

Die Konstitution der basischen Salze.

Von
E. Hayek.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 16. April 1946. Vorgelegt in der Sitzung am 27. Juni 1946.)

Die basischen Salze, definiert als salzartige Verbindungen, in denen ein Teil des Anions durch Hydroxylgruppen oder Sauerstoff ersetzt ist, sind in Natur und Technik häufig anzutreffen. Zusammensetzung und Eigenschaften der Stoffklasse zeigen die verschiedensten Abstufungen. Neben hochbasischen Mineralien wie Atakamit, einem dreiviertelbasischen Kupferchlorid $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$, findet sich der Hauptbestandteil der Säugetierknochen Hydroxylapatit als nur einzehntelbasisches Phosphat des Calciums $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. Technische Anwendung finden basische Salze als unlösliche Pigmentfarbstoffe, wie die Bleiverbindungen Chromrot und Bleiweiß, aber auch als Lösungen wie beispielsweise die Chromsulfate als Gerbstoffbrühen. Zemente, Lötmittel, pharmazeutische Präparate sind andere Anwendungsgebiete der Stoffklasse, Korrosionserscheinungen Ursachen ihrer spontanen Entstehung — um nur einige wichtige Beispiele zu nennen.

Der stets zunehmenden praktischen Bedeutung der basischen Salze stand lang keine entsprechende wissenschaftliche Bearbeitung gegenüber. Erst in den letzten Jahren ist durch Arbeiten von *Feitknecht*¹ und des *Verfassers*² grundsätzliche Klärung über die Existenzbedingungen definierter Verbindungen geschaffen worden, zunächst so weit es sich um praktisch unlösliche Stoffe handelt. Auf Grund der dort festgelegten Gesetzmäßigkeiten, die auf Massenwirkungsgesetz und Phasenregel beruhen, ist es jetzt möglich, sich einen Überblick darüber zu verschaffen,

¹ *W. Feitknecht*, *Helv. chim. Acta* **13**, 22 (1930); **16**, 428 (1933); **16**, 1302 (1933).

² *E. Hayek*, *Z. anorg. Chem.* **207**, 41 (1932); **216**, 315 (1934); **219**, 296 (1934); *Mh. Chem.* **65**, 585 (1934).

welche Verbindungen aus der Unzahl der beschriebenen, angeblich reinen Stoffe tatsächlich als definiert gelten können. Diese Gesetzmäßigkeiten werden im ersten Teil dieser Arbeit diskutiert.

Außerdem liegt eine Anzahl neuerer Arbeiten von *W. D. Treadwell*³, *H. W. Kohlschütter*⁴, *G. Jander*⁵, *M. Prytz*⁶ und anderen vor, welche das Gebiet der löslichen basischen Salze betreffen. Die Konstitution dieser Verbindungen läßt sich mit Hilfe von vor längerer Zeit vom *Verfasser* entwickelten Anschauungen² über den Vorgang der Löslichkeit von Metalloxyden in ihren Salzlösungen befriedigend erklären, die sich zunächst allerdings nur auf zweiwertige Kationen bezogen. Sie werden in umfassenderer Form unten wiedergegeben. Die gesamten Forschungsergebnisse, welche die Konstitution der basischen Salze betreffen, wurden kürzlich in einer ausführlichen kritischen Studie zusammengefaßt⁷, dabei wurden Gesetzmäßigkeiten über den Aufbau klargelegt, über welche im letzten Teil dieser Abhandlung berichtet werden soll.

Die erste grundsätzliche auf dem Gebiet zu lösende Frage war, ob die basischen Salze, und zwar zunächst die festen, überhaupt definierte Verbindungen darstellen und welche Zusammensetzung sie aufweisen. Positive Antwort darauf gaben in exakter Weise Gleichgewichtsmessungen im System Metalloxyd—Salz—Wasser, wie sie z. B. durch Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung der Systeme bis zur Konstanz der Leitfähigkeit vom Verfasser durchgeführt worden sind². Solche Ergebnisse an Zinkchlorid, Kupfersulfat und -chromat sowie ähnliche Resultate von *Feitknecht*¹ an Zinksulfat sind in Fig. 1 zusammengestellt, die zeigt, welche stabilen Bodenkörper sich bei normaler Temperatur in den entsprechenden Systemen Salz—Oxyd—Wasser in Abhängigkeit von der Salzkonzentration — aufgetragen als Logarithmus der Normalität — bilden. Die Formeln sind der Übersichtlichkeit halber als Molekülverbindungen wiedergegeben.

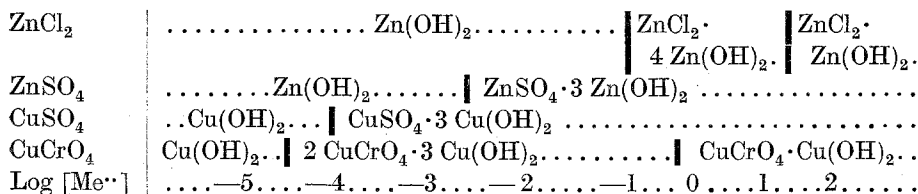


Fig. 1. Stabilitätsgebiete basischer Salze in den Neutralsalzlösungen.

³ *W. D. Treadwell* und *M. Zürcher*, *Helv. chim. Acta* 15, 980 (1932).

⁴ *H. W. Kohlschütter*, *Z. physik. Chem., Abt. B* 42, 249 (1939); — *Z. anorg. allg. Chem.* 248, 319 (1941). — *Kolloid-Z.* 96, 237 (1941).

⁵ *G. Jander* und *A. Winkel*, *Z. anorg. allg. Chem.* 193, 1 (1930); 200, 249 (1931). — *G. Jander* und *W. Scheele*, *Z. anorg. allg. Chem.* 206, 241 (1932).

⁶ *M. Prytz* und *P. Nagel*, *Z. anorg. allg. Chem.* 227, 65 (1936).

⁷ *E. Hayek*, *Habilitationsschrift*. Innsbruck. 1946.

Es zeigt sich, daß in den konzentrierten Lösungen niederbasische Salze, in den verdünnten höher basische Salze stabil sind und außerdem, daß die Stabilitätsgebiete, auch wenn eine Ionenart die gleiche ist, sehr verschieden sein können. Praktische Bedeutung haben diese Tatsachen besonders für die Ausfällung von Hydroxyden aus ihren Salzlösungen mit Hydroxylion. Z. B. ist aus Fig. 1 zu ersehen, daß das erste Fällungsprodukt aus einer einzehntel normalen oder verdünnteren Zinkchloridlösung mit Lauge reines Hydroxyd sein muß, während aus einer einhundertstel normalen Zinksulfatlösung noch dreiviertelbasisches Salz fällt. Eine Kupfersulfatlösung ergibt mit Hydroxylion erst unter einzehntausendstel Normalität reines Hydroxyd, bezw. die aus konzentrierterer Lösung zuerst entstehende Fällung des dreiviertelbasischen Salzes geht erst dann mehr oder weniger langsam in Hydroxyd über, wenn die Kupferionenkonzentration auf diesen niederen Wert herabgesunken ist. Auf Grund dieser Tatsachen erscheint erklärlich und als zweiter Punkt grundsätzlich wichtig, daß durch Fällung aus Metallsalzlösungen nur unter besonderen Umständen anionenfreie Hydroxyde, aber auch nur schwer reine basische Salze erhalten werden können, besonders dann nicht, wenn die manchmal bei normaler Temperatur Wochen und Monate erfordernde Gleichgewichtseinstellung nicht abgewartet wird.

Als dritte wesentliche Feststellung gilt, daß für die Ausfällung eines basischen Salzes nicht nur die Konzentration der Hydroxylionen, sondern auch die des entsprechenden Kations und Anions maßgebend ist. Dies konnte *Feitknecht*¹ exakt bestätigen durch Berechnung von Löslichkeitsprodukten für verschiedene basische Salze. *Hayek*² konnte durch Vergrößerung der Anionenkonzentration mittels Zusatz von Alkalisalzen, z. B. zu Bleisalzlösungen, das Auftreten sonst nicht leicht faßbarer Verbindungen ermitteln und das Ergebnis für die Ausarbeitung einer maßanalytischen Methode verwerten.

Obwohl auf Grund dieser Erkenntnisse nunmehr die Darstellung wohldefinierter Verbindungen möglich ist, stößt die Gewinnung von gut ausgebildeten Kristallen zum Zwecke der Röntgenstrukturanalyse auf große Schwierigkeiten, da die Kristallisationsgeschwindigkeit der basischen Salze im Verhältnis zur Keimbildungsgeschwindigkeit sehr gering ist. Die wenigen vorliegenden exakten Strukturanalysen ergaben Schichtengitter, wie sie z. B. bei $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ (*Hoard* und *Grenko*⁸), nach der Struktur der beiden Bestandteile auch zu erwarten sind. Auf Schichtenstruktur hat auch *Feitknecht*⁹ auf Grund von Pulverdiagrammen bei zahlreichen basischen Salzen und instabilen Zwischentypen ge-

⁸ *J. L. Hoard* und *J. D. Grenko*, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. 87, 110 (1934).

⁹ *W. Feitknecht*, Helv. chim. Acta 16, (1933) und folgende.

geschlossen. Jedenfalls hat man bisher keine Anhaltspunkte dafür, irgendwelche abgrenzbare Komplexe im Gitter unterscheiden zu können, sondern man kann nur die einzelnen Schichtenpakete, also je eine Schichte Cl-, Cd- und OH-Ionen beim Cadmiumhydroxychlorid, als Riesenmolekel auffassen, die durch schwächere Valenzkräfte mit den darunter und darüber liegenden Paketen verbunden sind. Das Schichtenbauprinzip ist anscheinend für die kristallisierten basischen Salze die Regel, mit der Ausnahme der sehr nieder basischen Salze wie Hydroxylapatit für die eine Art Koordinationsgitter gelten kann¹⁰.

Ebensowenig wie man aus der Struktur des kristallisierten Cadmiumchlorides, welches ein Schichtengitter bildet, auf seine Konstitution in Lösung schließen kann, worin Autokomplexe etwa der Formel $[\text{CdCl}_4]'$ vorkommen, ist dies bei den basischen Salzen möglich. Ihre Lösungen erhält man durch Behandeln der Oxyde oder Hydroxyde mit Salzlösungen, und zwar mit konzentrierten wie beim Zink oder verdünnten wie bei Blei, Beryllium und den dreiwertigen Metallen. Die nächstliegende Erklärung, daß Ionen vom Typ MeOH^+ entstehen, ist nicht zutreffend, weil höhere Basizitätsgrade erreicht werden können, z. B. bei Bleiperchlorat, wo ein zweidrittelbasisches Salz $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})_2$ von *Weinland*¹¹ im festen wie auch im gelösten Zustand festgestellt worden ist. Bei den dreiwertigen Kationen Fe^{+++} , Al^{+++} und Cr^{+++} spricht die Stabilität einer basischen Lösung der formalen Zusammensetzung $\text{Me}(\text{OH})_2^+$ — wobei also drei Äquivalenten Metall nur ein Äquivalent Säurerest gegenübersteht — gegenüber Salzsäure gegen ein solches einfaches Ion, worauf bereits *H. W. Kohlschütter* hingewiesen hat⁴.

Der Verfasser hat daher bereits vor längerer Zeit² die Auflösung von Metalloxyden oder Hydroxyden in ihren Salzlösungen dadurch erklärt, daß eine Komplexbildung durch Anlagerung der Hydroxyde an das Kation eintritt entsprechend der Gleichung



Es hat sich nämlich gezeigt, daß amphotere Hydroxyde — von den zweiwertigen Metallen Zink und Blei — viel höhere Konzentrationen gelöster basischer Salze geben als rein basische Schwermetallhydroxyde wie Mangan oder Nickel. Die amphoteren Hydroxyde sind noch weniger typische Ionenverbindungen als die rein basischen, bei welchen die polarisierende Wirkung der Kationen — d. h. die Dipol-induzierende Wirkung auf das Anion, welche elektrische Asymmetrie erzeugt — sich bereits in der Schichtengitterstruktur äußert, die ja einen Übergang vom Iongitter zum Molekülgitter darstellt. Diese polarisierende Wirkung ist um so größer, je kleiner das Kation, je stärker es geladen und je weniger

¹⁰ *H. Mehmel*, Z. physik. Chem., Abt. B **15**, 223 (1931).

¹¹ *R. Weinland* und *P. Stroh*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 2706 (1922).

edelgasähnlich seine Elektronenhülle ist. Die allseitige feste elektrostatische Bindung ist bei solchen Verbindungen zugunsten einer mehr einseitigen abgeschwächt, die Herauslösung eines Moleküls aus dem Gitterverband wird daher bereits leichter möglich sein, als bei reinen Ionenverbindungen. Die gelösten Hydroxymoleküle weisen aber noch stark polaren Charakter auf und werden ähnlich wie Wasser und andere Dipolmoleküle an das Salzkation unter Bildung von Komplexen der Formel $[\text{Me}\{\text{Me}(\text{OH})_m\}_n]^{m+}$ angelagert.

Diese Formulierung entspricht der Auffassung *Alfred Werners*¹² von den ol-Verbindungen, wobei die Hydroxylgruppen Nebenvalezen gegen das Kation äußern sollen. Die Formel wurde von *Werner* auf die festen basischen Salze angewendet, für die sie, wie später die Röntgenstrukturanalysen ergaben, nicht zutreffend ist, da bei diesen, wie oben dargelegt, Schichtenstrukturen vorherrschen, die keine Abgrenzung von Komplexen zulassen. Die Auffassung hatte nur formale Bedeutung und sollte nichts über das Wesen der Bindung aussagen. In der neuen Fassung gibt sie jedoch für die basischen Lösungen als Anlagerungsverbindungen der Hydroxyde eine gute Deutung. Durch *Reiff*¹³ wurden die obigen Anschauungen von *Hayek* einer ausführlichen experimentellen Untersuchung unterzogen und für das basische Bleiperchlorat voll bestätigt.

Man kann die Anlagerung eines Hydroxydes an das zentrale Kation aber auch im Sinne der Kovalenztheorie in der Weise deuten, daß die unanteiligen Elektronenpaare der Hydroxylsauerstoffe eine neue Schale des zentralen Kations aufbauen. In ähnlicher Weise wird dies bei den Komplexen der Schwermetalle mit anderen Hydroxylverbindungen, wie z. B. Weinsäure, der Fall sein.

Die Erklärung des Lösungsvorganges der Hydroxyde und die Formulierung als Anlagerungsverbindung wird auch gestützt durch einen analogen Vorgang, den der *Verfasser*¹⁴ in der Auflösung von schwerlöslichen Halogeniden und Chalkogeniden in konzentrierten Schwermetallsalzlösungen gefunden hat, wobei es auch möglich war, feste, gut kristallisierte Verbindungen abzuschneiden. Beispielsweise ist eine entsprechende Verbindung aus der Lösung von Silberbromid in Quecksilberperchlorat zu formulieren als $[\text{Hg}(\text{AgBr})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$.

Bei den vierwertigen und höher geladenen Kationen sind Lösungsvorgänge der beschriebenen Art bisher nicht bekannt geworden. Hingegen sind die Verbindungen vom Typus des ZrOCl_2 und TiOSO_4 hier anzuführen, die in fester und gelöster Form bekannt sind. Beim sechswertigen Uran sind sogar das UO_2Cl_2 und das UO_2SO_4 die in wässriger Lösung

¹² *A. Werner*, Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, 3. Aufl., S. 117. 1913.

¹³ *F. Reiff*, Z. anorg. allg. Chem. **229**, 300 (1936).

¹⁴ *E. Hayek*, Z. anorg. allg. Chem. **223**, 382 (1935).

allein stabilen Salze, da die entsprechenden Neutralsalze auch in Gegenwart von starken Säuren nicht unzersetzt existenzfähig sind.

Im Gegensatz zu den höherwertigen Kationen sind von den einwertigen basische Salze überhaupt nicht bekannt. Auch nicht vom Silber, welches am ehesten dazu befähigt erscheint, und dies trotz der Tatsache, daß analoge Verbindungen durch Auflösen der Silberhalogenide in konzentrierter Salzlösung dargestellt werden konnten. Im festen Zustand wurden u. a. $\text{AgF} \cdot \text{AgJ}$ und $2 \text{AgClO}_4 \cdot \text{AgJ}$ erhalten^{14, 15}.

Neben dem sehr wichtigen Einfluß des Kations auf die Konstitution der basischen Lösungen ist in bezug auf die Wertigkeit und Struktur des Anions die Feststellung von *Lottermoser* und *Schmidt*¹⁶ charakteristisch, wonach die „Verolungsgeschwindigkeit“, d. h. die Geschwindigkeit des Unempfindlichwerdens frisch hergestellter basischer Chromisalzlösungen gegen Säuren, in der Reihenfolge Sulfat < Chlorid < Nitrat < Perchlorat steigt. Eine Erklärung hierfür kann dadurch gegeben werden, daß die Verolung, die eine Verdrängung der unmittelbar an das Kation gebundenen Säurereste durch Hydroxyle bedeutet, bei dem zweifach geladenen Sulfatrest und dem einfach geladenen aber leicht polarisierbaren Chlorion schwerer vor sich gehen muß als bei den hoch symmetrischen sauerstoffreichen Ionen, besonders dem Perchlorat-Ion.

Wertigkeit des Anions des Kations	1	2	3	4
1	—	—	—	—
2	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$ $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{CaCl}_2 \cdot 3 \text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{PbCl}_2 \cdot 4 \text{PbO}$ $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})_2$ löslich und fest $\text{Be}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{Be}(\text{OH})_2$ nur in Lösung	$\text{ZnSO}_4 \cdot 3 \text{Zn}(\text{OH})_2$ $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ $\text{PbSO}_4 \cdot 4 \text{PbO}$ $\text{BeSO}_4 \cdot 2 \text{Be}(\text{OH})_2$ nur in Lösung	$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3 \text{Zn}(\text{OH})_2$ $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ $3 \text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ $3 \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ $2 \text{Be}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Be}(\text{OH})_2$ fest	— — — — — — —
3	$\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3$ nur in Lösung FeOCl fest $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{Fe}(\text{OH})_3$ nur in Lösung	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{Al}(\text{OH})_3$ nur in Lösung $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SO}_3 \cdot \text{aq}$ fest	$\text{AlPO}_4 \cdot \text{Al}(\text{OH}, \text{F})_3$ fest $\text{FePO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3$ fest	— — —
4	ZrOCl_2 löslich	TiOSO_4 löslich	—	—
6	UO_2Cl_2 löslich	UO_2SO_4 löslich	—	—

Fig. 2. Zusammenstellung definierter basischer Salze in der höchstbasischen Form. (Ohne Berücksichtigung des Wassergehaltes.)

¹⁵ E. Hayek, Mh. Chem. 68, 29 (1936).

¹⁶ A. Lottermoser und H. Schmiel, Kolloidchem. Beih. 45, 211 (1937).

Wenn man auf Grund der vorstehend entwickelten Erkenntnisse aus der großen Zahl der bekannt gewordenen basischen Salze typische definierte Verbindungen in der höchstbasischen Form zusammenstellt und nach der Wertigkeit von Kation und Anion ordnet, so erhält man Fig. 2. Aus dieser kann man die folgenden Gesetzmäßigkeiten ablesen, die sich auch aus der Zusammenfassung der theoretischen Betrachtungen ergeben.

1. Die Tendenz zur Bildung hochbasischer Salze im festen Zustand nimmt mit steigender Wertigkeit des Anions ab.

2. Die Tendenz zur Bildung stabiler Lösungen basischer Salze nimmt mit steigender Wertigkeit und steigender polarisierender Wirkung des Kations zu. Sie fällt mit steigender Wertigkeit des Anions.

Wenn man berücksichtigt, daß basische Salze einwertiger Kationen überhaupt nicht bekannt sind, während vom sechswertigen Uran umgekehrt keine neutralen Salze in wässriger Lösung bestehen, kann man Satz 2 verallgemeinern und sagen, daß die Tendenz zur Bildung basischer Salze allgemein mit steigender Wertigkeit des Kations und dessen polarisierender Wirkung zunimmt. Die größte Vielfältigkeit der Stoffklasse, d. h. die größte Verschiedenheit in der Zusammensetzung und häufig mehrere Typen aus gleichem Anion und Kation findet sich allerdings bei den Verbindungen zwei- und dreiwertiger Metalle.