieser Verbindungen gab zwangsläufig Veranlassung zu einer kritischen Betrachtung des Begriffs „Orthosalz“ und nimmt der rein formalen Festlegung als Na_5XO_5 ihren hypothetischen Charakter.

Nach Zintl und Morawietz³⁾ existieren im System $\text{Na}_2\text{O}/\text{As}_2\text{O}_5$ ein bis zwei in ihrem Basengehalt über das tertiäre Arsenat hinausgehende Verbindungen, die jedoch nicht näher charakterisiert wurden. Nach den gleichen Autoren reagiert dagegen Na_3PO_4 nicht mit überschüssigem Na_2O , in Übereinstimmung mit unseren Versuchen im System $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$.

Neu sind weiterhin einige Salze des Bi und Sb mit Hexaoxo-Anion. Die Untersuchung der Bismutate(V) ergab, daß hier sämtliche Verbindungstypen vom Metasalz bis zum Hexaoxo-Salz erhältlich und klar gegeneinander abgrenzbar sind. Na_3BiO_4 wurde schon von Zintl und Scheiner¹⁵⁾ thermisch dargestellt, während R. Scholder und H. Stobbe⁵⁶⁾ zeigten, daß Bismutate(V) auch aus Lösung gewonnen werden können. Die Meta-bismutate(V) sind thermisch überhaupt nicht zugänglich; sie fallen bei der Darstellung aus Lösung stets wasserhaltig an.

Die für eine Differenzierung der einzelnen Verbindungen im System $\text{Li}_2\text{O}/\text{Bi}_2\text{O}_5$ wichtigen Eigenschaften zeigt Tabelle 7 (s. S. 590).

Lithiumbismutate(V):

LiBiO_3 und Li_3BiO_4 sind durch ihr Verhalten gegen H_2O bzw. CH_3OH als individuelle chemische Verbindungen ausgewiesen, die obere Grenzverbindung Li_7BiO_6 durch ihre alle übrigen Verbindungen erheblich übertreffende thermische Stabilität, in Analogie zum thermischen Verhalten von Li_2PbO_6 . Die Versuche über das thermische Verhalten wurden im N_2 -Strom unter völlig vergleichbaren Bedingungen vorgenommen und durch Bestimmung des aktiven Sauerstoffs quantitativ ausgewertet.

Die Verbindung Li_5BiO_5 läßt sich auf Grund der bisherigen Versuche nicht eindeutig differenzieren. Hier entscheidet jedoch die

⁵⁴⁾ R. Scholder u. M. Mannsmann, unveröffentl.

⁵⁵⁾ R. Scholder u. L. Brauer, unveröffentl.

⁵⁶⁾ R. Scholder u. H. Stobbe, Z. anorg. allg. Chem. 247, 392 [1941].

⁵⁷⁾ R. Scholder u. K. Stautz, unveröffentl.

⁵⁸⁾ R. Scholder, D. Fischer u. H. Waterstradt, Z. anorg. allg. Chem. 277, 234 [1954].

⁵⁹⁾ R. Scholder u. B. Zorn, unveröffentl.; B. Zorn, Dissert., Karlsruhe 1953.

⁶⁰⁾ R. Scholder u. H. Löw, unveröffentl.

⁶¹⁾ R. Scholder u. E. Davids, unveröffentl.

⁶²⁾ R. Scholder u. W. Klemm, diese Ztschr. 66, 46 [1954].

Eigenschaften der Verbindungen	LiBiO ₄	Li ₃ BiO ₄	Li ₅ BiO ₆	Li ₇ BiO ₆
Farbe	braungelb (H ₂ O-haltig)	gelb	schwach gelblich	farblos
Verhalten gegen H ₂ O	beständig	Hydrolyse zu LiBiO ₃ ·aq		
Verhalten gegen CH ₃ OH	beständig	beständig	Solvolyse	
Thermisches Verhalten: O akt./Bi (N ₂ ; 3 h)				
550 °C	—	0,95	0,97	—
600 °C	—	0,37	0,77	0,99
650 °C	—	0,19	0,47	0,98
750 °C	—	—	—	0,90

Tabelle 7. Lithiumbismutate (V)

Röntgenanalyse, die ein charakteristisches, von Li₃BiO₄ und Li₇BiO₆ verschiedenes Diagramm liefert. Im System BaO/Bi₂O₃ ist bemerkenswert, daß Umsetzungen mit 3–4 Mol BaO/Bi₂O₃ im O₂-Strom schwarze Reaktionsprodukte liefern, in denen nur etwa 75–85 % des eingesetzten Bi in 5-wertiger Form vorliegen. Das zum Unterschied von Ba₇(BiO₆)₂ gegen H₂O (20 °C) beständige Ba₅(BiO₆)₂ und das Hexaoxo-Salz Ba₇(BiO₆)₂ zeigen einen nicht zu übersehenden Farbunterschied; das Orthosalz ist braun, die Hexaoxo-Verbindung zitronengelb. In der letzten Spalte von Tabelle 6 ist die Verbindung Ba₆Nb₂O₁₁ aufgeführt, die offenbar in diesem System die Grenzverbindung mit maximaler Sauerstoff-Zahl darstellt.

Oxosalze von Elementen in der Wertigkeitsstufe (VI) und (VII)

Von allen Elementen der 6. Gruppe sind seit je Sauerstoff-Salze vom Typus des Na₂SO₄ oder BaWO₄ bekannt, die in Tabelle 8 als Tetraoxo-Salze bezeichnet sind. Denselben Verbindungstyp mit der Wertigkeitsstufe VI liefern auch eine Anzahl von Elementen der 7. und 8. Gruppe.

Die Orthosalze 6-wertiger Elemente entsprechen der allgemeinen Formel Me^I₆XO₆ bzw. Me^{II}₃XO₆. Salze dieses Typs waren bis vor kurzem nur vom 6-wertigen Tellur bekannt.

Wie Tabelle 8 zeigt, konnten auf thermischem Wege nicht nur die Orthotellurate des Sr und Ba zusätzlich erhalten werden, sondern auch Orthomolybdate^{75a}), -wolframate^{75a}) und -urاناتe(VI). Die Röntgenogramme der Verbindungen vom Typus Ba₃XO₆ (X = Te, Mo, W, U) sind sehr ähnlich. Das kubische Ba₃UO₆ — über Erdalkaliurاناتe(VI) dieses Typs wurde erstmalig von Rüdorff und Pfitzner⁷⁾ berichtet — konnte von diesen Autoren dem (NH₄)₃FeF₆-Typ zugeordnet werden.

Neu gefunden und hinsichtlich der chemischen Individualität sichergestellt wurde der Zwischentypus des Pentaoxo-Salzes Me^I₄XO₅ bzw. Me^{II}₂XO₅, und zwar bei Te, Mo, W und U. Die Erdalkali-Verbindungen des Typus Ba₂XO₅ sind wahrscheinlich isotyp mit Ti₂AlF₅.

Während von den Elementen (VI) mit größerem Ionenradius sowohl Pentaoxo- wie Hexaoxo-Salze der Alkalien und Erdalkalien existieren, ist die Frage der Bildung basenreicherer Verbindungen bei den Sulfaten und Selenaten noch nicht geklärt (vgl. ³⁾)).

Die Bildung von Oxosalzen 7-wertiger Elemente läßt sich zunächst nur an Perjodaten und Perrhenaten überprüfen; die Perchlorate und Permanganate scheiden wegen

	I Tetraoxo-Salze		II Pentaoxo-Salze		III Orthosalze	
Sauerstoff-Zahl	4		5		6	
Allg. Formel	Li ₂ XO ₄ Na ₂ XO ₄	SrXO ₄ BaXO ₄	Li ₄ XO ₅ Na ₄ XO ₅	Sr ₂ XO ₅ Ba ₂ XO ₅	Li ₆ XO ₆ Na ₆ XO ₆	Sr ₃ XO ₆ Ba ₃ XO ₆
S	+	+	—	—	—	—
	+	+	—	neg.	—	neg.
Se	+	+	—	—	—	—
	+	+	—	—	—	—
Te	—	+	—	neg.	—	Sr ₃ TeO ₆ ¹⁶⁾
	+	+	Na ₄ TeO ₅ ⁶³⁾	Ba ₂ TeO ₅ ¹⁶⁾	Na ₆ TeO ₆ ^{*3, 64)}	Ba ₃ TeO ₆ ¹⁶⁾
Cr	+	+	neg.	neg.	neg.	neg.
	+	+	neg.	neg.	neg.	neg.
Mn	—	—	—	—	—	—
	Na ₂ MnO ₄ ⁶⁵⁾	BaMnO ₄ ⁶⁶⁾	—	—	—	—
Fe	—	SrFeO ₄ ²⁴⁾	—	—	—	—
	K ₂ FeO ₄ ^{*24, 67)}	BaFeO ₄ ²⁴⁾	—	—	—	—
Mo	+	+	Li ₄ MoO ₅ ⁶⁸⁾	neg.	neg.	Sr ₃ MoO ₆ ⁵⁾
	+	+	Na ₄ MoO ₅ ⁶⁷⁾	Ba ₂ MoO ₅ ⁵⁾	—	Ba ₃ MoO ₆ ⁵⁾
W	+	+	Li ₄ WO ₅ ⁶⁸⁾	neg.	Li ₆ WO ₆ ⁶⁸⁾	Sr ₃ WO ₆ ⁵⁾
	+	+	Na ₄ WO ₅ ⁶⁷⁾	Ba ₂ WO ₅ ⁵⁾	—	Ba ₃ WO ₆ ⁵⁾
U	+	+	Li ₄ UO ₅ ⁶⁸⁾	neg.	—	Sr ₃ UO ₆ ^{*5, 7)}
	+	+	Na ₄ UO ₅ ⁶⁸⁾	neg.	—	Ba ₃ UO ₆ ^{*5, 7)}
	Tetraoxo-Salze (XO ₄ ²⁻)		Pentaoxo-Salze (XO ₅ ³⁻)		Hexaoxo-Salze (XO ₆ ⁴⁻)	
J(VII)	+	—	—	—	+	+
	+	—	—	—	Na ₆ JO ₆ ^{*69)}	+
Re(VII)	LiReO ₄ ^{*70)}	Sr(ReO ₄) ₂ ^{*72)}	neg.	Sr ₂ (ReO ₅) ₂ ²⁹⁾	Li ₆ ReO ₆ ²⁹⁾	Sr ₃ (ReO ₆) ₂ ²⁹⁾
	NaReO ₄ ^{*71)}	Ba(ReO ₄) ₂ ^{*71)}	neg.	Ba ₂ (ReO ₅) ₂ ^{*73, 74)}	Na ₆ ReO ₆ ²⁹⁾	Ba ₃ (ReO ₆) ₂ ²⁹⁾
Os(VII)	—	—	—	—	Li ₆ OsO ₆ ⁷⁵⁾	—
	—	—	—	—	Na ₆ OsO ₆ ⁷⁵⁾	—

Tabelle 8. Oxosalze von Elementen in den Wertigkeitsstufen (VI) und (VII)

⁶³⁾ R. Scholder u. V. Schneider, unveröffentl.

⁶⁴⁾ J. Meyer u. M. Holowaty, Chem. Ber. 81, 119 [1948].

⁶⁵⁾ Reindarstellung: R. Scholder u. D. Fischer, Diplomarbeit, Karlsruhe 1951.

⁶⁶⁾ Reindarstellung: R. Scholder u. B. Zorn; B. Zorn, Diplomarbeit, Karlsruhe 1951.

⁶⁷⁾ Reindarstellung: B. Helferich u. K. Lang, Z. anorg. allg. Chem. 263, 169 [1950].

⁶⁸⁾ R. Scholder u. L. H. Brixner, unveröffentl.

⁶⁹⁾ E. Zintl u. W. Morawietz, Z. anorg. allg. Chem. 245, 20 [1940].

⁷⁰⁾ W. T. Smith u. S. H. Long, J. Amer. chem. Soc. 70, 354 [1948].

⁷¹⁾ J. u. W. Noddack, Z. anorg. allg. Chem. 181, 1 [1929].

⁷²⁾ E. Wilke-Dörfert u. Th. Gunzert, ebenda 215, 369 [1933].

⁷³⁾ J. u. W. Noddack, ebenda 215, 129 [1933].

⁷⁴⁾ B. Scharnow, ebenda 215, 147 [1933].

⁷⁵⁾ R. Scholder u. G. Schatz, unveröffentl.

^{75a)} Wie erst bei der Zusammenstellung dieser Arbeit festgestellt wurde, haben schon H. P. Rooksby u. E. G. Steward Erdalkaliwolframate und -molybdate(VI) vom Typus R₃WO₆ beschrieben; Chem. Abstr. 1946, 4580.

ihrer geringen thermischen Beständigkeit aus. Vom 7-wertigen Jod sind einerseits Tetraoxo-perjodate, z. B. NaJO_4 , andererseits Hexaoxo-perjodate vom Typus $\text{Me}_5^{\text{I}}\text{JO}_6$ bzw. $\text{Me}_5^{\text{II}}(\text{JO}_6)_2$ schon lange bekannt. Letztere werden heute allgemein als Orthoperjodate bezeichnet. Daß Orthosalze 7-wertiger Elemente im Sinne der hier gegebenen Definition (Typus Na_7XO_7) darstellbar sind, ist nach dem Stand unserer bisherigen Untersuchungen wenig wahrscheinlich.

Außer den bekannten Perrhenaten mit dem Anion ReO_4^- wurde von W. Noddack⁷³⁾ und B. Scharnow⁷⁴⁾ auch das Pentaexo-perrhenat $\text{Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$ beschrieben, dem wir das entsprechende Sr-Salz an die Seite stellen konnten²⁹⁾. Weitere Untersuchungen führten zur Darstellung von Hexaoxoperrhenaten des Li, Na, Sr, Ba.

Bariumperrhenate:

Die Differenzierung der drei Bariumperrhenate gelingt, wie Tabelle 9 zeigt, rein chemisch. $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ ist aus wäßriger Lösung erhältlich, schmilzt bei 799 °C und verdampft kongruent. Der verschiedene Ablauf der Umsetzung von $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ mit BaCO_3 -Überschuß zu $\text{Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$ bzw. $\text{Ba}_5(\text{ReO}_6)_2$ erweist deren chemische Individualität ebenso eindeutig wie die bemerkenswerte, außerordentlich verschiedene kongruente Löslichkeit der drei Bariumperrhenate in CH_3OH .

In Tabelle 8 sind am Ende die Hexaoxo-osmate(VII) Li_5OsO_6 und Na_5OsO_6 ⁷⁵⁾ aufgeführt; man erhält sie durch Umsetzung von Alkalioxyd mit metallischem Os im O_2 -Strom bei 550 °C. Übrigens sind dies die ersten Verbindungen des Osmiums, in denen dieses Element die Wertigkeitsstufe(VII) aufweist. Wie zu erwarten, stimmen die Röntgenogramme der Alkalihexaoxo-perrhenate und -osmate(VII) völlig überein.

Oxosalze von Elementen in der Wertigkeitsstufe (III) bis (I)

Die Fähigkeit der Oxyde X_2O_3 , wobei X ein Element der 3. Haupt- oder Nebengruppe, der 5. Hauptgruppe oder der Reihe der Übergangselemente Ti(III) bis Cu(III) sein kann, mit stark basischen Oxyden unter Bildung eines Metasalzes $\text{Me}^{\text{I}}\text{XO}_2$ bzw. $\text{Me}^{\text{II}}(\text{XO}_2)_2$ in Reaktion zu treten, wurde zum Teil schon sehr frühzeitig festgestellt. Neben längst bekannten Verbindungen wie NaBO_2 , NaAlO_2 , NaNO_2 , NaAsO_2 , NaSbO_2 , NaFeO_2 , gehören hierher erst in neuerer Zeit beschriebene Metaverbindungen mit Alkalioxyd, BaO und SrO als basischer Komponente von den Elementen(III) Ga⁷⁶⁾, In^{76, 77)}, Bi²⁸⁾, V⁷⁸⁾, Cr^{11, 79)}, Co^{80, 81)}, Ni⁸²⁾, Cu⁸³⁾. Es ist der Erwähnung wert, daß zwar LiMnO_2 ⁸⁴⁾ und NaMnO_2 ⁸⁵⁾ erhältlich sind, während nach eigenen Versuchen bei der Umsetzung von BaO mit Mn_2O_3 stets Disproportionierung unter Bildung von Manganat(IV) und Manganat(II) eintritt¹¹⁾. Die von Zintl und Morawietz⁵²⁾ aus La_2O_3 und Na_2O dargestellte Metaverbindung NaLaO_2 kann nach unseren Untersuchungen⁸⁶⁾ einfacher aus La_2O_3 und Na_2CO_3 erhalten werden; es kann wohl auf eine analoge Reaktion aller seltenen Erdmetalle(III) geschlossen werden. Platinmetalle(III) wurden bisher in dieser Richtung nicht untersucht; die Bildung von Auraten(III) auf thermischem Weg soll noch überprüft werden.

Über Orthosalze vom Typus $\text{Me}_3^{\text{I}}\text{XO}_3$ bzw. $\text{Me}_3^{\text{II}}(\text{XO}_3)_2$ kann aus Mangel an experimentellen Untersuchungen nur wenig berichtet werden. $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$ ist seit langem bekannt⁸⁷⁾; von Zintl und Morawietz³⁾ wurden Na_3BO_3

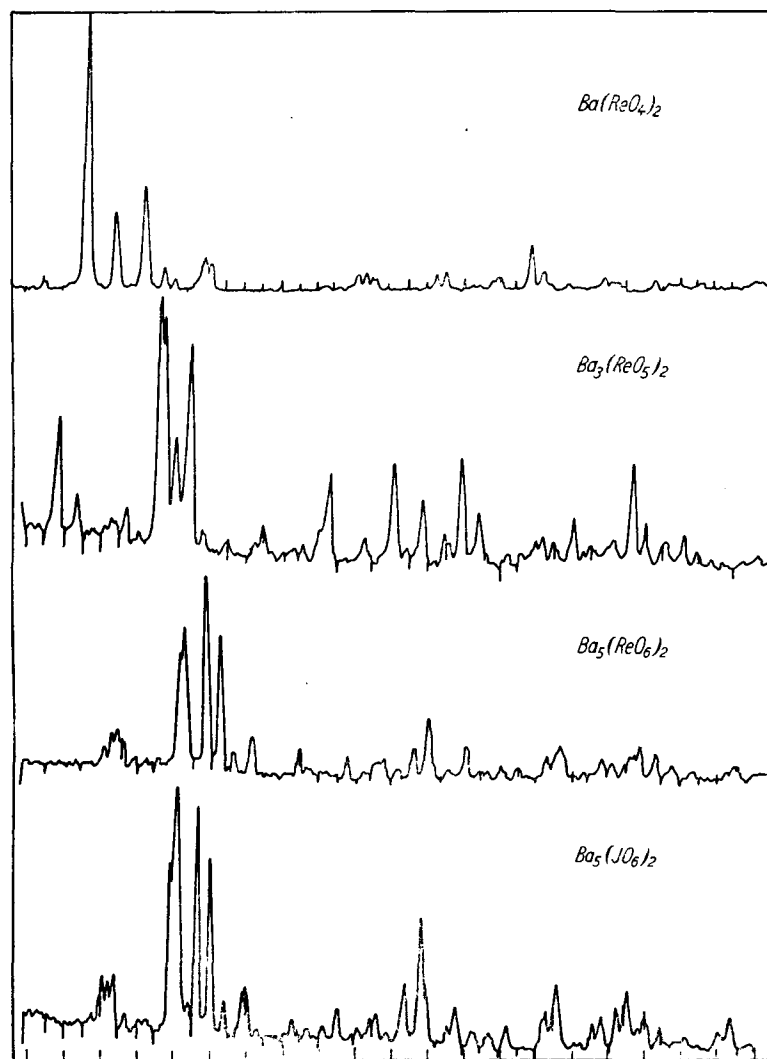


Abb. 2. Röntgendiagramme von $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$, $\text{Ba}_5(\text{ReO}_6)_2$, $\text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$ (Zählrotrgoniometer, Cu K_α -Strahlung)

Formel	$\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$	$\text{Ba}_3(\text{ReO}_5)_2$	$\text{Ba}_5(\text{ReO}_6)_2$
Farbe	farblos	citronengelb	gelborange
Schmelzpunkt	799 °C	über 1200 °C	über 1200 °C
flüchtig in O_2	bei 1000 ° stark	nicht	nicht
CH_3OH -Löslichkeit (g/100 ml; 20 °C)	0,37 g	0,03 g	5,3 g
Umsetzung von $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ mit BaCO_3 (vgl. S. 586)		720 ° (2 h)	850 ° (20 h)
Röntgenogramm		s. Abb. 2	

Tabelle 9. Bariumperrhenate

- ⁷⁶⁾ R. Hoppe, diese Ztschr. 69, 399 [1957] u. private Mitteil.
⁷⁷⁾ F. Ensslin u. S. Valentiner, Z. Naturforsch. 2b, 5 [1947].
⁷⁸⁾ W. Rüdorff u. B. Reuter, Z. anorg. allg. Chem. 253, 177 [1947].
⁷⁹⁾ W. Rüdorff u. H. Becker, Z. Naturforsch. 9b, 613, 614 [1954]; (LiCrO₂, NaCrO₂).
⁸⁰⁾ B. Ellestad u. R. Babbit, Chem. Zbl. 1952, II, 990; (LiCoO₂).
⁸¹⁾ R. Scholder u. U. Voelskow unveröffentl.; U. Voelskow, Dissert., Karlsruhe 1950; (NaCoO₂).
⁸²⁾ L. D. Dyer, B. S. Bone u. G. P. Smith, J. Amer. chem. Soc. 76, 1499 [1954]; (LiNiO₂, NaNiO₂).
⁸³⁾ K. Wahl u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 270, 69 [1952]; (KCuO₂).
⁸⁴⁾ W. D. Johnston u. R. R. Heikes, J. Amer. chem. Soc. 78, 3255 [1956].
⁸⁵⁾ R. Scholder u. H. Kyri, Z. anorg. allg. Chem. 270, 56 [1952].
⁸⁶⁾ R. Scholder u. G. Spielberger, unveröffentl.
⁸⁷⁾ W. Guertler, Z. anorg. allg. Chem. 40, 337 [1904].

und Na_3NO_3 beschrieben. Im System $\text{BaO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ erhielten wir außer dem rotbraunen $\text{Ba}(\text{BiO}_2)_2$ ziegelrotes $\text{Ba}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ und hellgelbes $\text{Ba}_4\text{Bi}_2\text{O}_7$, dagegen nicht das zu erwartende Orthosalz $\text{Ba}_3(\text{BiO}_3)_2$. Wir konnten jedoch braune Erdalkaliorthochromate(III) $\text{Ba}_3(\text{CrO}_3)_2$ bzw. $\text{Sr}_3(\text{CrO}_3)_2$ und -ferrate (III) darstellen. Mit $\text{Fe}(\text{III})^{11}$, $\text{Co}(\text{III})^{49}$, $\text{Ni}(\text{III})^{50}$ wurden außerdem Verbindungen eines nach seiner Sauerstoff-Zahl zwischen dem Meta- und dem Orthosalz liegenden Verbindungstyps Ba_2 bzw. $\text{Sr}_2\text{X}_2\text{O}_5$ erhalten.

Da schon die Zahl der Orthosalze von Elementen (III) jedenfalls bisher unvergleichlich geringer ist als bei den Elementen(IV), ist verständlich, daß nur zwei Tetraoxosalze genannt werden können. Zintl und Morawietz³ schließen aus röntgenographischen Untersuchungen auf die Existenz des Tetraoxo-aluminats Na_5AlO_4 . Nach unseren Feststellungen sind die Orthochromate(III) obere Grenzverbindungen; umso überraschender ist der Befund bei $\text{Fe}(\text{III})^{11}$. Neben dem praktisch methanol-beständigen dunkelbraunen $\text{Ba}_3(\text{FeO}_3)_2$ erhält man das in CH_3OH mit brauner Farbe in einer Zeitreaktion vollkommen lösliche Tetraoxo-Salz $\text{Ba}_5(\text{FeO}_4)_2$ (heller braun als $\text{Ba}_3(\text{FeO}_3)_2$ und gegen Äthanol von 70 °C beständig). Steigert man die basische Komponente weiter, so findet man schließlich als Verbindung maximaler Sauerstoff-Zahl $9\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $[\text{Ba}_9(\text{FeO}_6)_2]$, deren chemische Individualität sich einerseits aus Extraktionsversuchen mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, andererseits röntgenographisch ergibt, so wie umgekehrt Reaktionsprodukte mit 6 bis 8 Mol $\text{BaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ im Röntgendiagramm die Linien von $\text{Ba}_5(\text{FeO}_4)_2$ und $\text{Ba}_9(\text{FeO}_6)_2$ nebeneinander aufweisen.

Oxosalze 2-wertiger Metalle

Tabelle 10 bringt die bisher bekannten, von 2-wertigen Metallen sich ableitenden Oxosalze. Der hier geltende Typus des Orthosalzes Me_2XO_2 bzw. $\text{Me}^{\text{II}}\text{XO}_2$ ist bei allen diesen Elementen zuverlässig belegt. Von einigen sind auch Trioxo- bzw. Tetraoxo-Salze dargestellt, z. B. das leuchtend blaue Li_2CoO_4 — analog der Zink-Verbindung Na_6ZnO_4 , die von G. Woltersdorf röntgenographisch identifiziert wurde. Bemerkenswert ist das Ergebnis der Untersuchung des Systems Erdalkalioxyd/CdO. Das leuchtend gelbe Orthosalz BaCdO_2 konnten wir eindeutig als individuelle Verbindung sicherstellen; dagegen ergab sich im System SrO/CdO eine lückenlose Mischkristallreihe, die der Regel von Vegard folgt. Bei der Umsetzung von Li_2O , SrO , BaO mit FeO bei Temperaturen von mindestens 600 °C beobachteten wir stets Disproportionierung von

$\text{Fe}(\text{II})$ in Ferrat (III) und metallisches Eisen⁹¹). Im übrigen werden ähnlich wie bei den 3-wertigen Metallen auch bei den 2-wertigen erst weitere Untersuchungen ein vollständigeres Bild liefern.

Oxosalze 1-wertiger Metalle

Als zur Oxosalzbildung befähigte Oxyde kommen hier eigentlich nur Cu_2O und Ag_2O in Frage. Im System Me_2O bzw. $\text{MeO}/\text{Cu}_2\text{O}$ existieren nach unseren Untersuchungen die Orthosalze LiCuO^{95} (olivgrün, stabil gegen CH_3OH), NaCuO^{95} (olivgrün), $\text{Ba}(\text{CuO})_2^{94}$ (hellgrau, stabil gegen CH_3OH) und $\text{Sr}(\text{CuO})_2^{94}$ (ebenfalls hellgrau). Vom Ag_2O stellten schon Zintl und Morawietz³ hellgrünes, bis 540 °C in O_2 beständiges Natriumargentat Na_3AgO_2 her, das durch Untersuchungen von Klemenc¹⁴ bestätigt wurde, der außerdem noch ein weiteres Na-Argentat $\text{Na}_4\text{Ag}_2\text{O}_3$ erhalten konnte. Beide Argentate liegen in ihrer Sauerstoff-Zahl schon über der des Orthosalzes 1-wertiger Metalle. Der $\text{Cu}(\text{I})$ -Verbindung entsprechendes Lithium-orthosilberat(1)⁹⁵ erhielten wir bei der Umsetzung von 1 Mol Li_2O mit 1 Mol Ag_2O bei 300 °C in O_2 . LiAgO ist kupferrot, wandelt sich aber bei 400 °C in O_2 in eine gelbgrüne Form mit anderem Röntgenogramm um; eine genauere Untersuchung steht noch aus.

Hydroxo-methoxo-Salze

Die hier wohl zum erstenmal beschriebene, als Hydroxo-methoxosalze bezeichnete, den Halogenosalzen sehr nahe-stehende Verbindungsgruppe läßt zunächst keinen unmittelbaren Zusammenhang mit den Oxosalzen erkennen. Wie auf S. 586 ausgeführt wurde, ist die Einwirkung von Methanol auf thermische Reaktionsprodukte von sauren Oxyden mit Erdalkalioxyden ein wichtiges Kriterium für die Zahl der pro Mol Säure gebundenen Mole Erdalkalioxyd. Erstmals beim System $\text{BaO}/\text{ZnO}^{10}$ machten wir nun die überraschende Beobachtung, daß mit CH_3OH nicht nur BaO , sondern auch ZnO in großer Menge schon bei Zimmertemperatur mit in Lösung ging. Späterhin ergab sich auch bei Oxosalzen anderer Metalle, insbes. bei solchen mit höherer Sauerstoff-Zahl (vgl. $\text{Fe}(\text{III})$, S. 592) dieselbe Beobachtung, so z. B. bei Oxosalzen von 2-wertigen Schwermetallen, von $\text{Mn}(\text{III})$ und $\text{Fe}(\text{III})$ sowie in sehr viel geringerem Maße von $\text{Ce}(\text{IV})$, $\text{Mo}(\text{VI})$, $\text{W}(\text{VI})$, $\text{U}(\text{VI})$ und anderen. Nur in einigen wenigen Fällen haben wir bisher untersucht, ob es sich dabei nur um einen etwas überraschenden einfachen Lösungseffekt handelt, oder ob mit CH_3OH eine tiefgreifende Reaktion eintritt. Dies ist

Element (II)	Be	Zn	Cd	Sn	Pb	Mn	Co	Ni	Cu
Ortho-Salze	— $\text{Na}_2\text{BeO}_2^{*3)}$ $\text{SrBeO}_2^{88)}$ $\text{BaBeO}_2^{88)}$	— $\text{Na}_2\text{ZnO}_2^{*?89)}$ $\text{SrZnO}_2^{10)}$ $\text{BaZnO}_2^{10)}$	— — neg. $\text{BaCdO}_2^{10)}$	— — — $\text{BaSnO}_2^{*90)}$	— — $\text{SrPbO}_2^{12)}$ $\text{BaPbO}_2^{12)}$	— — neg. $\text{BaMnO}_2^{27)}$	neg. $\text{Na}_2\text{CoO}_2^{*?89)}$ neg. $\text{BaCoO}_2^{91)}$	neg. $\text{Na}_2\text{NiO}_2^{*89)}$ neg. $\text{BaNiO}_2^{*92,93)}$	$\text{Li}_2\text{CuO}_2^{95)}$ $\text{Na}_2\text{CuO}_2^{*?89)}$ $\text{SrCuO}_2^{94)}$ $\text{BaCuO}_2^{94)}$
Trioxo-Salze	— $\text{Na}_4\text{BeO}_3^{*3)}$ —	— — neg. $\text{Ba}_2\text{ZnO}_3^{10)}$	— — neg. neg.	— — — —	— — neg. neg.	— — neg. $\text{Ba}_2\text{MnO}_3^{27)}$	neg. $\text{Na}_4\text{CoO}_3^{*89)}$ neg. neg.	neg. — neg. neg.	neg. $\text{Na}_4\text{CuO}_3^{*89)}$? ? ?
Tetra-oxo-Salze	— — —	— $\text{Na}_6\text{ZnO}_4^{*89)}$ neg. neg.	— — neg. neg.	— — — —	— — neg. $\text{Ba}_3\text{PbO}_4^{12)}$	— — neg. neg.	$\text{Li}_6\text{CoO}_4^{91)}$ — neg. $\text{Ba}_3\text{CoO}_4^{91)}$	neg. — neg. $\text{Ba}_3\text{NiO}_4^{*93)}$	neg. — ? ?

Tabelle 10. Oxosalze (vgl. dazu S. 593) von Elementen in der Wertigkeitsstufe (II)

⁸⁸⁾ R. Scholder u. H. Hund, unveröffentl.; H. Hund, Dissert., Karlsruhe 1956.

⁸⁹⁾ G. Woltersdorf, Z. anorg. allg. Chem. 252, 126 [1943].

⁹⁰⁾ S. Tamaru u. H. Sakurai, ebenda 195, 33 [1931].

⁹¹⁾ R. Scholder u. H. Bauer, unveröffentl.; H. Bauer, Dissert., Karlsruhe 1956.

⁹²⁾ M. G. Harwood, N. Herzfeld u. S. L. Martin, Trans. Faraday Soc. 46, 650 [1950].

⁹³⁾ J. J. Lander, J. Amer. chem. Soc. 73, 2450 [1951].

⁹⁴⁾ R. Scholder u. K. Kuhn, unveröffentl.; K. Kuhn, Dissert., Karlsruhe 1956.

⁹⁵⁾ R. Scholder u. A. Miehle, unveröffentl.

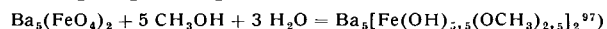
tatsächlich bei gewissen Oxosalzen der Fall; Methanol kann mit O^{2-} -Ion eines Oxosalzes reagieren nach



Als Reaktionsprodukt von $BaZnO_2$ mit CH_3OH läßt sich kristallines Bariumdihydroxo-dimethoxozinkat isolieren: $BaZnO_2 + 2 CH_3OH = Ba[Zn(OH)_2(OCH_3)_2]^{96)}$

Es tritt also im Endeffekt nicht die solvolytische Spaltung des Oxosalzes durch Methanol ein, die in dem vorliegenden Fall wohl zur Abscheidung von ZnO führen müßte, sondern das Methanol wird unter Bildung einer definierten Komplexverbindung aufgenommen.

Analog verläuft die Reaktion von $Ba_5(FeO_4)_2$ mit H_2O in sehr geringer Menge enthaltendem Methanol:



Das fast farblose Hydroxo-methoxoferrat(III) erhält man besser und reiner durch Einwirkung von Bariummethylat-Lösung auf $Fe(OCH_3)_3$. $Ba_5[Fe(OH)_{5,5}(OCH_3)_{2,5}]_2$ geht in einer mehr H_2O enthaltenden Lösung von BaO in CH_3OH in das entsprechende, bisher unbekannte, farblose Hydroxo-Salz $Ba_5[Fe(OH)_8]_2$ über. Leuchtend gelbes $BaCdO_2$ ist gegen flüssiges CH_3OH indifferent, reagiert aber mit Methanol-Dampf von Zimmertemperatur zu farblosem $Ba[Cd(OH)_2(OCH_3)_2]^{96)}$. Die Einwirkung von CH_3OH_{fl} auf $BaPbO_2$ oder $SrPbO_2$ verläuft sehr stark exotherm unter Bildung eines voluminösen, kristallinen Reaktionsprodukts komplizierterer Zusammensetzung¹²⁾. Die in Tabelle 11 verzeichneten Pb-Verbindungen erhält man durch Umsetzung mit gasförmigem CH_3OH . In dieser Tabelle sind die bisher durch Gesamtanalyse, Röntgenogramm, Verhalten gegen Lösungsmittel und Untersuchung des thermischen Verhaltens im Vergleich mit möglichen „Gemisch-Komponenten“ eindeutig charakterisierten Hydroxo-methoxo-Salze zusammengestellt.

$Ba[Me(OH)_2(OCH_3)_2]$	$Me = Zn^{96)}, Cd^{96)}, Pb^{12)}$
$Ba[Zn(OH)_{1,5}(OCH_3)_{2,5}]^{96)}$	
$Sr[Pb(OH)_{1,5}(OCH_3)_{2,5}]^{12)}$	
$Ba_2[Zn(OH)_3(OCH_3)_3]^{96)}$	(aus $Ba_2ZnO_3 + CH_3OH$ gasf.)
$Ba_5[Fe(OH)_{5,5}(OCH_3)_{2,5}]^{97)}$	

Tabelle 11. Hydroxo-methoxo-Salze von Zn, Cd, Pb(II), Fe(III)

Abschließende Betrachtung

Die hier gegebene Übersicht zeigt, daß von einer sehr großen Zahl von Elementen — oft auch noch in verschiedenen Wertigkeitsstufen — Oxosalze erhalten werden können. In einem Base/Säure-System gelingt die Darstellung von Orthosalzen und Salzen höherer Sauerstoff-Zahl, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nur auf thermischem Wege. Dies gilt ohne Ausnahme für die Oxosalze von Elementen in der Wertigkeitsstufe (I) und (II). Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß der Typus des Orthosalzes im Sinne der zu Anfang gegebenen Definition bei einer überraschend großen Zahl von Elementen realisiert werden kann, und zwar in den Wertigkeitsstufen (I) bis (VI). Die

Reihe der Orthosalze R_xMO_x läuft von RMO bis R_6MO_6 lückenlos durch und ist für jede Wertigkeitsstufe nach Maßgabe der überhaupt in Frage kommenden Elemente durch zahlreiche Verbindungen belegt. Nur bei Elementen der Wertigkeitsstufe (VII) sprechen alle bisherigen Versuche gegen die Existenz eines Orthosalzes R_7MO_7 . Die basenreichsten Verbindungen von Elementen (VII) sind Hexaoxo-Salze vom Typus R_5MO_6 ($M = J, Re, Os$). Dieser experimentelle Befund leitet unmittelbar zur Frage nach

⁹⁶⁾ R. Scholder u. O. Malitschek, unveröffentl.; O. Malitschek, Dissert., Karlsruhe 1957.

⁹⁷⁾ R. Scholder u. M. Kreutz, unveröffentl.; M. Kreutz, Dissert., Karlsruhe 1957.

der maximalen Sauerstoff-Koordination über. Es spricht alles dafür, daß die Sauerstoff-Zahl 6 bei den Oxosalzen nicht überschritten wird. Sie wird andererseits nach den bisherigen Untersuchungen von insgesamt elf Elementen der Wertigkeitsstufen (IV) bis (VII) erreicht; dazu kommt noch als einzige Hexaoxo-Verbindung eines 3-wertigen Elements das Bariumferrat(III), $Ba_9(FeO_6)_2$. In dieser Arbeit wurde die Bezeichnung Koordinationszahl mit Absicht tunlichst vermieden und die aus der analytischen Zusammensetzung abzuleitende Sauerstoff-Zahl als ordnendes Prinzip innerhalb der Oxosalze von Elementen gleicher Wertigkeitsstufe gewählt. Diese Sauerstoff-Zahl erhebt demnach keinerlei Anspruch darauf, irgendeine Aussage über die strukturelle Zuordnung der Sauerstoff-Ionen im Gitter des Oxosalzes zu machen. Diese Einschränkung ist notwendig, weil bis heute trotz zahlreicher Einzeluntersuchungen eine systematische und umfassende Bearbeitung der Oxosalze nach der strukturellen Seite fehlt. Immerhin war es uns möglich, eine Reihe neu dargestellter Verbindungen bekannten Gittertypen zuzuordnen, wie nachfolgend an einigen Einzelbeispielen gezeigt wird:

Formeltyp	Verbindung	Gittertyp
RMX_3	$SrMoO_3^{95)}$	$CaTiO_3$
R_2MX_3	$Na_2PbO_3^{98)}$	$NaCl$
RMX_4	$SrFeO_4^{24)}$	$BaSO_4$
R_2MX_4	$Ba_2ZrO_4^{4)}$	K_2NiF_4
R_2MX_5	$Ba_2WO_5^{5)}$	Tl_2AlF_5
R_3MX_6	$Ba_3TeO_6^{16)}$	$(NH_4)_3FeF_6$

Es wurde andererseits eine ganze Reihe von Verbindungen erhalten, deren strukturelle Zuordnung nicht möglich ist, weil bei diesen neue Formeltypen vorliegen. In der nachfolgenden Zusammenstellung ist für jeden solchen Typus ein Beispiel aufgeführt:

Formeltyp	RMO	$R_5(MO_4)_2$	R_6MO_6	R_5MO_5
Verbindung	$LiCuO$	$Ba_5(FeO_4)_2$	Li_6PbO_6	Na_5VO_5
Formeltyp	$R_3(MO_6)_2$	R_7MO_6	$R_7(MO_6)_2$	R_4MO_5
Verbindung	$Ba_3(BiO_5)_2$	Li_7BiO_6	$Ba_7(BiO_6)_2$	Li_4MoO_5

Jeder Versuch, eine formale Ordnung in die weite Verbindungsklasse der Oxosalze zu bringen, hat naturgemäß einen im Hinblick auf die „inneren Verhältnisse“ der einzelnen Verbindungen kaum mehr erlaubten Zwang zur Folge. So wurden hier ohne Ausnahme alle Verbindungen als Oxo-„salze“ bezeichnet; sie müßten also strukturell aus eindeutig abgegrenzten komplexen Anionen mit O als Liganden und den jeweiligen Kationen aufgebaut sein. Tatsächlich entspricht dieses Bauprinzip nur einem möglichen Grenzzustand, der allerdings sicher bei einer erheblichen Zahl von Oxosalzen vorliegt und bei stark polarisierend wirkenden Zentralionen am vollkommensten erreicht werden dürfte. Andererseits gibt es „Oxosalze“, bei denen die Strukturuntersuchung völlig andersartige Koordinationsverhältnisse nachweist als sie die übliche komplexchemische Schreibweise R_xMO_y nahelegt, so z. B. bei den zahlreichen Verbindungen mit Perowskit- oder Spinell-Gitter. Ein Grenzfall liegt bei den Verbindungstypen R_2MO_3 bzw. RMO_2 (z. B. Li_2TiO_3 bzw. $LiFeO_2$) vor, die ein Steinsalzgitter besitzen. Hier sind R und M bezüglich der Sauerstoff-Zuordnung völlig gleichgestellt. Von einem „Salz“ kann bei diesen Verbindungen keinesfalls mehr gesprochen werden; die vielfach gewählte Bezeichnung „Doppeloxyd“ ist voll gerechtfertigt. Man wird füglich auch den Verbindungen RMO (z. B. $NaCuO$) oder RMO_2 (z. B. $BaZnO_2$) kaum den Charakter eines Salzes zusprechen können.

⁹⁸⁾ Tieftemperaturform, R. Scholder u. H. Kindler, unveröffentl.; H. Kindler, Dissert., Karlsruhe 1952.

