

unveränderten Aldehyds mit rötlicherer Farbe in das Filtrat ging. Wir eluierten mit Sprit, führten dann das Oxim in Benzol über, das nach dem Waschen und Trocknen verdampft wurde. Der wohlkristallisierte Rest wurde mit Benzol aufgenommen, die Lösung durch ein Hartfilter gegossen und wiederum eingedampft. Lösen in 40 ccm Methanol, Zusatz von Wasser, wie oben angegeben. Beim Stehenlassen im Eisschrank kristallisierte das Oxim (Abbild. 2); Ausb. 15 mg, Schmp. 188° (korr.).

Opt. Schwerpunkte: In Schwefelkohlenstoff 505, 473 $\mu\mu$; in Hexan 473, 443 $\mu\mu$; in Benzin 474, 444 $\mu\mu$; in Alkohol 476, 444 $\mu\mu$; in Benzol 487, 456 $\mu\mu$.

Quantitative Bestimmung des Citraurins in der Droge: Die äußerste Hülle von 1 kg Frucht wird nach dem Entwässern (Sprit), Trocknen und Zerreiben mit kaltem Äther erschöpft und auf der Nutsche nachgewaschen. Man chromatographiert die Benzinlösung des Abdampfrückstandes auf CaCO_3 5:1 (Rohr 20×4.5 cm). Entwickeln mit Benzin. Der unten erschienene hell-rotviolette Streifen wird mit Alkohol eluiert, in Benzin übergeführt und, wie oben beschrieben, aber in einem kleineren Rohr, der Adsorptionsaufteilung unterworfen. Elution, Überführung in Benzin, Colorimetrie gegen Azobenzol. Wie ersichtlich, wurde hier eine alkalische Behandlung vermieden, gegen welche der Polyen-aldehyd nicht ganz widerstandsfähig ist.

338. Alfons Krause: Ein röntgenographisch amorphes EisenIII-oxhydrodrat, das kein Silber bindet und wenig aktiv ist. Amorphe und kristallisierte Oxyhydrate und Oxyde (XXXV. Mitteil.¹⁾; mitbearbeitet von A. Szeliga und H. Szczekocki).

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen, Polen.]

(Eingegangen am 26. Juli 1937.)

Das gewöhnliche, aus Ferrisalzlösung mit Ammoniak gefällte amorphe EisenIII-hydroxyd (Orthoferrilhydroxyd) ist ein wahres Hydroxyd amphoterer Natur. Genau so verhalten sich die nach anderen Methoden von uns gewonnenen röntgenographisch amorphen Orthohydroxyd-Gele²⁾. Ihre Moleküle enthalten OH-Gruppen mit reaktionsfähigen, aktiven Wasserstoffen³⁾, welche offenbar ein hohes elektrisches Potential haben und infolge hydrierender Wirkung eine H_2O_2 -Lösung zersetzen können³⁾. Sie sind ferner durch Silber austauschbar, wodurch die Bildung des rhomboedrigen Silberferrits zustandekommt⁴⁾. Wenn trotz dieser Argumente manche Forscher das

¹⁾ XXXIV. Mitteil.: A. Krause u. K. Dobrzyńska, Kolloid-Ztschr. (im Druck); vergl. ferner S. Krzyżañski, Roczniki Chem. **17**, 146 [1937].

²⁾ In dem Handbuch „Hydroxyde und Oxyhydrate“ von Fricke u. Hüttig, Leipzig 1937, S. 331ff., sind in dem von R. Fricke bearbeiteten Teil über „EisenIII-hydroxydgele“ die neueren Verfahren zur Herstellung röntgenographisch amorpher EisenIII-hydroxydgele anscheinend vergessen worden. Vergl. darüber A. Krause u. I. Garbaczówna, — u. L. Skorupska, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 296 [1933] bzw. **216**, 379 [1934].

³⁾ A. Krause u. D. Kaniowska, B. **69**, 1982 [1936].

⁴⁾ A. Krause, Z. Ernst, St. Gawrych u. W. Kocay, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **228**, 352 [1936].

amorphe Eisen III-hydroxyd nicht als Hydroxyd, sondern als Eisen III-oxydhydrat oder gar als feinzerteiltes Oxyd mit sorbiertem Wasser auffassen, so ist eine solche Ansicht unbegründet und hält einer objektiven Kritik nicht stand. In einer eingehenden Diskussion haben wir bereits früher zu dieser Frage Stellung genommen und auch weitere Untersuchungen in Aussicht gestellt⁵⁾. So fiel schließlich die endgültige Entscheidung zugunsten unserer Auffassung, als es uns gelang, ein röntgenographisch amorphes Eisen III-oxydhydrat darzustellen, welches kein Silber bindet und wenig aktiv ist, worüber im folgenden berichtet wird.

Die präparative Herstellung des amorphen Eisen III-oxydhydrats beruht auf der Hitzebehandlung des frisch gefällten Orthohydroxyds in $n/1$ -NaOH. Man arbeitet dabei am besten so: Eine Aufschlammung von $\frac{1}{4}$ Portion⁶⁾ des gut ausgewaschenen Hydrogels⁷⁾ in Wasser (insgesamt 100 ccm) wird in 100 ccm einer stark und dauernd kochenden $2-n$ -NaOH mit einem Male hineingegossen, die sich in einem 1-l-Stehkolben (Alborex oder Eserco) befindet. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Min. siedet das Reaktionsgemisch von neuem; man kocht weiter, indem man das verdampfte Wasser zeitweise durch Einträufeln von heißem Wasser ersetzt. Nach 3 Min. langem Kochen entsteht, ohne daß die Farbe und das Röntgenogramm des Gels sich ändern, das etwas schleimige, schlechter filtrierbare und mehr voluminöse Polyorthohydroxyd, das Silber im Verh. $\text{Ag}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1.02$ bindet und nicht alterungsfähig ist⁸⁾. Kocht man das Reaktionsgemisch, ohne zu unterbrechen, weiter, so nimmt die Silberbindungsfähigkeit ab, um nach 3-stdg. Kochdauer auf Null zu sinken⁹⁾. Das Gel behält trotz Verlustes der Silberbindung und starker Abnahme der katalysatorischen Fähigkeiten vielfach die Eigenschaften des gewöhnlichen Orthohydroxyds und Polyorthohydroxyds, was besonders in der dunkelbraunen Farbe und dem amorphen Röntgenbild zum Ausdruck kommt. Infolge der langen Behandlungsdauer unterliegt aber das Gel unter dem Einfluß von OH-Ionen einer starken Quellung, die an seiner sehr schleimigen Beschaffenheit, geringeren scheinbaren Dichte und schlechten Filtrierbarkeit zu erkennen ist. Man wäscht am besten mit heißem Wasser

⁵⁾ vergl. A. Krause, Kolloid-Ztschr. **72**, 18 [1935]; **75**, 288 [1936]; A. Krause, St. Gawrych u. L. Mizgajski, B. **70**, 393 [1937].

⁶⁾ $\frac{1}{2}$ Portion Orthohydroxyd (A 1) wird aus einer Lösung von 5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm Wasser mit 15 ccm 25-proz. NH_3 -Lösung bei etwa 20° gefällt.

⁷⁾ Statt des Hydrogels kann man auch die entspr. Menge Ferrinitrat verwenden [1.8 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm Wasser].

⁸⁾ vergl. A. Krause u. Mitarb., Fußn. 1 dieser Mittel.

⁹⁾ Da beim Kochen des frisch gefällten Orthoferrihydroxyds in $n/1$ -NaOH dessen Silberbindung zunächst zunimmt (von $\text{Ag}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1.28$ bis auf $1 : 1$), um beim weiteren Kochen abzunehmen und schließlich ganz zu verschwinden, ohne daß das amorphe Röntgenogramm des Orthohydroxyd-Gels sich dabei ändert, folgt daraus eindeutig, daß die Silberferritbildung nicht von in Lösung befindlichen Bestandteilen abhängt, worauf übrigens schon früher hingewiesen wurde (Fußn. 5). Die Silberbindung beruht vielmehr darauf, daß die Wasserstoff-Atome der im Eisen III-hydroxyd-Molekül vorhandenen OH-Gruppen durch Ag ausgetauscht werden können, solange sie aktiv sind, ohne daß Löslichkeit des betr. Eisen III-hydroxyds zu diesem Zweck erforderlich ist. Neuerdings hat A. Lewandowski im hiesigen Institut festgestellt, daß die betreffenden Wasserstoffe derart reaktionsfähig sind, daß das frisch gefällte Eisen III-hydroxyd-Gel sogar in der Kälte (20°) und ohne Beisein von NaOH mit Ag_2O bzw. AgOH unter Silberferritbildung im wäßrigen Milieu reagieren kann. Der ausführliche Bericht darüber folgt in Kürze.

aus, bis das Filtrat auf Phenolphthalein nicht mehr reagiert. Das Gel ist nicht alterungsfähig. Weitere Angaben sind in Tab. 1 zu finden.

Tabelle 1.

Nr.	Art der Untersuchung	I Orthohydroxyd frisch gefällt	II Orthohydroxyd 3 Min. in 1-n. NaOH gekocht (Polyorthohydroxyd)	III Orthohydroxyd 3 Stdn. in 1-n. NaOH gekocht (Eisen-III- oxydhydrat)	
1.	Eigenschaften des Gels	Dunkelbraune, voluminöse Paste, gut filtrierbar	Dunkelbraun, voluminös, etwas schleimig, schlechter filtrierbar.	Dunkelbraun, sehr voluminös, gequollen und schleimig, schlecht filtrierbar.	
2.	Alterung	Schnell	Altert nicht.	Altert nicht.	
3.	Lufttrocknung	Große schwarze und harte Brocken, nicht am Glase haftend. Gepulvert braun. Nicht ferromagnet.	Ähnlich wie I, Brocken etwas kleiner und glänzender. Schwach.	Dunkelbraune Brocken, ziemlich weich.	
4.	Ferromagnetismus	} lufttrocken		Nicht ferromagnet.	
5.	Debye-Scherrer-Diagramm.		Amorph.	Amorph.	Amorph.
6.	Scheinbare Dichte		1	0.95	0.85
7.	CO ₂ -Gehalt		1.5 %	0.5 %	0.6 %
8.	SiO ₂ -Gehalt		0	0 bis Spur	0.15 %
9.	Na ₂ O-Gehalt		0	0 bis Spur	2.9 %
10.	H ₂ O-Gehalt		Rund 30 %	Rund 30 %	Rund 27 %
11.	Löslichkeit in 32.5-proz. HNO ₃ (20°)		0 bis 0.2 % Fe ₂ O ₃ unlöslich	0.2 bis 1 % Fe ₂ O ₃ unlöslich	5.2 % unlöslich
12.	Löslichkeit in NaOH + Glycerin		Leicht peptisierbar	Schwerer peptisierbar	Nicht peptisierbar
13.	Katalytische H ₂ O ₂ -Zersetzung (20°)		Stark (10.5 ccm)	Stark (10.1 ccm)	Schwach (3.8 ccm)
14.	Silberferritbildung Ag ₂ O : Fe ₂ O ₃		1 : 1.28	1 : 1.02	bindet kein Silber

Anm. zu Tab. 1. Die katalytische H₂O₂-Zersetzung wurde bei 0.2 g Eisen-III-hydroxyd und 210 ccm 0.2-n. H₂O₂ gemessen, indem die nach 100 Min. mit n_{10} -KMnO₄ titrierte 10 ccm-Probe vom Anfangs-KMnO₄-Wert der H₂O₂-Lösung abgezogen wurde; Näheres vergl. A. Krause u. D. Kaniowska, B. **69**, 1986 [1936], Tab. 3.

Wir möchten auf die charakteristische Glycerinlöslichkeit der Orthohydroxyde (Peptisation) in alkalischer Lösung hinweisen, wobei dunkelrote Sole entstehen. Es fällt jedoch auf, daß das neue nichtsilberbindende amorphe Oxydhydrat (Tab. 1, III, Nr. 12) in diesem Lösungsmittel nicht löslich ist. Es erinnert in dieser Beziehung an die gelben Metahydroxyde oder an α -Eisen-III-oxyde. Sehr leicht löslich dagegen ist das hier nicht angeführte Iso-Orthohydroxyd von A. Krause und I. Garbaczówna¹⁰⁾, welches unter

¹⁰⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 296 [1933].

gleichen Versuchsbedingungen eine molekulardisperse, strohgelbe Lösung liefert¹¹⁾. Das wichtigste Ergebnis, das man aus den Angaben in Tab. 1 entnimmt, besteht darin, daß es drei röntgenographisch amorphe EisenIII-oxyd-Wasser-Verbindungen von ähnlichem äußeren Habitus gibt, die aber konstitutiv verschieden sind¹²⁾. Verschieden ist daher auch ihre Alterungsaktivität sowie ihre katalytische Wirksamkeit. Man bemerkt außerdem, daß zwischen den beiden Aktivitätsformen kein grundsätzlicher Zusammenhang vorhanden ist. In der Regel ist der amorphe und kolloide Zustand aktiv; er kann aber auch wenig aktiv und auch unveränderlich sein¹³⁾. Die katalytische H_2O_2 -Zersetzung und die Fähigkeit der Silberbindung zeigen ferner keine prinzipielle Abhängigkeit von der Teilchengröße des EisenIII-hydroxyds. Jedenfalls ist diese hierbei von untergeordneter Bedeutung. Ein gröber disperses und kristallines Hydroxyd kann bedeutend aktiver sein als ein röntgenographisch amorphes und feinteiliges Hydrat (Tab. 2). Im Hinblick

Tabelle 2.
Amorphe und kristalline EisenIII-hydroxyde.

Nr.	Art der Untersuchung	Dunkelbraunes Oxydhydrat (Tab. 1, III)	Fast gelbes Hydroxyd	Gelbes Hydroxyd
1.	Bildung des Hydroxyds	Durch 3-stdg. Kochen des Orthohydroxyds (Tab. 1, I) in 1-n. NaOH	Durch 24-stdg. Alterung von Orthohydroxyd in 1-n. NaOH bei 20°	Durch 5-tägige*) Alterung von Orthohydroxyd in 1-n. NaOH bei 20°
2.	Debye-Scherrer-Diagramm	Amorph	Deutliches Röntgenbild des Goethits ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	
3.	Längere Alterung in 1-n. NaOH bei 20°	Altet nicht	Altet bis zur vollständigen Umwandlung in den Goethit	
4.	Na_2O -Gehalt	2.9 %	0.2 %	0.2 %
5.	H_2O -Gehalt	Rund 27 %	19.9 %	17.0 %
6.	Löslichkeit in 32.5-proz. HNO_3 (20°) **)	7.5 % Fe_2O_3 unlöslich	64.6 % Fe_2O_3 unlöslich	89.6 % Fe_2O_3 unlöslich
7.	Katalytische H_2O_2 -Zersetzung (20°) ***)	3.8 ccm	8.4 ccm	5.0 ccm
8.	Silberferritsynthese $\text{Ag}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3$	Bindet kein Silber	1:1.05	1:1.15

Ann. zu Tab. 2, Nr. 6. Die Löslichkeit der Hydroxyde in 32.5-proz. HNO_3 bezieht sich auf ihre wasserfreie Substanz, d. h. auf 100 % Fe_2O_3 . Die löslichen Bestandteile rühren vom amorphen Ortho-EisenIII-hydroxyd oder Oxydhydrat her. — Betr. katalytischer H_2O_2 -Zersetzung s. die Ann. zu Tab. 1.

*) In der Arbeit von A. Krause u. D. Kaniowska, B. 69, 1988 [1936], Tab. 4, handelt es sich ebenfalls um ein 5 Tage (nicht 2 Tage) gealtertes Orthohydroxyd (A 1).

**) Ausgeführt von St. Gawrych im hiesigen Institut.

***) Ausgeführt von A. Lewandowski im hiesigen Institut.

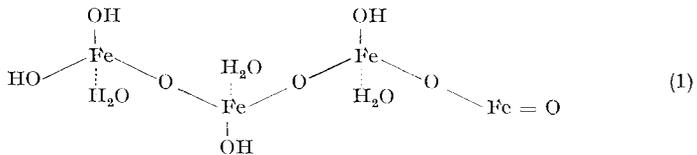
¹¹⁾ Versuche von B. Niklewski jun. im hiesigen Institut.

¹²⁾ Wir vergleichen hier nur Orthohydroxyde vom Typus A 1; vergl. Fußn. 6. Nicht gemeint sind solche röntgenographisch amorphen Orthoferrihydroxyde, die sich schon äußerlich vom A 1-Typus unterscheiden, wie z. B. das Iso-orthohydroxyd und andere; vergl. dazu Fußn. 2 u. 10.

¹³⁾ Das röntgenographisch amorphe Polyorthohydroxyd ist z. B. sehr aktiv, aber unveränderlich; vergl. Tab. 1, II.

auf diese Erkenntnis läßt sich die von anderer Seite verfochtene These¹⁴⁾ nicht mehr aufrechterhalten, wonach der amorphe oder schlechte Ordnungszustand des Gitters unbedingt auf einen aktiven Zustand hinweisen müsse¹⁵⁾. Für die katalytische H_2O_2 -Zersetzung sind vor allem die auch durch Silber austauschbaren, reaktionsfähigen Wasserstoffe maßgebend³⁾. Diese können sowohl in kristallinen (k) als auch in amorphen Hydroxyden (am), und zwar in solchen, die altern oder auch nicht altern, vorhanden sein; sie können aber ebensogut in beiden Fällen [(k) und (am)] fehlen. Hier ist also nicht das Kristallgitter, sondern der Molekülbau der betr. Verbindung entscheidend, d. h. die chemische Konstitution der kristallinen oder amorphen Substanz.

Der Verlust der aktiven Wasserstoffe kann dann eintreten, wenn ein amphoterer Eisen III-hydroxyd in Oxydhydrat übergeht, was bisher nur im Verlauf der Alterung amorph \rightarrow kristallin (Orthoferrilhydroxyd \rightarrow Goethit) beobachtet wurde. Es ist überraschend, daß die Hydroxyd \rightarrow Oxydhydrat-Umwandlung auch unter Beibehaltung des amorphen Röntgenogramms stattfinden kann, so daß man von einer Alterung amorph \rightarrow amorph sprechen kann. Dieser Vorgang wird leicht verständlich, wenn man von der Struktur des frisch gefällten Orthohydroxyd-Gels ausgeht, das aus Zickzack-Molekülen besteht.



Diese unterliegen leicht einer Polymerisation¹⁶⁾ und können weiter durch polymolekulare Verolung¹⁷⁾ ihrer OH-Gruppen derart aneinandergesetzt und geordnet werden, daß daraus das Gitter des Goethits oder das des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁸⁾ aufgebaut wird. Nähere Einzelheiten darüber findet man in der XXX. Mitteilung.¹⁹⁾

Außer der Zickzackformel (1) ist auch noch eine tetraedrische Anordnung der Atome möglich; die OH-Gruppen können sich an verschiedenen oder bestimmten Ecken der Tetraeder befinden und unter geeigneten Bedingungen einer Verolung innerhalb desselben Moleküls anheimfallen, wobei schließlich neue O-Bücken mit komplex gebundenen H_2O -Molekülen entstehen. Dieses Bild entspricht der Molekülstruktur des neuen amorphen Oxydhydrats, das, seiner reaktionsfähigen Wasserstoff-Atome entledigt, den wahren Hydroxydcharakter verloren hat und daher inaktiv geworden ist²⁰⁾. Wenn man be-

¹⁴⁾ R. Fricke, B. **70**, 138 [1937] und frühere Arbeiten.

¹⁵⁾ zu beachten sind die verschiedenen Aktivitätsformen bzw. die selektive Aktivität.

¹⁶⁾ A. Krause u. M. Ciokówna, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 23 [1932].

¹⁷⁾ A. Krause u. A. Lewandowski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 328 [1932]; A. Krause, H. Łakościnkówna u. J. Cichowski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **208**, 286 [1932]; A. Krause u. H. Torno, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **211**, 98 [1933].

¹⁸⁾ Dabei treten die Moleküle unter Wasseraustritt zusammen.

¹⁹⁾ A. Krause, St. Gawrych u. L. Mizgajski, l. c.

²⁰⁾ Wenn das amorphe Oxydhydrat keinen Na-Gehalt hätte (Tab. 1, III, Nr. 9), so würde es wahrscheinlich eine H_2O_2 -Lösung noch weniger (praktisch nicht) zersetzen.

Über die beschleunigte H_2O_2 -Zersetzung durch Eisen III-hydroxyd in Gegenwart von NaOH vergl. A. Krause u. D. Kaniowska, l. c.

denkt, unter welchen radikalen präparativen Eingriffen der geschilderte Vorgang: amorphes Hydroxyd \rightarrow amorphes Oxydhydrat vonstatten geht, so wird man zugeben müssen, wie wenig leistungsfähig die Röntgenoskopie auf diesem Gebiet gelegentlich sein kann. Auch gewisse Beimengungen, die das neue Oxydhydrat enthält, sind röntgenographisch nicht nachweisbar, worüber Tab. 1 Aufschluß gibt.

Der 2.9% betragende Na_2O -Gehalt im stark gequollenen Oxydhydrat ist durch sorbiertes NaOH oder auch Natriumferrit verursacht. Trotz dieser Beimengungen ist es stabil und zeigt keine röntgenographische Alterung. Im Gegensatz zum frisch gefällten „unterkühlten“ Orthoferrihydroxyd ist seine „Unterkühlung“ infolge Behandlung mit heißer $n/1\text{-NaOH}$ (OH^- -Ionen) schnell und soweit aufgehoben worden, daß es nicht mehr krystallisationsfähig ist²¹⁾. Goethitkrystallisation findet daher trotz aller Bemühungen nicht statt, weder nach der Methode von I. Böhm²²⁾, noch nach der von Krause und Mitarbeitern²³⁾ angegebenen Vorschrift. Damit wird nochmals²⁴⁾ die bereits überholte und irrige, zuletzt von R. Fricke²⁵⁾ wieder geäußerte Ansicht — der Goethit bilde sich aus Orthohydroxyd über Alkaliferrit — widerlegt. Die Goethitbildung beruht auf „Entglasung“ des „unterkühlten“ Gels, und „die Bedeutung der OH^- -Ionen für die Bildungsgeschwindigkeit von Keimen des Nadeleisenerzes*) hat bereits A. Krause erkannt und eingehend untersucht“²⁶⁾.

Unter den Metalloxydhydraten nimmt das neue FeIII -oxydhydrat eine wichtige, vermittelnde Stellung ein. In seiner Eigenschaft als amorphes Hydrat von geringem elektrischen Potential steht es nämlich diesen viel näher als dem frisch gefällten, sehr aktiven FeIII -hydroxyd. Zwar gibt es auch wie dieses einige Metallhydroxyde, die OH -Gruppen mit reaktionsfähigen Wasserstoffen enthalten, wie CoIII -Hydroxyd, CoII -Hydroxyd, FeII -Hydroxyd, PbII -Hydroxyd, meist aber sind die Metalloxyd-Wasser-Verbindungen keine Hydroxyde, sondern Oxydhydrate von geringem elektrischen Potential, deren Wassermoleküle komplex gebunden sind. Nur außen oder oberflächlich, d. h. an bestimmten Ecken und Kanten des Krystallits können noch OH -Gruppen sitzen, deren Anzahl aber im Vergleich mit der Zahl der Metall- und O-Atome sehr klein ist²⁷⁾. Sie genügt jedoch, um bei Zusatz geeigneter Elektrolyte Peptisation²⁸⁾ hervorzurufen, falls natürlich der Micellkern (das Makromolekül oder das Kryställchen) nicht zu „schwer“ im Vergleich zu der Anzahl der OH -Gruppen ist. Ganz speziell sind aus diesen

²¹⁾ näheres darüber unter Fußn. 16.

²²⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **149**, 212 [1925].

²³⁾ A. Krause u. H. Torno, l. c.; A. Krause, W. Świątkowska, H. Torno u. J. Stock, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **219**, 213 [1934].

²⁴⁾ vergl. A. Krause, H. Żakościukówna u. J. Cichowski, l. c.

²⁵⁾ vergl. den von R. Fricke bearbeiteten Teil „System $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ “ in dem Handbuch „Hydroxyde und Oxydhydrate“ von Fricke u. Hüttig, Leipzig 1937, S. 321.

*) Nadeleisenerz oder Goethit.

²⁶⁾ zit. nach G. F. Hüttig u. E. Strotzer, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **226**, 106 [1936].

²⁷⁾ A. Krause, Kolloid-Ztschr. **72**, 19 [1935]; A. Krause u. A. Lewandowski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 333 [1932].

²⁸⁾ A. Krause, Z. Czapska u. J. Stock, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **204**, 385 [1932].

Gründen die Metalloxydhydrat-Gele zur Herstellung elektrolytarmen Hydrosole geeignet²⁹⁾, wöüber wir an anderer Stelle ausführlicher berichten werden.

Zusammenfassung.

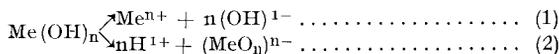
In der vorliegenden Arbeit werden Struktur und Eigenschaften der amorphen EisenIII-oxyd/Wasser-Verbindungen eingehend besprochen. Es gibt sowohl röntgenographisch amorphes EisenIII-hydroxyd als auch röntgenographisch amorphes EisenIII-oxydhydrat, worüber im Text nähere Angaben zu finden sind.

339. Alfons Krause und S. Krzyżański: Ist Lithiumhydroxyd amphoter? Ein Beitrag zur Kenntnis von Heteropolybasen¹⁾. Amorphe und kristallisierte Oxyhydrate und Oxyde (XXXVI. Mitteil.²⁾).

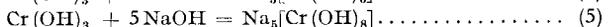
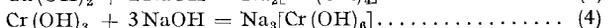
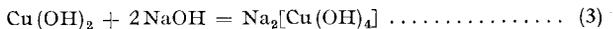
[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen, Polen.]

(Eingegangen am 9. August 1937.)

Bekanntlich können die amphoteren Metallhydroxyde sowohl in Basen als auch in Säuren löslich sein. Man deutete früher dieses Verhalten gewöhnlich als Neutralisationsvorgang, d. h. Salzbildung unter Wasseraustritt, indem man die plausible Annahme machte, daß das amphotere Hydroxyd befähigt sei, in wäßriger Lösung sowohl H'-Ionen als auch OH'-Ionen abzu dissoziieren gemäß folgendem Schema:



Im Laufe der Zeit hat sich jedoch die Ansicht über das Wesen des Vorgangs (2) weitgehend geändert. Den Anlaß dazu gab die Aufklärung der chemischen Konstitution der in hochkonzentrierter Natronlauge sich bildenden Natriumsalze amphoterer Metallhydroxyde. Nach R. Scholder u. Mitarbeitern³⁾ lassen sich unter geeigneten Versuchsbedingungen gut definierte kristallisierte Verbindungen darstellen, welche als komplexe Hydroxosalze von der allgemeinen Formel $\text{Na}_m[\text{Me}(\text{OH})_{n+m}]$ aufzufassen sind:



Für die Theorie der Hydroxosalzbildung sind besonders die Gleichungen (4) und (5) charakteristisch.

Unter diesen Gesichtspunkten lassen sich im Sinne Scholders die amphoterer Eigenschaften einer Reihe von Metallhydroxyden gut erklären;

²⁹⁾ vergl. Wo. Pauli u. H. Neurath, Kolloid-Ztschr. **70**, 143 [1935]; A. Krause, Kolloid-Ztschr. **72**, 20 [1935] und Fußn. 28.

¹⁾ Der Ausdruck „Heteropolybase“ stammt von A. Krause, Kolloid-Ztschr. **72**, 24 [1935].

²⁾ XXXV. Mitteil. vergl. A. Krause, A. Szeliga u. H. Szczekocki, B. **70**, 1969 [1937].

³⁾ R. Scholder u. Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **216**, 138 [1933]; **220**, 411 [1934].