

- [7] P. J. ANDERSON, R. F. HORLOCK & J. F. OLIVER, *Trans. Farad. Soc.* **61**, 2754 (1965); R. K. WEBSTER, T. L. JONES & P. J. ANDERSON, *Proc. Brit. ceramic Soc.* **1965**, 153.
- [8] W. FEITKNECHT, *Schriftenreihe der Forschungsgemeinschaft Schweizerischer Lackfabrikanten*, Heft 5 (1963).
- [9] W. FEITKNECHT, *Pure and appl. Chemistry* **9**, 423 (1964).
- [10] P. ROYEN & M. TRÖMEL, *Ber. der Bunsenges. früher Z. Elektrochem.* **67**, 908, 918 (1963).
- [11] K. EGGER & W. FEITKNECHT, *Helv.* **45**, 2042 (1962).
- [12] W. BÜSSEM & F. KÖBERICH, *Z. physikal. Chem. B* **17**, 310 (1932).
- [13] «X-Ray Powder Diffraction File», *Amer. Soc. Testing Mat. (Philadelphia)*, MgO Card 4-0829, Mg(OH)₂ Card 7-239.
- [14] J. F. GOODMAN, *Proc. Roy. Soc. A* **247**, 346 (1958).
- [15] P. J. ANDERSON, R. F. HORLOCK & R. G. AVERY, *Proc. Brit. ceramic Soc.* **1965**, 34.
- [16] G. ISETTI, *Period. minerale* **34**, 327 (1965).
- [17] R. GIOVANOLI & W. FEITKNECHT, erscheint voraussichtlich im *Journal de Microscopie*.
- [18] W. FEITKNECHT, P. BRUNNER & H. R. OSWALD, *Z. anorg. allg. Chem.* **316**, 154 (1962).
- [19] W. FEITKNECHT & P. SCHINDLER, *Pure and appl. Chemistry* **6**, 130 (1963).
- [20] G. JURA & C. W. GARLAND, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 6033 (1952).
- [21] K. HUBER, *J. electrochem. Soc.* **100**, 376 (1953).

212. Löslichkeitsprodukte von Metalloxiden und -hydroxiden

11. Mitteilung [1]

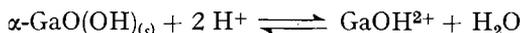
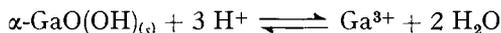
Die Löslichkeit von α -GaO(OH) bei 60°C in perchlorsauren Lösungen konstanter Ionenstärke

von H. Gamsjäger¹⁾ und P. Schindler

(5. IX. 67)

Herrn Prof. Dr. K. HUBER zum 60. Geburtstag gewidmet

Einleitung. – Die Löslichkeit von α -GaO(OH) in verdünnter HClO₄ wurde erstmals von FETTER [2] untersucht, der bei 25°C die Konzentration des total gelösten Galliums als Funktion der Konzentration der verwendeten Säure bestimmte. Die experimentellen Daten liessen sich teilweise durch folgende Reaktionen erklären. Die Beobachtung,



dass gerade in konzentrierten Lösungen die Konzentration des gelösten Galliums fast unabhängig ist von der Wasserstoffionenkonzentration des Lösungsmittels, weist darauf hin, dass sich das Gleichgewicht zwischen Lösung und fester Phase bei 25°C nur unvollständig einstellt. Dies deckt sich mit den Angaben von TYREE *et al.* [3], wonach weder die homogene noch die heterogene Hydrolyse des Ga³⁺-Ions bei Raumtemperatur (selbst nach mehreren Wochen) zu einem stationären Zustand führt. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb versucht, die Löslichkeit von α -GaO(OH) bei höheren Temperaturen zu bestimmen. Dazu wurde überschüssiges α -GaO(OH) mit Lösungen *L* der konstanten Ionenstärke $I = 3 \text{ m}$ ($\text{m} = \text{Mol}/1000 \text{ g H}_2\text{O}$) und der

¹⁾ Institut für physikalische Chemie der Montanistischen Hochschule Leoben, Österreich.

allgemeinen Zusammensetzung: $[H^+] = H m$, $[Ag^+] = 0,010 m$, $[Na^+] = (2,990 - H) m$, $[ClO_4^-] = 3,000 m$ versetzt und bei $60^\circ C$ equilibriert. In den resultierenden Gleichgewichtslösungen S: $[H^+] = h m$, $[Ag^+] = 0,010 m$, $[Ga_{tot}^{III}] = B m$, $[Na^+] = (2,990 - H) m$, $[ClO_4^-] = 3,000 m$ wurde die Wasserstoffionenkonzentration h durch EMK.-Messungen an Ketten ohne Überführung bestimmt und die Totalkonzentration B des gelösten Galliums analytisch ermittelt.

Einzelheiten zur Versuchsmethodik. – *Reagenzien.* α -GaO(OH) (aus 99,99-proz. Gallium) wurde uns von der SCHWEIZERISCHEN ALUMINIUM AG freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Die elektronenoptische Untersuchung zeigte neben gut ausgebildeten sechseckigen Plättchen einen erheblichen Anteil an morphologisch schlecht definierten Trümmerformen. Die röntgenographische Kontrolle bestätigte, dass die feste Phase während der Umsetzung mit dem Lösungsmittel keine strukturelle Änderung erlitt. Die spezifische Oberfläche nach B.E.T. ergab sich zu $27,1 \pm 0,2 m^2 \cdot g^{-1}$.

NaClO₄-Lösungen wurden nach BIEDERMANN [4] hergestellt und analysiert. Eine HClO₄-Stammlösung wurde durch Verdünnen von konz. HClO₄ (*p. a.* MERCK) bereitet und mit Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan eingestellt. Der Gehalt des aus Wasser-Methanol umkristallisierten Urtiters wurde vorgängig mit gravimetrisch eingestellter HCl überprüft.

Komplexon-III-Lösungen wurden gegen Zn (*p. a.* MERCK) eingestellt. Thorium(IV)-nitrat-Lösungen wurden gegen Komplexon-III eingestellt.

Eine Lösung von AgClO₄ wurde aus verd. HClO₄ und frisch gefälltem und sorgfältig ausgewaschenem Silber-(I)-oxid hergestellt. Der Gehalt wurde gravimetrisch bestimmt. Stickstoff (99,99-proz.) wurde einer Stahlflasche entnommen, durch Adsorptionstürme mit Natronasbest und Magnesiumperchlorat geleitet und schliesslich in Intensivwaschflaschen, die mit 3 *m* NaClO₄ beschildet und bei $60,00 \pm 0,02^\circ C$ thermostatisiert waren, auf den richtigen Dampfdruck gebracht.

Wahl des Ionenmediums. Die Analyse der Stammlösungen und das Mischen der Lösungen *L* erfolgte naturgemäss bei Raumtemperatur, während die Messungen bei $60^\circ C$ durchgeführt wurden. Es schien deshalb angezeigt, die Konzentrationen der interessierenden Ionen in einer temperaturunabhängigen Masseinheit auszudrücken. Entsprechend wurde als Ionenmedium eine 3 *m* NaClO₄-Lösung gewählt.

Bestimmung von h . Die Wasserstoffionenkonzentration der equilibrierten Lösungen wurde durch EMK.-Messungen an der Kette [5]



bestimmt. Wir verwendeten METROHM Glaselektroden (Typ H) und Ag-Elektroden, die durch thermische Reduktion von Ag₂O hergestellt worden waren [6]. Sämtliche EMK.-Messungen wurden mit einem Radiometer-Kompensator PHM 4 (Ablesegenauigkeit 0,2 mV) durchgeführt. Da das Potential der Ag-Elektrode durch einen konstanten Gehalt von $[Ag^+] = 0,010 m$ fixiert ist, ergibt die NERNSTsche Gleichung für die EMK. der Kette A ($60^\circ C$, mV)

$$E = E_0 + 66,10 \log h + 66,10 \log \frac{\gamma_{H^+}}{\gamma_{Ag^+}}. \quad (1)$$

BIEDERMANN hat gezeigt [5], dass der Quotient $\gamma_{H^+}/\gamma_{Ag^+}$ für $h \leq 0,2[ClO_4^-]$ eine Konstante darstellt. Somit lässt sich (1) vereinfachen zu

$$E = E'_0 + 66,10 \log h. \quad (2)$$

E'_0 wurde durch Eichen des Elektrodensystems in Lösungen *L* bestimmt.

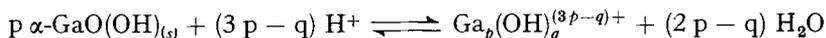
Galliumbestimmungen erfolgten komplexometrisch [7]. Die Leistungsfähigkeit der Methode wurde anhand einer Standardlösung, die durch Auflösen einer abgewogenen Menge von α -GaO(OH) bekannten Glühverlustes in überschüssiger HClO₄ hergestellt worden war, überprüft.

Der Fehler war auch in den verdünntesten Lösungen ($[Ga^{III}] = 0,005 m$) kleiner als 0,5%. Versuche, Ga^{III} gravimetrisch mit 5,7-Dibrom-8-hydroxy-chinolin zu bestimmen [8], führten zu Werten, die ausnahmslos um 1,5–2,5% zu hoch waren. Dies beruht auf der Schwerlöslichkeit

des Reagens, dessen Überschuss nur schwer durch Auswaschen zu entfernen ist. Ähnlich erfolglos blieben alle Bemühungen zur elektrogravimetrischen Bestimmung des Galliums aus alkalischen Lösungen.

Gleichgewichtseinstellung. Die Lösungen L wurden mit überschüssigem α -GaO(OH) versetzt und in mit Aluminiumfolien vor Lichteinwirkung geschützten Glaskolben im Ölbadthermostaten bei $60,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Der Auflösungsprozess wurde durch häufiges Umschütteln beschleunigt. In Vorversuchen wurde zunächst festgestellt, dass h unter diesen Bedingungen nach 6–8 Tagen einen stationären Wert erreicht. Die Ansätze der Hauptversuche wurden während 13–15 Tagen equilibriert und anschliessend zur EMK.-Messung unter Stickstoff in speziell konstruierte Vierhalskolben überführt. Zur abschliessenden Ga^{III}-Bestimmung wurden die Ansätze rasch abgekühlt und durch sorgfältige Filtration vom ungelösten Bodenkörper befreit.

Ergebnisse. – Setzt man voraus, dass im System Ga³⁺-H₂O-NaClO₄ weder Perchlorato- noch gemischte Hydroxo-Perchlorato-Komplexe auftreten, so lässt sich die Auflösung von α -GaO(OH) allgemein durch die Gleichung



wiedergeben. Aus dem Massenwirkungsgesetz folgt dann

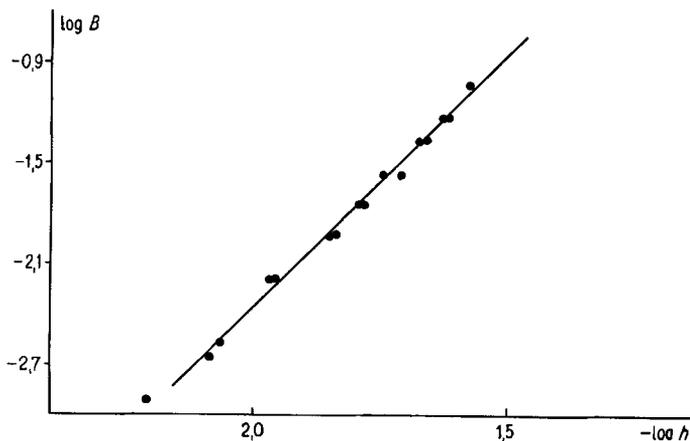
$$\frac{[\text{Ga}_p(\text{OH})_q^{(3p-q)+}]}{h^{(3p-q)}} = \frac{B}{p \cdot h^{(3p-q)}} = \text{konst.}$$

oder

$$d \log B / d \log h = 3p - q.$$

Trägt man $\log B$ gegen $\log h$ auf (Fig.), so zeigt sich, dass alle 16 Wertepaare auf einer Geraden liegen, deren Steigung ($d \log B / d \log h$) sich statistisch zu $2,95 \pm 0,05$ (Sicherheitsschwelle 95%) ergibt. Somit gilt mit guter Näherung

$$3p - q = 3.$$



Löslichkeit von α -GaO(OH).

Die eingezeichnete Gerade entspricht $\log *K_{s_0} = 3,66$.

Falls die Auflösung im wesentlichen über eine einzige Reaktion erfolgt, so ergibt die Protonenbilanz

$$H - h = 3B p^{-1} \quad \text{oder} \quad p = \frac{3B}{H - h}.$$

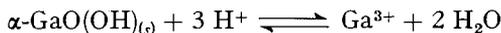
Aus dem Experiment (siehe Tabelle) folgt als Mittelwert für

$$p = 1,01_2 \pm 0,01_7$$

und daher

$$q = 0,0.$$

Somit lässt sich die Auflösungsreaktion im untersuchten Bereich durch die Gleichung



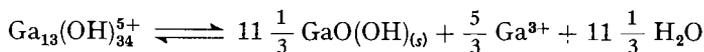
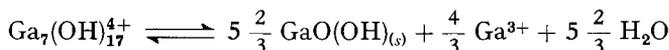
hinreichend beschreiben. Die Löslichkeitskonstante beträgt

$$\log *K_{s_0} = \log [\text{Ga}^{3+}] [\text{H}^+]^{-3} = 3,66 \pm 0,06 \quad (60^\circ\text{C}, 3 \text{ m NaClO}_4).$$

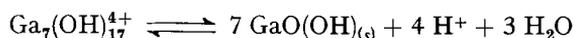
Löslichkeit von $\alpha\text{-GaO(OH)}$ bei 60°C und $I = 3 \text{ m NaClO}_4$

$H \cdot 10^3$	$-\log h$	$-\log B$	$3B/(H-h)$	$\log B \cdot h^{-3}$
300,0	1,57 ₇	1,029	1,026	3,70 ₂
200,0	1,62 ₇	1,228	1,007	3,65 ₃
200,0	1,62 ₀	1,228	1,009	3,63 ₂
150,0	1,66 ₂	1,358	1,025	3,62 ₈
150,0	1,67 ₇	1,361	1,014	3,67 ₀
100,0	1,71 ₃	1,560	1,026	3,57 ₉
100,0	1,74 ₇	1,555	1,017	3,68 ₆
70,00	1,78 ₅	1,739	1,021	3,61 ₆
70,00	1,79 ₈	1,735	1,020	3,65 ₉
50,00	1,84 ₀	1,915	1,028	3,60 ₅
50,00	1,85 ₃	1,923	0,997	3,63 ₆
30,00	1,97 ₁	2,186	1,012	3,72 ₇
30,00	1,96 ₄	2,187	1,013	3,70 ₅
16,69	2,06 ₇	2,558	1,020	3,64 ₃
15,00	2,08 ₉	2,646	0,990	3,62 ₁
10,00	2,21 ₂	2,906	0,964	3,73 ₀

Diskussion. – Während der zahlenmässige Wert der Löslichkeitskonstanten infolge Mangels an Vergleichsdaten zu keinem Kommentar Anlass gibt, erstaunt die Tatsache, dass beim Auflösen von $\alpha\text{-GaO(OH)}$ – auch mit verdünnten Säuren – keine Hydroxokomplexe entstehen. Fügt man nämlich umgekehrt Lauge zu $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösungen, so lässt sich eine Niederschlagsbildung erst feststellen, wenn Z , die Zahl der pro Ga^{3+} -Ion zugefügten OH^- -Ionen, einen Wert von 2,5 übersteigt. Lösungen mit $Z < 2,5$ bleiben bei Raumtemperatur monatelang klar [3], während sich bei $50\text{--}60^\circ\text{C}$ speziell in Lösungen mit $Z > 2,0$ nach einigen Tagen eine Fällung bildet. Über die Zusammensetzung der in diesen klaren Lösungen vorhandenen Hydroxokomplexe ist bisher wenig bekannt geworden. Orientierende Untersuchungen [9] führten zur Vermutung, dass die homogene Hydrolyse des Ga^{3+} -Ions bei 50°C in $3 \text{ M} (\text{Na})\text{ClO}_4$ ähnlich wie bei Al^{III} [5] zunächst zu $\text{Ga}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$ und $\text{Ga}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$ führt (mit $\log * \beta_{17,7} = -29,3$ und $\log * \beta_{34,13} = -57,6$). Diese Komplexionen sind aber offensichtlich instabil und zerfallen nach



bzw.



in $\text{GaO}(\text{OH})$, Ga^{3+} -Ionen und Wasserstoff-Ionen. Eine ähnliche Instabilität der Hydroxokomplexe in bezug auf das feste Oxid oder Hydroxid wurde früher bei Fe^{III} [10] und Tl^{III} [11] beobachtet.

Wir danken Herrn Dr. R. GRAUER für wertvolle Diskussionen. Den Herren W. RUTISHAUSER und R. FRANK sei für die Mithilfe bei der Konstruktion des Ölbadthermostaten bestens gedankt. Die Arbeit wurde finanziell unterstützt vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt 3981).

SUMMARY

The solubility equilibrium of $\alpha\text{-GaO}(\text{OH})$ has been investigated at 60°C in solutions of perchloric acid having a constant ionic strength $I = 3 \text{ m}$ (Na, H) ClO_4 . The hydrogen ion concentration of the equilibrated solutions was measured with a glass electrode and the concentration of the dissolved Ga^{III} was determined by chelometric titration. The experimental data can be explained by assuming the equilibrium



Institut für anorganische,
analytische und physikalische Chemie
der Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 10. Mitteilung: P. SCHINDLER, H. ALTHAUS, F. HOFER & W. MINDER, *Helv.* 48, 1204 (1965).
- [2] N. R. FETTER, Thesis 1957, Univ. Oregon. Univ. Microfilms 20195.
- [3] C. S. PATTERSON & S. Y. TYREE, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 1821 (1957); J. K. RUFF & S. Y. TYREE, *ibid.* 80, 5654 (1958).
- [4] G. BIEDERMANN, *Arkiv Kemi* 9, 277 (1956).
- [5] G. BIEDERMANN, *Svensk Kemisk Tidskrift* 76, 1 (1964).
- [6] E. GÜNTEMBERG, *Z. physikal. Chem.* 123, 199 (1926).
- [7] J. KINNUNEN & B. WENNERSTRAND, *Chemist-Analyst* 46, 92 (1957).
- [8] E. GASTINGER, *Z. analyt. Chem.* 126, 373 (1944).
- [9] H. GAMSJÄGER & P. SCHINDLER, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] G. BIEDERMANN & P. SCHINDLER, *Acta chem. Scand.* 11, 731 (1957).
- [11] P. SCHINDLER, *Helv.* 41, 527 (1958).