

Hydroxyperchlorate zweiwertiger Metalle und ihre Lösungen*.

Von

E. Hayek und E. Schnell.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. März 1954.)

Die Aufnahmefähigkeit der Perchloratlösungen zweiwertiger Metalle für die entsprechenden Metalloxyde wurde untersucht und die entstehenden komplexen Lösungen, welche bei den Blei-, Quecksilber- und Bariumsalzen besonders deutlich auftreten, in bezug auf Oxydgehalt, pH-Werte und die Absorptionsspektren untersucht, sowie die als Bodenkörper auftretenden neuen basischen Salze röntgenographisch identifiziert. Der Aufbau der Komplexe wird diskutiert, wobei sich ergibt, daß einerseits die größten und andererseits die kleinsten Ionen bevorzugt zur Bildung basischer Lösung fähig sind, viel weniger aber die Zwischengrößen. Die untersuchten Lösungen und die Bodenkörper zeigen analoge Komplexzusammensetzung.

Einige Metallsalze sind bekanntlich befähigt, in ihren wäßrigen Lösungen mehr Äquivalente Metall als Säurerest zu enthalten. Hierzu gehören vor allem die für Gerbzwecke sehr wichtigen basischen Chromsalze und die Lösungen basischer Aluminiumsalze, die in letzter Zeit für Gaswaschung und andere Zwecke Bedeutung gewonnen haben. Die Struktur dieser Lösungen dreiwertiger Ionen ist wegen des häufig kolloiden Charakters wenig übersichtlich. Über die basischen Lösungen, die bei hydrolytischen Vorgängen entstehen, liegen einige Untersuchungen aus letzter Zeit vor¹. Hingegen ist die Aufnahmefähigkeit der Metallsalzlösungen, insbesondere konzentrierter, für die entsprechenden Oxyde weniger bearbeitet worden, obwohl sie bei zweiwertigen Ionen zu definierten Produkten führt.

* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ Zum Beispiel R. Schaal und J. Faucherre, Bull. soc. chim. France 14, 927 (1947) sowie F. Granér und L. Sillén, Acta Chem. Scand. 1, 631 (1947).

Die Löslichkeit von zweiwertigen Metalloxyden in wäßrigen Lösungen ihrer Salze hat der eine von uns vor längerer Zeit durch Messungen an den Chloriden behandelt² und gefunden, daß eine gewisse Parallelität mit dem amphoteren Charakter der aufgenommenen Metallhydroxyde besteht. Später wurde die Arbeit auf andere Salze erweitert³ und auch schwerlösliche Halogenide und Sulfide in die Untersuchungen einbezogen. Die von uns zur Erklärung der Löslichkeitserscheinungen aufgestellte Formulierung eines Kationenkomplexes wurde von *Reiff*⁴ für das basische Bleiperchlorat durch Überführungsmessungen überprüft und bestätigt, während derselbe Autor⁵ sie beim basischen Bariumperchlorat für nicht zutreffend erachtete. Wie wir unten zeigen, ist dies nur in den von *Reiff* untersuchten verdünnten Lösungen berechtigt, während in konzentrierten sich der gleiche Komplex bildet.

Es schien erwünscht, das Versuchsmaterial durch exakte Messungen an Perchloratlösungen zu erweitern, weil dieses Anion nicht zur Komplexbildung neigt, so daß klarere Ergebnisse erhalten werden können als bei den Chloriden, die in konzentrierten Lösungen durch geringe Dissoziation oder Chlorokomplexe verwickeltere Verhältnisse aufweisen. Die Isolierung der Bodenkörper und Messungen der pH-Werte sowie insbesondere der Absorptionsspektren sollten weitere Einblicke in die Struktur dieser komplizierten Systeme geben.

I. Löslichkeitsversuche.

Die Versuche wurden zwecks Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei 90° durchgeführt. Die Apparatur bestand aus einem Dreihalskolben von 150 ccm, welcher in einem Ölbad auf $\pm 0,5^\circ$ konstant erhitzt werden konnte. Durch das mittlere Ansatzrohr ging mit KPG-Verschluß ein Rührer, in den anderen Öffnungen befanden sich Kühler und Thermometer. Durch ein durch den Kühler geführtes Rohr konnte zwecks Luftverdrängung Stickstoff eingeleitet werden. Das Thermometer konnte durch eine Leitfähigkeitszelle oder durch das Anschlußrohr einer Filtrierapparatur ersetzt werden, welche heiße Filtration bei Luftabschluß durch eine Glasfilternutsche gestattete.

Die Perchloratlösungen wurden durch Auflösen einer eingewogenen Menge Oxyd in der Säure hergestellt, dann zusätzliches Oxyd durch einen Pulvertrichter in die Apparatur unter Erhitzen und Rühren portionsweise eingeführt, bis sich zirka 2 g nicht mehr lösten. Die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen dem Oxyd bzw. dem Umwandlungsprodukt und der Lösung wurde zum Teil durch Leitfähigkeitsmessung, meist aber genauer durch Entnahme kleiner Proben verfolgt. Die Konstanz war in der Regel nach einigen Stunden erreicht, was Zusammensetzung der Lösung und Bildung von Hydroxysalz betrifft. Das Gleichgewicht der Hydratation der Oxyde, welche unter

² E. Hayek, Z. anorg. Chem. **219**, 296 (1934).

³ E. Hayek, Z. anorg. Chem. **223**, 382 (1935).

⁴ F. Reiff und A. Müller, Z. anorg. Chem. **229**, 285 (1936).

⁵ F. Reiff und A. Müller, Z. anorg. Chem. **229**, 305 (1936).

Umständen lange Zeit in Anspruch nimmt, wurde nicht immer abgewartet bzw. untersucht.

Von einer Löslichkeit des Oxyds bzw. Hydroxyds in der Salzlösung kann natürlich nur dann gesprochen werden, wenn Oxyd bzw. Hydroxyd Bodenkörper ist. Wie unten ersichtlich, ist dies nur in den verdünnteren Lösungen der Fall, in den konzentrierteren sind es basische Salze. Diese sind mit Ausnahme des $\frac{2}{3}$ basischen Bleiperchlorats nicht kongruent in Wasser löslich.

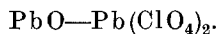
Da nicht die Gleichgewichtslage bei einer bestimmten Temperatur, sondern die relative Aufnahmefähigkeit der Salzlösungen für die Oxyde festgestellt werden sollte, konnte nach Abtrennung vom Bodenkörper die Analyse bei Zimmertemperatur vorgenommen werden. Die angegebenen Konzentrationen beziehen sich demnach meist nicht auf 90°, sondern auf eine niedrigere, in der Tabelle verzeichnete Temperatur.

In bezug auf die Bestimmung des Oxydgehaltes ist die direkte Titration mit einer Säure oder Vorlage gemessener Säure und Zurücktitrieren dort möglich, wo das pH der reinen Salzlösung nicht auf zu stark saurem Gebiete liegt, um noch einen Indikatorumschlag oder Potentialsprung (Glaselektrode) erkennen zu lassen. Dies war der Fall bei Pb, Mg, Ca und Ba, während Lösungen der Perchlorate von Cu, Cd, Zn und Hg zu stark sauer reagieren und der Oxydgehalt sich nur aus der Differenz der Metall- und Perchloratbestimmung ergibt. Die zum Teil sehr hohe Azidität der Neutralsalzlösungen wird unten näher behandelt.

Die pH-Bestimmung wurde mit Glaselektroden aus Corning 015 Glas durchgeführt, die mit Pufferlösungen geeicht waren. In Verbindung mit einem Röhrenvoltmeter konnten die pH-Werte von 1 bis 11 mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05$ pH-Stufen bestimmt werden. Die darunter bzw. darüber liegenden Werte sind extrapoliert und dementsprechend weniger genau. Dieselben Glaselektroden wurden auch für die potentiometrische Titration verwendet. Die Perchloratbestimmung erfolgte nach der kürzlich angegebenen Methode⁶.

Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Im einzelnen ist hierzu folgendes zu bemerken:



Dieses System nimmt durch die große Aufnahmefähigkeit der Salzlösung für PbO eine Sonderstellung ein und ist wegen der außerordentlichen CO₂-Empfindlichkeit der oxydhaltigen Lösungen nur unter völligem Ausschluß von Kohlendioxyd, praktisch unter Stickstoff, zu untersuchen. Aus unseren früheren Untersuchungen² ergab sich bereits, daß die Lösungen meist maximal 2 Mole Oxyd pro Mol Salz aufnehmen konnten. Nur

⁶ E. Schnell, Österr. Chem.-Ztg. 54, 52 (1953).

Tabelle 1. Aufnahmevermögen der Perchloratlösungen zweiwertiger Metalle für die entsprechenden Oxyde.

Vers. Nr.	Analyse- temp. ° C	Mole Salz pro 1 Lösg.	Mole Oxyd pro 1 Lösg.	Mole Oxyd pro Mol Salz	pH 20°	Bodenkörper
Pb 1	20	0,0397	0,078	1,96	8,3	PbO rot
Pb 2	20	0,127	0,256	2,01	8,6	PbO gelb
Pb 3	20	0,530	1,09	2,06	7,9	PbO rot
Pb 4	52	1,49	2,96	1,99	8,2	PbO rot
Pb 5	90	0,958	1,90	1,98	8,2	PbO und (hier pro 1000 g) (bei 50°) $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})_2$
Hg 1	20	2,314	0,085	0,271	1,2	HgO gelb
Hg 2	20	0,322	0,092	0,286	1,1	HgO gelb
Hg 3	20	1,67	0,677	0,405	0,41	HgO gelb
Hg 4	90	2,47	1,54	0,624	— 0,45 (bei 50°)	HgO + $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{HgO}$
Cd 1	20	0,496	0,006	0,012	6,0	CdO
Cd 2	20	1,088	0,014	0,013	5,6	$\text{CdO} + \text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{Cd}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
Cd 3	20	2,46	0,060	0,024	4,3	nur basisches Salz
Cd 4	20	2,34	0,057	0,024	4,6	nur basisches Salz
Zn 1	20	1,07	0,010	0,009	4,1	ZnO
Zn 2	40	2,50	0,022	0,009	2,4	ZnO + basisches Salz
Zn 3	40	3,03	0,047	0,015	2,1	basisches Salz
Cu 1	40	1,016	0,008	0,0079	3,5	CuO
Cu 2	40	1,033	0,005	0,0048	3,6	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
Cu 3	40	2,49	0,04	0,017	2,2	CuO
Cu 4	40	3,60	0,08	0,022	—	$\text{CuO} + \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
Mg 1	20	0,60	0,0025	0,0042	8,2	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Mg 2	20	1,69	0,0089	0,0053	7,0	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Mg 3	20	3,06	0,347	0,113	6,0	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
Ca 1	20	0,541	0,015	0,028	11,6	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Ca 2	20	1,744	0,031	0,018	10,4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Ca 3	20	3,72	0,39	0,105	9,3	$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Ba 1	20	0,872	0,173	0,199	13,7	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Ba 2	20	1,17	0,176	0,150	13,8	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Ba 3	20	1,89	0,193	0,102	14,0	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Ba 4	20	2,56	0,245	0,096	14,4	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} + \text{BaOHClO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Ba 5	20	3,23	0,201	0,067	14,0	$\text{BaOHClO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

bei niederer Perchloratkonzentration schienen sich höhere Löslichkeiten zu ergeben. Nach unseren jetzigen Ergebnissen wurden diese aber nur durch Karbonatbildung, welches zunächst kolloid bleibt, vorgetäuscht.

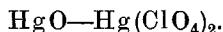
In analytischer Hinsicht ergab die Bestimmung des gelösten Hydroxyds durch Titration mit Perchlorsäure bei Indikation durch Glaselektrode

und Methylorange übereinstimmende Werte. Die Art des Bodenkörpers — PbO rot oder gelb — entsprach den eingebrachten Formen des Oxyds, Umwandlungen wurden hier nicht festgestellt. Bei der höchsten Konzentration war neben Oxyd das von *Weinland*⁷ beschriebene $\frac{2}{3}$ basische Salz $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{Pb}(\text{OH})_2$ Bodenkörper, welches sich auch aus der Lösung des Versuches 4 beim Abkühlen ausschied.

Dieses $\frac{2}{3}$ basische Salz ist als besondere Ausnahme bis zu großen Verdünnungen ohne Hydrolyse zu unlöslichen Produkten wasserlöslich. Seine Löslichkeit beträgt bei 24° 549 g pro Liter Lösung entsprechend 0,617 Mole, bei 90° 2820 g entsprechend 3,17 Mole pro Liter Lösung.

Die Existenz des $\frac{2}{3}$ basischen Salzes ergibt sich eindeutig auch aus einer potentiometrischen Titration mit CO₂-freiem NaOH. Es zeigte sich ein scharfer Potentialsprung bei Zusatz von 4,38 ccm 0,0981 n NaOH zu einer verdünnten Lösung von 6,00 ccm 0,0525 m $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung, während sich 4,33 ccm bei Entstehen der $\frac{2}{3}$ basischen Lösung ergeben sollten. Erst bei weiterem NaOH-Zusatz trat Trübung durch PbO ein.

Die große Empfindlichkeit der oxydhaltigen Lösungen gegen CO₂ ist verursacht durch die alkalische Reaktion (letzte Spalte von Tabelle 1) bei allen Konzentrationen, welche um pH 8 liegt. *Reiff*³ hat einen konstanten Wert von etwa 7,2 für die $\frac{1}{2}$ basische Lösung festgestellt.



Die Aufnahmefähigkeit der Quecksilbersalzlösung für das Oxyd ist erheblich, wie schon früher festgestellt wurde³, aber geringer als bei Blei. Die Lösungen reagieren sehr stark sauer (vgl. unten), so daß keine CO₂-Empfindlichkeit besteht.

Das als Bodenkörper im Gemisch erhaltene basische Salz wurde durch Abkühlen der Lösung 4 isoliert und näher untersucht. Es sind zwar bereits verschiedene basische Quecksilberperchlorate beschrieben worden, jedoch handelt es sich hierbei nicht um kristalline Produkte, zum Teil mit inkompletten Analysen, und kein Salz der von uns gefundenen Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{HgO}$.

Die Reindarstellung dieses $\frac{3}{4}$ basischen Salzes ist schwierig, da es nur in einem engen Konzentrationsbereich (5,0 bis 5,6 n an HClO₄) ohne Verunreinigung durch die in den Nachbargebieten stabilen Verbindungen HgO und $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ erhältlich ist. Die besten Resultate wurden erzielt aus 22 g HgO und 12,2 ccm HClO₄, 70%ig (0,122 Mole), auf 25 ccm verdünnt, 1 Std. auf 90° erhitzt und abkühlen gelassen. Ausbeute 2 g. Zusatz von 4 g HgO zur Mutterlauge und Lösen wie oben ergibt nochmals reines Produkt.

⁷ R. *Weinland* und P. *Stroh*, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2706 (1922).

Analyse:

$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{HgO}$. Ber. Hg 76,46, ClO_4 18,96.
 Gef. Hg 74,85, 75,74, ClO_4 19,85, 19,59.

Eigenschaften: Durchsichtige, leicht gelblich gefärbte, prismatische Kristalle, bis 4 mm lang, monoklin prismatisch. An trockener Luft beständig, an feuchter sich gelb färbend, durch Wasser zu Oxyd zersetzt. In Aceton etwas löslich. Bei langsamem Erhitzen auf 200° zersetzlich unter Bildung

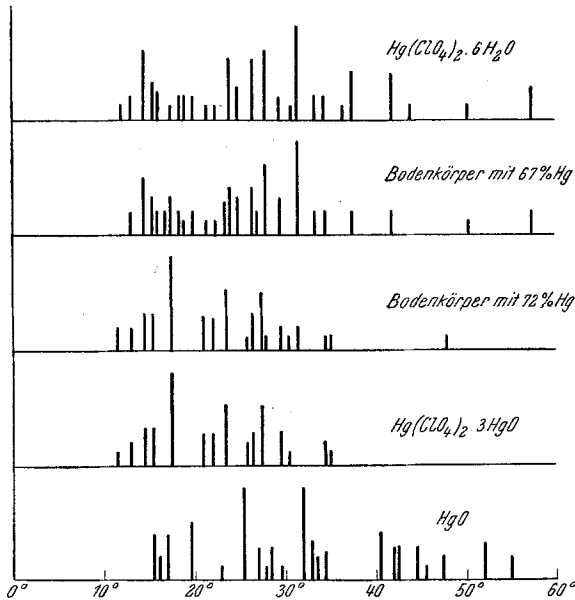
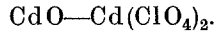


Abb. 1. Debyediagramme von Hg-Verbindungen.

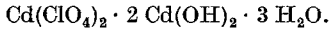
eines weißen Sublimats von Hg_2Cl_2 . Rasch erhitzt, verpuffend. Die Abweichung der Analyse ist auf einen geringen Gehalt von Neutralsalz zurückzuführen.

Zur eindeutigen Identifizierung wurden Kristallisate aus verschiedenen Lösungen durch Röntgenpulveraufnahmen geprüft und mit Diagrammen des Neutralsalzes und Oxyds verglichen. Bei einem Gehalt von 67 und 72% Hg konnten die Linien des Neutralsalzes noch erkannt werden, während das Produkt obiger Analyse ein charakteristisches Diagramm ohne die Linien der beiden Nachbarkörper ergibt, wie die folgenden schematischen Skizzen zeigen.

Ein niederer basisches Salz wurde unter den gegebenen Umständen nicht festgestellt.

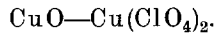


Beim Abkühlen der Lösungen von Versuch 3 und 4 schied sich eine geringe Menge glänzender Blättchen aus, von denen vor Analyse der Lösung filtriert wurde. Anscheinend ist es dieselbe Verbindung wie der weiße Bodenkörper. Dessen Analyse ergab:



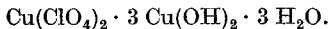
Ber. Cd 51,24, OH 10,34, ClO₄ 30,22.
Gef. Cd 51,11, 51,25, OH 10,23, 10,26, ClO₄ 29,60, 29,96.

Es handelt sich also um ein $\frac{2}{3}$ basisches Salz, welches in Lösungen, die über der Gleichgewichtskonzentration des Versuches 2 liegen, stabil ist.



Es wurde an Stelle von CuO in einem Falle Cu(OH)₂ eingesetzt und ein größenordnungsmäßig in die Reihe passendes Ergebnis erhalten. Der niederere Löslichkeitswert dürfte auf langsamere Reaktionsgeschwindigkeit des Cu(OH)₂ zurückzuführen sein.

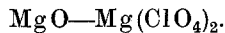
Der bei Abkühlung der Lösung von Versuch 4 und einem Parallelversuch ausgeschiedene Niederschlag wurde durch Waschen mit Äther isoliert. Die Analyse ergab:



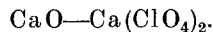
Ber. Cu 41,95, ClO₄ 32,65. Gef. Cu 41,95, 42,31, ClO₄ 31,73, 31,90.

Graugrünes, nicht hygroskopisches, kristallines Pulver.

Zur Identifizierung wurden Röntgenpulverdiagramme (Cu K α -Strahlung) im Vergleich mit CuO, Cu(OH)₂ kristallin nach Hayek⁸ aus ammoniakalischer CuO-Lösung, sowie aus Sulfat pseudomorph und neutralem Perchlorat hergestellt, woraus sich (Abb. 2) ergab, daß es sich um eine definierte Substanz handelt.

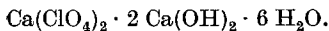


Das Oxyd wurde durch Glühen von MgCO₃ bei 850° hergestellt. Ein basisches Salz tritt nicht auf, auch keine Abscheidung beim Abkühlen der Lösungen. Bei Verdünnung der konzentrierten Lösungen findet Trübung und Fällung statt.



Das Oxyd wurde durch Glühen von CaCO₃ bis zur Karbonatfreiheit gewonnen. Beim Abkühlen von Versuch 3 schied sich ein $\frac{2}{3}$ basisches Salz aus. Analyse:

⁸ E. Hayek, Mh. Chem. 67, 352 (1936).



Ber. Ca 24,28, ClO_4 40,17, OH 13,74. Gef. Ca 23,95, ClO_4 40,17, OH 13,74.

Prismatische farblose Kristalle, rhombisch, bis 10 mm lang. Mäßig hygroskopisch, durch Wasser sofort hydrolysiert. Über H_2SO_4 konz. beständig, über dieser im Vak. oder über P_2O_5 durch Wasserabgabe trüb werdend. Bei 103° im Probierglas Wasser abgebend, bei 200° Entwicklung saurer Dämpfe.

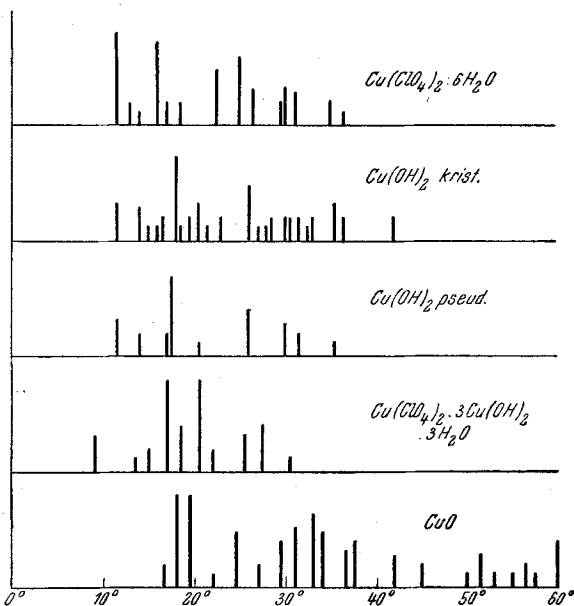
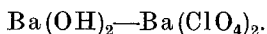
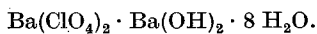


Abb. 2. Debyediagramme von Cu-Verbindungen.



Die Verhältnisse sind hier wegen der hohen Löslichkeit des Hydroxyds in Wasser (zirka 4 g bei 20° , über 100 g bei 90° in 100 ccm) stark verschieden von den anderen Systemen. Es wurde in jeweils 10 ccm Bariumperchloratlösung unter Stickstoffatmosphäre 1 bis 4 g Bariumhydroxyd-Oktohydrat unter Erwärmen gelöst und nach Abkühlen 2 Tage bei 20° stehen gelassen, dann filtriert, Filtrat und Rückstand analysiert, letzterer nach Waschen mit Äther. Der Bodenkörper des Versuches 5 erwies sich als $\frac{1}{2}$ basisches Salz:



Ber. Ba 42,3, ClO_4 30,5, OH 5,23. Gef. Ba 41,6, ClO_4 30,7, OH 4,86.

Farblose, stäbchenförmige Kristalle, bis 6 mm lang, leicht verwitternd. Im polarisierten Licht Auslöschung parallel und schräg ($14,7^\circ$) zur Längs-

richtung, im Gegensatz zum Neutralsalz, welches parallel und senkrecht zur Längsrichtung auslöscht.

Zur weiteren Identifizierung wurden Röntgenpulverdiagramme mit denen des $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und des Hydroxyds verglichen und festgestellt, daß das Präparat ein charakteristisches Diagramm ohne Linien von Neutralsalz und Hydroxyd zeigt.

II. Löslichkeit und pH-Werte der Neutralsalze.

Zur Auswertung der obigen Versuchsergebnisse waren einige Daten der Neutralsalzlösungen von Interesse. Diesbezügliche Messungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

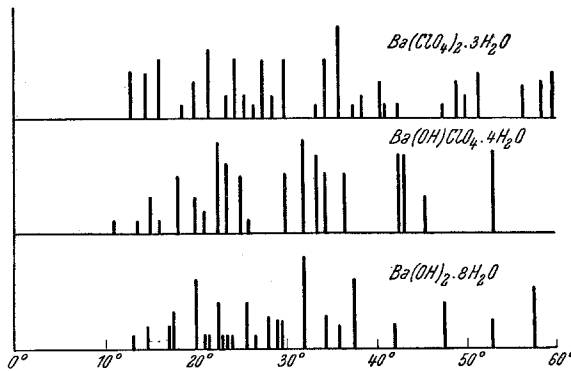


Abb. 3. Debyediagramme von Ba-Verbindungen.

Tabelle 2. pH-Werte reiner Perchloratlösungen.

	t °C	Mole/l	pH		t °C	Mole/l	pH
Pb(ClO ₄) ₂	20	0,17	3,5	Cu(ClO ₄) ₂	22	1,22	3,5
	20	0,34	3,4	gesättigt	22	2,86	2,1
	20	0,68	3,3	Mg(ClO ₄) ₂	22	1,00	5,6
Hg(ClO ₄) ₂	20	0,32	0,7	gesättigt	22	2,00	5,0
	20	1,67	— 0,2	Ca(ClO ₄) ₂	22	3,24	4,8
	20	2,46	— 1,0	gesättigt	22	1,00	5,7
Cd(ClO ₄) ₂	22	0,24	4,9	Ba(ClO ₄) ₂	22	2,00	4,8
	22	0,61	4,5	gesättigt	22	3,44	—
	22	1,12	3,9	Ba(ClO ₄) ₂	20	1,50	6,5
gesättigt	22	2,15	3,1				
Zn(ClO ₄) ₂	22	0,63	4,1				
	22	1,25	3,3				
gesättigt	22	2,50	2,1				

Die Messung der pH-Werte erfolgte bei den Salzen des Hg, Cd, Zn und Cu, welche stark sauer reagieren und bei denen Spuren Säure sich

daher nicht fälschend auf den pH-Wert der Lösung auswirken, in den Auflösungen der rein isolierten Salze. Die pH-Werte dieser Salzlösungen sind höchstens eine pH-Stufe niedriger als die der entsprechenden oxydhaltigen Lösungen, woraus sich eindeutig ergibt, daß freie Säure nicht Ursache dieser stark sauren Reaktion sein kann.

Beim Bleisalz, welches durch sein Oxydlösungsvermögen auch in den niedersten Konzentrationen eine Ausnahmestellung einnimmt, und bei den weniger sauer reagierenden Lösungen der Mg-, Ca- und Ba-Salze erwies es sich als zweckmäßiger, die pH-Werte aus dem Verlauf einer potentiometrischen Titrationskurve zu entnehmen, indem sich aus dem Wendepunkt zwischen dem Kurvenast, welcher der Neutralisation überschüssiger Perchlorsäure entspricht und dem Kurvenast, welcher Bildung des Hydroxyds bedeutet, der pH-Wert der Neutralsalzlösung ergibt. Die Konzentration in diesem Punkte wurde in einem Parallelversuch oder rechnerisch ermittelt. Die Unterschiede im pH des Neutralsalzes und der Oxydlösungen betragen bei Pb etwa $4\frac{1}{2}$, bei Ca etwa 6 und bei Ba etwa 7 Einheiten.

III. Überführungsmessungen am $\frac{2}{3}$ -basischen Bleiperchlorat.

Die Messungen wurden in der üblichen Dreischenkelrohr-Apparatur vorgenommen, mit Stickstoffspülung und Abschluß durch Natronkalkrohre. Im Gegensatz zu den analogen Versuchen von *Reiff*⁴ wurde anstatt der $\frac{1}{2}$ basischen Bleiperchloratlösung eine 0,3 m des $\frac{2}{3}$ -basischen Salzes eingesetzt, ferner wurde die Sekundärreaktion der Abscheidung von PbO_2 bei der Auswertung berücksichtigt, welcher die von *Reiff* gefundene größere Abnahme der OH^- -Konzentration an der Anode, die der Zunahme an der Kathode nicht entsprach, erklären läßt. Es ergibt sich nämlich aus $Pb^{4+} + 2 H_2O = PbO_2 + 4 H^+$ eine entsprechende Neutralisation.

Tabelle 3. Überführungsmessungen am basischen Bleiperchlorat.

Ver- such	A sec	Ion	Konzentrationen in Molen pro Liter				Durch Ionen- überf. bewirk- te Konzen- trationsändg.
			Ausgangs- lösung	Mittel- schicht	Anodenschicht		
					gemessen	einschl. abgesch. Stoffe	
1	164	Pb ⁺⁺ OH ⁻ ClO ₄ ⁻		0,877 1,196 0,626	0,739 0,893 0,654	0,792 1,104 0,654	— 0,085 — 0,092 + 0,028
2	81,8	Pb ⁺⁺ OH ⁻ ClO ₄ ⁻	0,326 0,435 0,218	0,317 0,408 0,222	0,243 0,234 0,245	0,270 0,340 0,245	— 0,047 — 0,068 + 0,023

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefaßt. Sie bestätigen die Ergebnisse von *Reiff*, daß an der Anode eine Verminderung an gelöstem PbO stattfindet und entsprechende Wanderung des Komplexes $[\text{Pb}\{\text{Pb}(\text{OH})_2\}_2]^{++}$ zur Kathode.

Die quantitative Auswertung der Vorgänge an der Kathode ist wegen der Ausfällung von basischem Salz und Blei weniger aufschlußreich.

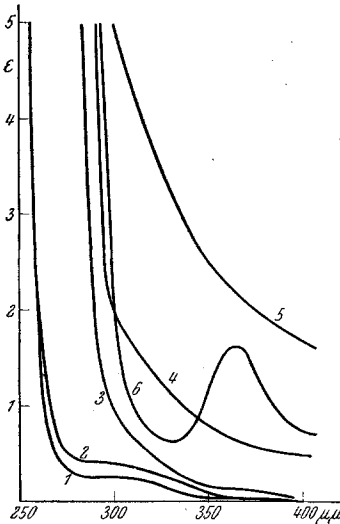


Abb. 4. Extinktionskurven von Bleisalzen.

- Kurve 1: $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 1,0 bis 0,5 m.
 Kurve 2: $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 0,25 m.
 Kurve 3: $\frac{2}{3}$ -basisches Salz, 0,6 und 0,3 m.
 Kurve 4: $\frac{2}{3}$ -basisches Salz, 0,12 m.
 Kurve 5: $\frac{2}{3}$ -basisches Salz, 0,06 m.
 Kurve 6: Natriumphumbitlösung 0,056 m.

Die Kurven des $\frac{2}{3}$ basischen Salzes sind gegenüber dem Neutral-salz gegen längere Wellen verschoben und fallen bei den 0,6 und 0,3 m Lösungen zusammen, während die 0,12 und 0,06 m weitere zunehmend starke Verschiebung gegen längere Wellen aufweisen. Auch hier ist Hydrolyse die Ursache.

Zum Vergleich ist noch eine Plumbitlösung ausgemessen worden, welche ebenfalls nach längeren Wellen verschoben erscheint und sich außerdem durch ein charakteristisches Maximum auszeichnet.

Die Lösungen des reinen Quecksilberperchlorats gehorchen bereits bei höheren Konzentrationen als das Bleisalz nicht mehr ganz dem *Lambert-Beerschen* Gesetz, es zeigt die 0,56 m Lösung eine stärkere und auch noch die 1,11 m Lösung eine merkbare Verschiebung, jedoch beide nach kürzeren Wellenlängen hin.

IV. Absorptionsspektren.

Die Messungen erfolgten an den Lösungen der Pb-, Hg-, Mg- und Ba-Salze mittels eines *Beckman-Quarz-Spektral-*photometers in Quarzküvetten von 10 mm Dicke. Vergleichsflüssigkeit war Wasser.

In den Diagrammen sind die Ergebnisse durch Auftragen der molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon = \frac{k}{c}$ gegen die Wellenlänge wiedergegeben, wobei bei Pb und Hg stets auf die Neutral-salzkonzentration, bei den Mischlösungen des Ba auf die Hydroxydkonzentration Bezug genommen ist.

In Abb. 4 zeigt sich für die neutralen Bleiperchlorate, daß die Kurven der 1,0, 0,75 und 0,5 m Lösungen zusammenfallen, also das *Lambert-Beersche* Gesetz erfüllt ist, während die 0,25 m Lösung eine Verschiebung gegen längere Wellen zeigt. Dies ist der Hydrolyse zuzuschreiben.

Die konzentriertesten und am meisten Oxyd enthaltenden $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösungen zeigen hingegen kräftige Verschiebung gegen längere Wellen, wenn die molare Extinktion auf den Perchloratgehalt bezogen wird, wie Abb. 5 zeigt. Mit geringerem Oxydgehalt ergibt sich die zu erwartende Angleichung an die Neutralsalzkurve, außerdem aber eine nicht leicht zu deutende Verschiebung in den kleineren Extinktionswerten gegen kürzere Wellenlängen, als sie die Neutralsalze zeigen. An dem Bild

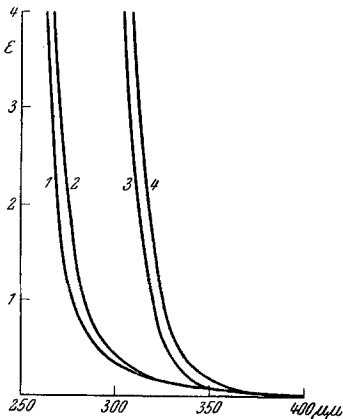


Abb. 5. Extinktionskurven von Quecksilbersalzen.

Kurve 1: $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 0,56.
 Kurve 2: $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 3,36 und 2,25 m.
 Kurve 3: $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 1,49 m mit 0,58 Mol HgO/l .
 Kurve 4: $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 2,23 m mit 1,07 Mol HgO/l .

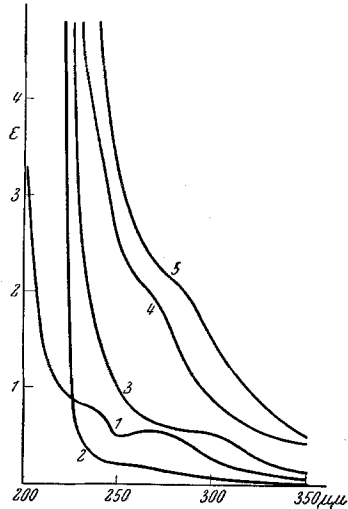


Abb. 6. Extinktionskurven von Bariumsalzen.

1: $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 3,5 m (gesättigt).
 2: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,22 m.
 3: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,173 m und $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 0,87 m.
 4: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,245 m und $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 2,56 m.
 5: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,209 m und $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 3,23 m.

ändert sich nichts Wesentliches, wenn an Stelle der Neutralsalzkonzentration auf die HgO -Konzentration Bezug genommen wird. Es fallen nur die beiden Kurven höchster Konzentration näher zusammen, woraus man schließen kann, daß hier der Komplex eine in bezug auf den Oxydgehalt annähernd konstante Zusammensetzung zeigt, die in den niederen Konzentrationen noch nicht erreicht ist.

Zusatz von freier Perchlorsäure zur 2,2 m Lösung zeigt nur eine minimale Verschiebung gegen kürzere Wellen hin.

Die Extinktion des reinen $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ist gegenüber der des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sehr gering und spielt als solche in Gemischen keine Rolle. Die molaren Extinktionen sind daher im Diagramm Abb. 6 nur bei Kurve 1 auf das Salz bezogen und 10fach überhöht, bei Kurven 2 bis 6 aber auf das Hydroxyd bezogen, welches bei etwa $225 \mu\mu$ eine scharfe Endabsorption zeigt. Steigende Salzkonzentration verschiebt stark in längere Wellen wie bei Pb und Hg.

Von Interesse ist, daß bei Beziehung der molaren Extinktion auf die Gesamtkonzentration an Ba^{++} eine ziemlich gute Deckung der Kurven der Gemische mit der des Hydroxyds eintritt, woraus sich die Proportionalität der Konzentration des absorbierenden Komplexes mit der Ba-Konzentration ergibt. Im Gegensatz zu den Hg-Salzen, wo diese Proportionalität erst bei den höchsten Konzentrationen merkbar ist, erscheint sie hier entsprechend der Deckung mit dem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bei allen Konzentrationen. Das Ba-Ion im Überschuß bewirkt erstens Bildung von undissoziiertem $\text{Ba}(\text{OH})_2$, zweitens Komplexbildung, denn anders läßt sich die Zunahme der Löslichkeit gegenüber der wäßrigen Lösung wohl nicht deuten. In bezug auf die Zusammensetzung dieses Komplexes ist aus obiger Proportionalität bei allen Konzentrationen im Gegensatz zum Quecksilbersalz auf ein Verhältnis Salz : Hydroxyd = 1 : 1 zu schließen.

Aus der — wenn auch geringeren — Verschiebung der Absorption einer $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung, die MgO aufgenommen hat, gegen das sichtbare Gebiet ergibt sich, daß die Verhältnisse bei diesen und anderen Salzen nicht grundsätzlich, sondern nur quantitativ verschieden sind.

V. Diskussion der Ergebnisse.

In bezug auf die Löslichkeit ergibt sich, daß Metalloxyd bzw. Hydroxyd in Mengen, die stöchiometrischen Verhältnissen unter 1 : 6 entsprechen, nur in den Pb-, Hg- und Ba-Salzen enthalten sind, während die Zn-, Cd-, Cu-, Mg- und Ca-Salze nur wenige Molprocente aufnehmen. Bei den letzteren steigt sie erst in den konzentriertesten Lösungen bemerkenswert an.

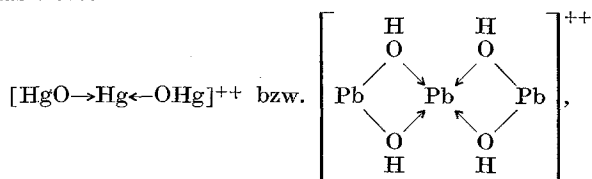
Die drei stark oxydhaltigen Lösungen sind in ihren Existenzbedingungen sehr verschieden. Die Bleisalzlösung kann in praktisch allen Konzentrationen 2 Mole Oxyd pro Mol Salz aufnehmen, woraus die Existenz eines entsprechenden Komplexes sich ohne weiteres ergibt. Die Löslichkeit von HgO ist stark konzentrationsabhängig und steigt nur bis etwa 60 Molprocente, so daß hieraus auf die Zusammensetzung des Komplexes keine Schlüsse gezogen werden können. Solche lassen sich aber aus den Absorptionsspektren ziehen, und zwar in der Richtung, daß mindestens 2, wenn nicht 3 Mole HgO pro Mol Hg^{++} im gebildeten Komplex gebunden sind.

Für das Barium ergibt sich aus der — wenn auch nur schwach — erhöhten Löslichkeit und dem Absorptionsspektrum ebenfalls Komplexbildung, aus letzterer kann auf das Molverhältnis 1 : 1 geschlossen werden (vgl. Absatz Absorptionsspektren).

Bei allen drei Salzen entsprechen bemerkenswerterweise die Molverhältnisse der Komplexe in Lösung in ihrer Zusammensetzung den isolierten, festen, basischen Salzen.

Über den Aufbau der gebildeten Komplexe sagen die Überführungsmessungen, und zwar unsere älteren², welche *Reiff*⁴ für das Bleisalz bestätigte, als auch unsere oben beschriebenen, daß Kationenkomplexe vorliegen. Wenn *Reiff*⁵ dies für das Bariumsalz nicht finden konnte, so liegt es nur daran, daß er in zu verdünnter Lösung arbeitete (maximal 0,3 Mole Ba⁺⁺/l), in welcher das Ba(OH)₂ fast nur als solches vorliegt und noch fast kein Komplex, wie unsere Absorptionsmessungen zeigen. Das Maximum der Löslichkeit des Ba(OH)₂ im Ba(ClO₄)₂ liegt erst bei 2,6 m Salzlösung.

Das Zustandekommen der komplexen Bindung ist durch koordinative Bindung der Oxyd- bzw. Hydroxydsauerstoffatome an das Kation zu erklären, das heißt



also μ -oxo- bzw. μ -diol-Bindungen, wie sie ähnlich rein komplexchemisch bereits *Weinland*⁷ formuliert hat. Jedenfalls besteht keine direkte Beziehung zur Azidität der Neutralsalzlösungen, da sonst das Hg(ClO₄)₂ weitaus am stärksten oxydlösend wirken müßte, welches nur eine halbe pH-Stufe weniger sauer ist als eine gleich molare Perchlorsäure, und weil auch das Pb gegenüber Cd, Zn und Cu kaum bevorzugt sein dürfte. Aber auch der Zusammenhang mit dem amphoteren Charakter der Hydroxyde, wie er aus den Ergebnissen bei den Chloriden aufschien², ist hier nicht gegeben.

Die einzige Eigenschaft, welche die drei Ionen Pb⁺⁺, Hg⁺⁺ und Ba⁺⁺ gemeinsam haben, ist ihre relative Größe gegenüber den anderen zweiwertigen Ionen: $r = 1,32, 1,12, 1,43 \text{ \AA}$. Von weiteren zweiwertigen Ionen ist nur Sr größer als 1,1 Å. Edelgascharakter ist aber der Oxydlöslichkeit zumindest in Lösungen unter 2 m wenig günstig, bzw. ist zusätzlich zur relativen Größe der Ionen noch ihre Polarisierbarkeit oder polarisierende Wirkung für die Bildung oxydhaltiger Lösungen vorteilhaft. Es ergibt sich hieraus für die Erklärung der Löslichkeit, daß die Abstoßungskräfte zwischen den zweiwertigen Kationen und die Konkurrenz der Bindung von Hydratwassermolekeln durch die koordinative Bindung des Sauerstoffs nur überwunden werden können, wenn die Schwerpunkte der positiven Ladungen eine Mindestentfernung überschreiten, die nur bei großen Kationen erreicht und durch ihre Polarisierbarkeit unterstützt wird. Das Anion hat auf diese Schwerpunktverteilung natürlich einen Einfluß, wenn es in den Komplex eintritt, wie es bei Chloriden in konzentrierter Lösung der Fall ist. Hieraus

erklärt sich der Unterschied in den Ergebnissen an den Perchloraten und den Chloriden.

Die Abhängigkeit der Oxydlöslichkeit von der Ionengröße wird beim dreiwertigen Wismut bestätigt, das mit $r = 1,0$ das größte, nicht edelgasähnliche dreiwertige Ion darstellt und dessen Perchlorat bis 2 Mole Oxyd in Lösung zu halten vermag⁹. Hingegen wird der Chemismus der eingangs erwähnten basischen Lösungen des Al und Cr, die relativ kleine Ionen bilden, ebenso wie der verschiedener Be-Salze in anderer Richtung zu suchen sein, da ja die Ionen der dazwischen liegenden Größen ein Minimum der Oxydlöslichkeit zeigen. Auch scheint für das Zustandekommen der basischen Lösungen kleiner Ionen der Eintritt eines weiteren Komplexpartners, sei es ein Säurerest, sei es ein Amin oder NH_3 selbst nötig zu sein.

⁹ M. Prytz und P. Nagel, Z. anorg. Chem. **227**, 65 (1936).