

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

Zusammenfassung.

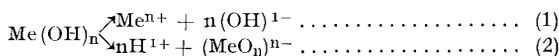
In der vorliegenden Arbeit werden Struktur und Eigenschaften der amorphen EisenIII-oxyd/Wasser-Verbindungen eingehend besprochen. Es gibt sowohl röntgenographisch amorphes EisenIII-hydroxyd als auch röntgenographisch amorphes EisenIII-oxydhydrat, worüber im Text nähere Angaben zu finden sind.

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

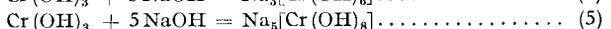
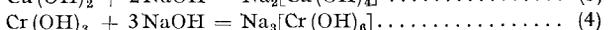
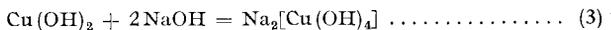
[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen, Polen.]

(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 amphoteren 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].

es sind jedoch Fälle bekannt, wo selbst ein ganz ähnliches Verhalten gewisser Metallhydroxyde in Natronlauge noch keinen Beweis für ihre Amphoterie bedeutet. Das Auflösungsvermögen der Metallhydroxyde in Natronlauge und insbesondere Löslichkeitsbestimmungen haben offenbar viel zur Aufklärung der amphoteren Natur von Hydroxyden beigetragen. So hat E. Laue⁴⁾ ein derartiges Verhalten auch beim AgOH festgestellt, indem mit steigender NaOH-Konzentration seine Löslichkeit im Sinne des Massenwirkungsgesetzes zunächst abnimmt, um jedoch oberhalb einer gewissen NaOH-Konzentration wieder anzusteigen. AgOH ist aber eine ziemlich starke Base und zeigt im allgemeinen keine amphoteren Eigenschaften. Noch ausdrucksvoller ist die Löslichkeitszunahme von Ba(OH)₂ in Natronlauge (bei >7-n. NaOH), was Scholder und Pätsch⁵⁾ neuerdings erwiesen haben. In beiden Fällen konnten die erwähnten Autoren im Bodenkörper keine chemische Verbindung zwischen Hydroxyd und Natronlauge feststellen, obschon sie der Meinung sind, daß die Löslichkeitserhöhung auf einer chemischen Reaktion zwischen den Hydroxyden beruhen müsse, etwa gemäß den Gleichungen (3) bis (5), was die wenig wahrscheinliche Bildung von „Natriumargentat“ oder „Natriumhydroxobarat“ nach sich ziehen würde.

Dieses außergewöhnliche und unerwartete Verhalten von Silber- und Bariumhydroxyd in Natronlauge zwingt unseres Erachtens zu einer Revision der bisherigen Anschauungen über die Amphoterie der Metallhydroxyde. Um weiteres Tatsachenmaterial beizubringen, untersuchten wir das System LiOH—NaOH als extremes Beispiel; denn LiOH ist eine noch stärkere Base als Ba(OH)₂ und demnach wohl auch nicht als „amphoter“ im klassischen Sinne des Wortes zu bezeichnen. Wir führten unsere Löslichkeitsversuche von LiOH in 8-n. bis 20-n. NaOH bei 20° durch und analysierten auch die Bodenkörper.

Beschreibung der Versuche.

Zu 100 ccm 50-proz. Natronlauge (Merck, p. a.) wurde soviel gesättigte Lithiumhydroxyd-Lösung zugefügt, daß die gewünschte Laugenkonzentration erhalten wurde. Die Lösungen über 15-n. NaOH erhielten wir durch Auflösen von 2—5 g LiOH und 100 g NaOH in der berechneten Menge siedenden Wassers im silbernen Erlenmeyerkolben. Die heiße Lösung wurde schnell durch eine Glasfilternutsche (Jena G 4) in einen Erlenmeyerkolben (Eserco) filtriert, mit einem paraffinierten Pfropfen verschlossen und im Thermostaten bei 20° auf 2—7 Wochen untergebracht. Täglich wurde die Mischung einige Male tüchtig durchgerührt. Wie wir uns durch besondere Proben überzeugten, genügte diese Zeit zur Gleichgewichtseinstellung.

Zur Analyse wurden die Lösungen schnell durch eine Glasfilternutsche filtriert und vor CO₂ und Feuchtigkeit gut geschützt. Aus dem Filtrat wurden 25 ccm abpipettiert, die Pipette mit ausgekochtem Wasser abgespült und die Lösung zu 1000 ccm aufgefüllt. 25 ccm dieser verdünnten Lösung wurden nach Titration mit etwa 0.2-n. H₂SO₄ gegen Methylorange in einem Platintiegel zur Trockne verdampft, schwach geglüht und gewogen. Aus der verbrauchten Anzahl ccm 0.2-n. H₂SO₄ und gewogener Menge Na₂SO₄ + Li₂SO₄ ergab sich der Li₂O-Gehalt in 100 ccm Anfangslösung und die Normalität des Natriumhydroxyds. Die Analysen wurden mehrfach wiederholt.

⁴⁾ E. Laue, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **165**, 325 [1927].

⁵⁾ R. Scholder u. R. Pätsch, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **222**, 135 [1935].

Zur Analyse der Bodenkörper wurde die abfiltrierte Krystallmasse zwischen 2 Tonplatten zwecks Befreiung von der anhaftenden Mutterlauge abgepreßt und dann samt diesen in einem evakuierten Exsiccator über CaCl_2 getrocknet. Etwa 0.5 g wurden schnell abgewogen und auf LiOH und NaOH nach der oben angegebenen Methode analysiert; aus der Differenz wurde das Wasser bestimmt. Der CO_2 -Gehalt betrug sowohl im Filtrat als auch im Bodenkörper fast immer 0.5—1%, der SiO_2 -Gehalt im Filtrat etwa 0.03 g SiO_2 auf 100 ccm Anfangslösung. Die Zusammenstellung der Ergebnisse findet man in Tab. 1 und Fig. 1.

Tabelle 1.

Nr.	Normalität der Lauge	g Li_2O in 100 ccm Lösung	Bodenkörper	
			$\text{LiOH} : \text{H}_2\text{O} : \text{NaOH}$	
1.	8.0	1.352	1 : 1.07 : 0.12	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
2.	9.4	1.044		„
3.	10.1	0.913		„
4.	11.5	0.761		„
5.	12.1	0.574		„
6.	12.3	0.578	1 : 1.04 : 0.17	„
7.	12.6	0.517	1 : 1.29 : 0.16	„
8.	12.7	0.474		„
9.	13.5	0.509	1 : 1.09 : 0.03	„
10.	14.6	0.613	1 : 1.15 : 0.10	„
11.	15.4	0.678	1 : 1.17 : 0.06	„
12.	15.7	0.687	1 : 0.73 : 0.18	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{LiOH}$
13.	16.8	0.657	1 : 0.23 : 0.17	LiOH
14.	17.5	0.731	1 : 0.30 : 0.11	„
15.	18.4	0.726		„
16.	18.8	0.757	1 : 0.33 : 0.18	„
17.	19.7	0.787	1 : 0.23 : 0.17	„

Die Tatsache, daß die Löslichkeit des Lithiumhydroxyds in $>12.7\text{-}n$ - NaOH -Lösung zunimmt, entspricht prinzipiell dem Verhalten von Bariumhydroxyd in Natronlauge. Man darf natürlich nicht daraus folgern, daß Lithiumhydroxyd wirklich amphoter ist. Auch über das System $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{NaOH}$ hatten wir uns seinerzeit in gleichem Sinne ausgesprochen⁶⁾. Trotzdem ist anzunehmen, daß gewisse chemische Veränderungen, die mit der erwähnten Löslichkeitserhöhung zusammenhängen, in der Lösung vorgehen müssen. Am einfachsten wird man diese Tatsache dahin deuten, daß Hydroxoverbindungen in Form von Heteropoly-

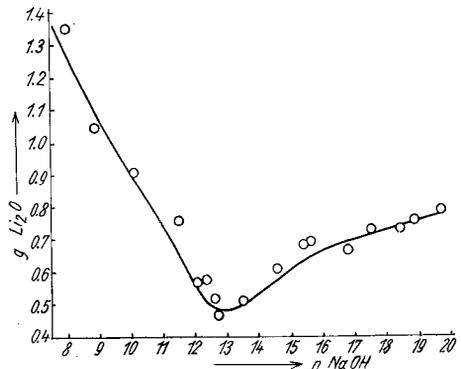


Fig. 1.

Am einfachsten wird man diese Tatsache dahin deuten, daß Hydroxoverbindungen in Form von Heteropoly-

⁶⁾ Vergl. A. Krause, Kolloid-Ztschr. **72**, 24 [1935].

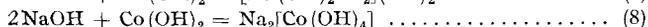
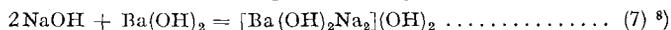
basen entstehen, welche durch Assoziation der Moleküle etwa folgendermaßen zustandekommen:



Die Assoziatete können sowohl kettenförmig als auch mehr rund gebaut sein. Für die richtige Interpretierung der Ergebnisse war die Untersuchung der Bodenkörper wichtig. Wir möchten besonders darauf hinweisen, daß der in Fig. 1 oberhalb 12.7-n. NaOH wieder ansteigende Teil der Kurve nicht mit der Veränderung des Bodenkörpers $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zusammenhängt. Erst bei 15.7-n. NaOH entsteht LiOH . Desgleichen zeigt das feste LiOH keine Tendenz zur Mischkrystallbildung, indem das Lithiumhydroxyd in den hochkonzentrierten Natriumhydroxydlösungen ($>15.7\text{-n}$) sich an der Oberfläche abscheidet, während das in den niedrigeren NaOH-Konzentrationen beständige $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ stets auf dem Boden des Gefäßes lagerte. Trotz der präparativen Schwierigkeiten war das feste Lithiumhydroxyd weitgehend frei von Na.

Vorstehende Untersuchungen zeigen, daß auch starke Basen die Tendenz zur Bildung derartiger Assoziatete haben können, insbesondere wohl dann, wenn die äußeren Umstände die Bildung der Pseudobasenform begünstigen. So ist es nicht weiter verwunderlich, daß z. B. eine hochkonzentrierte NaOH-Lösung, in welcher die Natronlauge als Pseudobase vorliegt, den Charakter einer Isopolybase hat, der infolge Assoziation der NaOH-Moleküle eine ganz ähnliche Struktur zukommt, wie sie in (6) für die LiOH -NaOH-Heteropolybase angegeben ist. Näheres darüber findet man in der XXII. Mitteilung⁷⁾.

Aber auch in verdünnteren Lösungen können u. U. solche Assoziationsverbindungen (Hydroxoverbindungen) als Heteropolybasen entstehen. Es ist klar, daß auf Grund der neuen Erfahrungen die Konstitution der Hydroxoverbindungen, welche bisher ganz allgemein als Hydroxosalze [vergl. S. 1975, (3)—(5)] angesehen wurden, einer genauen Prüfung von Fall zu Fall zu unterziehen ist. Schon die Bildungsweise einer Hydroxoverbindung, welche durchweg infolge Addition oder Anlagerung von NaOH an Metallhydroxyd zustandekommt, läßt viele Möglichkeiten offen, da selbst die sog. Hydroxosalze Scholders nicht durch wahre Salzbildung unter Wasseraustritt entstehen. Sie nehmen offenbar eine Mittelstellung zwischen Heteropolybasen und wahren Salzen ein, wofür wir im folgenden einige Beispiele geben.

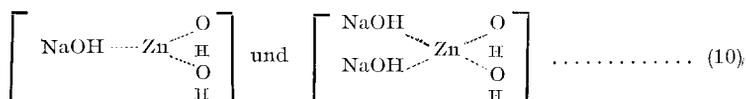


Außer den beiden typischen Fällen unter (7) und (8) sind offenbar noch Zwischenstufen von Hydroxoverbindungen in Form von Neutralkomplexen möglich, womit übrigens auch der formale Gegensatz zwischen Heteropolybasen und Hydroxosalzen überbrückt sein dürfte. Die Differenzen scheinen sich noch mehr zu verwischen, wenn man die Elektronenkonfigurationsformeln der Hydroxoverbindungen aufstellt und keine Unterschiede zwischen ihnen findet. Man hat jedoch die Möglichkeit, die einzelnen Typen der Hydroxoverbindungen auf präparativem Wege zu unterscheiden. Wenn ein

⁷⁾ A. Krause, Kolloid-Ztschr., I. c.

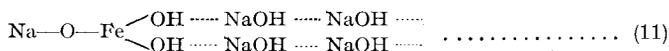
⁸⁾ Die Konstitutionsformel der Natrium-Barium-Heteropolybase ist folgende:
 $\text{HO}-\text{Na} \cdots \text{HO}-\text{Ba}-\text{OH} \cdots \text{Na}-\text{OH}$.

wahres Hydroxosalz vorliegt, wie z. B. $\text{Na}_2\text{Co}(\text{OH})_4$, so müßte, dem Salzcharakter entsprechend, das Na-Kation durch andere Kationen, wie Silber, austauschbar sein. Bei den sogenannten alkalischen Zinkatlösungen ist es aber nicht gelungen, ein entsprechendes Silbersalz herzustellen oder auch nur seine Bildung nachzuweisen⁹⁾. Ganz ähnlich verhalten sich in dieser Beziehung die alkalischen „Aluminatlösungen“¹⁰⁾. Die Struktur dieser Verbindungen läßt sich daher im heteropolaren Sinne schwer deuten. Als Anlagerungsverbindungen betrachtet, können sie aber als Assoziationsverbindungen aufgefaßt werden, welche entweder als Neutralkomplexe oder als Heteropolybasen zu formulieren sind. Die Struktur eines solchen Neutralkomplexes könnte etwa folgendermaßen wiedergegeben werden:



In der Auffassung als Heteropolybase [vergl. (7)] könnte das primäre Assoziat weitere Moleküle NaOH anlagern, wodurch die Struktur der von Scholder u. Weber¹¹⁾ aus stark alkalischen Lösungen gewonnenen, sehr Na-reichen Zinkate erklärt würde. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sowohl die Dissoziations- als auch die Assoziationsverhältnisse der Hydroxoverbindungen in hohem Maße durch das Lösungsmittel selbst beeinflußt werden.

Schließlich existieren auch Hydroxoverbindungen, welche eine Tendenz zur wahren Salzbildung aufweisen. Solche Verbindungen sind z. B. die sehr natriumreichen, weißen Natriumhydroxoferrite. Nach Scholder¹²⁾ existiert eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{OH})_8] \cdot 5-6\text{H}_2\text{O}$, welche unsererseits experimentell bestätigt wurde. Diese bildet sich aus sehr konzentrierten, mit Ferrihydroxyd gesättigten, klaren 20-n. NaOH-Lösungen, welche nach dem Abkühlen weiße, äußerst leicht zersetzliche Krystalle abscheiden¹³⁾. Weiteres Kochen und Einengen dieser Natriumferritlösung führt zu festem, kristallinem NaFeO_2 von brauner Farbe¹⁴⁾. Sowohl letzteres als auch die ursprüngliche, stark alkalische Natriumferritlösung geben ein Silberferrit, so daß daraus zu folgern ist, daß in beiden Fällen Natriumkationen vorhanden sind. Prinzipiell liegt also ein heteropolares Natriumferrit vor, welches in konzentrierter NaOH-Lösung NaOH-Moleküle assoziieren kann, wodurch das Na-reiche weiße Natriumhydroxoferrit als basisches Salz zustandekommt:



Bei höherer Temperatur zerfällt dann dieser Komplex, und es entsteht das einfache wasserfreie Natriumferrit von der Zusammensetzung NaFeO_2 ¹⁵⁾.

⁹⁾ u. ¹⁰⁾ Neuere Versuche von Z. Ernst im hiesigen Institut.

¹¹⁾ R. Scholder u. H. Weber, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **215**, 355 [1933].

¹²⁾ R. Scholder, Angew. Chem. **49**, Nr. 16, 255 [1936].

¹³⁾ vergl. A. Krause, H. Łakościukówna u. J. Cichowski, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **208**, 286 [1932].

¹⁴⁾ u. ¹⁵⁾ A. Krause u. S. Krzyżański, Roczniki Chem. **14**, 504 [1934].