

## Oxydhydrate.

(Eingeg. 16. Juli 1929.)

Auf der 42. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker (21. bis 26. Mai 1929 in Breslau und Oberschlesien) hat die Fachgruppe für anorganische Chemie die „Oxydhydrate“ zum allgemeinen Verhandlungsthema gewählt<sup>1)</sup>. Im Verlaufe der Diskussionen konnte eine so weitgehende Angleichung der ursprünglich zum Teil recht auseinandergehenden Meinungen festgestellt werden, daß der von Herrn Ruff (Breslau) beim Abschluß dieser Verhandlungen gestellte Antrag, an Stelle eines Berichtes über die verschiedenen Aussprachen ein von allen an den Vorträgen und Diskussionen beteiligten Herren anerkannte Zusammenfassung zu veröffentlichen, allseitige Zustimmung fand. Man einigte sich auf folgenden Wortlaut:

Die Erforschung der Eigenschaften, des inneren Aufbaues, des Entstehens, Alterns und der stabilen Endzustände der Oxydhydrate steht heute bereits in einem Schnittpunkte des Arbeitsgebietes der reinen Chemie, Kolloidchemie, Thermodynamik, Thermochemie, Physik (insbesondere Optik, Röntgenuntersuchung und Elektrostatik), der radioaktiven Methoden, der Enzymchemie, Magnetochemie, der Lehre von den Katalysatoren und aktiven Stoffen u. a. m. Wo sich eine so große Anzahl verschiedener experimenteller und gedanklicher Forschungsmöglichkeiten auf dem gleichen Arbeitsgebiet vereinigt, ist es notwendig, die speziellen Experimente und begrifflichen Analogien des einzelnen Autors zu den Ergebnissen des anderen in die richtige Beziehung zu setzen und einen das gesamte Gebiet umfassenden Rahmen von allgemeiner Gültigkeit zu finden.

Bei der Behandlung eines jeden Systems Oxyd/Wasser wurde die Reihenfolge seiner Alterungszustände als ordnendes Prinzip anerkannt. Dessen jüngste Zustände sind im allgemeinen amorph; sie verwandeln sich mit der Zeit in die kristallographisch und stöchiometrisch-chemisch wohldefinierten Endprodukte. Hierbei werden manchmal Zwischenformen durchschritten, von denen auf Grund einer Anzahl mit dem Alter sich kontinuierlich verändernder Eigenschaften angenommen wird, daß sie Glieder einer kontinuierlich ineinander übergehenden Reihe sind. Diese fortschreitende Ordnung ist identisch mit einer Ordnung der Formen nach fallendem Gehalt an freier Energie. Gelegentlich treten, je nach den Herstellungsbedingungen der Ausgangsform und den bei der Alterung obwaltenden Umständen, bei ein und demselben System auch verschiedenartige Alterungsreihen auf, die untereinander gleichfalls kontinuierlich verbunden sein können und so auch Durchschneidungen zulassen; allenfalls können sofort die stabilen Endprodukte entstehen. In allen Fällen muß sich die Alterung in der Richtung von dem Zustand eines höheren Niveaus der freien Energie gegen niedrigere Niveaus der freien Energie bewegen. Für jedes Präparat ist daher der Mehrgehalt an freier Energie gegenüber dem stabilen Endprodukt der Alterung ein wichtiges Charakteristikon. Die Alterung selbst kann sich in drei Formen geltend machen: Durch Zunahme der Teilchengröße, durch Zunahme der Ordnung und durch Übergang in beständigere chemische Verbindungen.

Die Anwendung und Auswertung der klassischen experimentellen und begrifflichen Untersuchungsverfahren in bezug auf die letzten Glieder der Al-

terungsreihen, die als kristallographisch und stöchiometrisch definierte Verbindungen auftreten, führt kaum zu irgendwelchen neuartigen Schwierigkeiten, die nicht auch auf anderen Gebieten bekannt wären. Wenn auch erst in den letzten Jahren eine systematische Bearbeitung dieses lange vernachlässigten Gebietes einsetzte, so läßt sich doch schon heute mit Sicherheit sagen, daß das Endprodukt der Alterung der Systeme Oxyd/Wasser unter gewöhnlichen Verhältnissen (Zimmertemperatur und der zugehörige Sättigungsdruck des reinen Wassers) für die vierwertigen Elemente Si, Ti, Zr (und wohl auch Hf), Th, Sn (und wohl auch Ge), Pb und ebenso für das vierwertige Mn und eine andere, derzeit noch nicht genau umgrenzte Anzahl von Metallen vorwiegend edleren Charakters das stabil kristallisierte wasserfreie Oxyd ist. Es sind dies also vorwiegend die in der mittleren senkrechten Reihe des periodischen Systems stehenden Elemente. Andere Oxyd/Wasser-Systeme ergeben unter den gleichen Umständen stabil kristallisierte Hydrate. Die bekanntesten in Wasser schwer löslichen Hydrate, denen auf Grund röntgenographischer Untersuchungen ein eigenes Kristallgitter zuzuschreiben ist, sind:  $\text{BeO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (zwei Modifikationen),  $\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Bucit),  $\text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (zwei Modifikationen, außerdem ein weniger stabiles Hydrat von noch nicht aufgeklärter Zusammensetzung),  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Diaspor und Böhmit),  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Hydrargillit und Bayerit),  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Goethit und Rubinglimmer),  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , welche letztere Verbindung nur schwache Röntgeninterferenzen zeigt. Zwischen Bayerit und Hydrargillit und unter Umständen auch zwischen Böhmit und Bayerit bestehen insofern engere Beziehungen, als es möglich ist, der gleichen Alterungsreihe angehörende Präparate herzustellen, welche sich in bezug auf Menge und Bindungsfestigkeit des Wassers und die Röntgeninterferenzen als Übergangsglieder zwischen den genannten Formen darstellen. Aber auch die kristallisierten Oxydhydrate zeigen etwa im Vergleich zu den Salzhydraten verschiedene Eigentümlichkeiten, welche die Klärung der Verhältnisse erschweren: Die Wasserabgabe erfolgt bei dem wahren Gleichgewichtsdruck vielfach so langsam, daß die Durchführung und vor allem Einleitung der Entwässerung vielfach wesentlich höherer Temperaturen bedarf, als der eigentlichen Zersetzungstemperatur entspricht. Bei der Entwässerung entstehen oft instabil kristallisierende oder aktive Oxyde. Die letzten Anteile des Wassers werden stets fester gehalten als die Hauptmenge des Wassers, die Wiederaufnahme des Wassers bereitet nach der Entwässerung Schwierigkeiten, und selbst dann, wenn das Wasser wieder auf-

<sup>1)</sup> Eine kurze Inhaltsangabe der abgehaltenen Vorträge ist in der Ztschr. angew. Chem. 42, 595 ff. [1929] aufgenommen.

genommen wird, entstehen nicht wieder die ursprünglichen Verbindungen, sondern Systeme, die zwar die gleiche Zusammensetzung, aber eine wesentlich herabgeminderte Bindungsfestigkeit des Wassers aufweisen. Insbesondere ist kaum jemals eine Aufnahme von Wasser durch das stabil kristallisierte Oxyd (z. B. Korund oder Hämatit) während der im Laboratorium verfolgbaren Zeiten nachweisbar. Daher dürften die beobachteten Wasserdampfdrucke, wenn man nicht etwa auf die Einstellung außerordentlich lange wartet, den wahren thermodynamischen Gleichgewichtsdrücken oft nicht entsprechen; eine verlässliche Kritik dazu ist nur auf Grund der thermochemischen Daten möglich.

Weitaus schwieriger liegen die Verhältnisse in bezug auf die jüngsten, namentlich die *a m o r p h e n* Zustände. Wir bezeichnen solche Systeme als *amorph*, deren Debyeogramme lediglich eine allgemeine Schwärzung zeigen. Dieses experimentelle Kriterium ist in der Tat sehr leistungsfähig. Geordnete Atomgruppen mit mehr als vielleicht 10 bis 20 Atomen können unter Umständen bereits als kristallin erkannt werden; für kleinere Gruppen ist der Begriff eines individuell gebauten Moleküls offenbar zuständiger als der eines Kristallgitters. Wohl alle Oxyd/Wasser-Systeme, die zu wasserfreien Oxyden altern, ebenso auch einige von den Systemen, die einem kristallisierten Oxydhydrat als Alterungsprodukt zustreben, wie z. B. das Beryllium, Eisen (3), Antimon, ganz besonders aber das Chrom (3), vermögen *amorphe* Systeme von ziemlicher Beständigkeit zu geben. Je nach der Herstellungsart können solche *amorphe* Systeme auch bei identischer analytischer Zusammensetzung sehr verschiedene Eigenschaften aufweisen. Anhaltspunkte für die die jüngsten Gele aufbauenden Grundsubstanzen kann man dadurch erhalten, daß man die Erscheinungen, welche der Fällung des betreffenden Oxydhydrates in der Lösung vorangehen, genau studiert. Die Untersuchung der optischen Absorption im sichtbaren und ultravioletten Gebiete und Molekulargewichtsbestimmungen durch Ermittlung der speziellen Diffusionskoeffizienten haben ergeben, daß vor den Ausfällungen vielfach Aggregationen zu faßbaren, chemisch durchaus definierten Individuen — Isopolysäuren oder hochmolekularen basischen Verbindungen — stattfinden, je nachdem, ob man die Fällung des amphoteren Oxydhydrates durch langsames Ansäuern einer alkalischen oder durch Herabsetzen der Acidität einer sauren Lösung erhält. Zumindest läßt sich durch derartige Untersuchungen zeigen, daß gewisse chemische Individuen die gelaufbaute Grundsubstanz nicht sein können. Eine weitere Aufklärung der Verschiedenheiten innerhalb der fertigen Gele ist — insoweit sich diese Unterschiede auf strukturellen Verschiedenheiten im Sinne der Kolloidchemie gründen — von den kolloidchemischen Untersuchungsmethoden zu erhoffen. Hierbei darf jedoch nicht übersehen werden, daß die Vorstellung, die annimmt, daß ein Teil des Wassers in Kapillaren aufgesogen ist, nicht auch für dasjenige Wasser Geltung haben kann, dessen Dampfdruck so klein ist, daß er Kapillardimensionen von molekularem Durchmesser voraussetzt. Die verhältnismäßig große Zersetzlichkeit der *amorphen* Oxydhydrate macht die Anwendung der meisten Untersuchungsmethoden unmöglich, die ansonsten zur Aufklärung bezüglich der Zahl der Phasen und deren singuläre (chemische Verbindung) oder variable (Lösung) Zusammensetzung mit Erfolg angewendet werden. Beobachtungen, die nach irgendeinem Verfahren der Entwässerung gewonnen werden, können nicht ohne weiteres nach den gleichen Grundsätzen aus-

gewertet werden, welche für heterogene Gleichgewichte mit kristallisierenden festen Phasen gelten. So ist auch der aus dem Fehlen von Haltestrecken bei der Entwässerung auf die Abwesenheit von chemischen Verbindungen zwischen Oxyd und Wasser gezogene Rückschluß nicht eindeutig, und das Auftreten von Haltestrecken ist kein Beweis für das Vorliegen einer einheitlichen chemischen Verbindung. Selbst die Beantwortung der Frage, wann ein Gel aufhört, ein ein- oder mehrphasiges Gebilde zu sein, bereitet Schwierigkeiten. Aus dem Umstand, daß die Löslichkeit der *amorphen* Oxyde bzw. Oxydhydrate meist von der Menge des Bodenkörpers abhängt, sind Rückschlüsse auf „physikalische Inhomogenitäten“ möglich.

Die zwischen den *a m o r p h e n* und den endgültigen kristallisierten Zuständen liegenden Zwischenstufen bereiten der Erforschung, rationellen Beschreibung und der Aufstellung befriedigender Beziehungen zu den Begriffen der klassischen Chemie die größten Schwierigkeiten. Sie stellen vielleicht die wesentlichste und zugleich in diesem Ausmaße analogie-lose Eigentümlichkeit der Oxydhydrate dar. Sowohl die Debyeogramme als auch die Zustandsdiagramme, wie auch die kolloidchemischen Eigenschaften weisen darauf hin, daß dieser Übergang aus dem *amorphen* in den stabil kristallisierenden Endzustand meist kontinuierlich von Zuständen großer Dispersion und geringer Ordnung zu solchen geringer Dispersion und großer Ordnung verläuft.

Eine ausführliche Erörterung fand die Frage: „Welche experimentelle Kriterien müssen vorliegen, damit ein *amorphes* oder noch nicht zu Ende kristallisiertes Gel als einheitliche stöchiometrisch-chemische Verbindung angesprochen werden darf?“

Zu dieser Frage wurden von den einzelnen Vortragenden bzw. Diskussionsrednern die folgenden Standpunkte eingenommen:

Herr F. H e i n (Leipzig): Noch nicht zu Ende kristallisierte Gele können dann als stöchiometrisch-chemische Verbindungen angesehen werden, wenn es z. B. gelingt, sie auf chemischem Wege durch Einwirkung geeigneter Reagenzien unter milden Bedingungen quantitativ in stabile und definierte Derivate überzuführen. Solche Reagenzien dürften in passender Abstufung häufig von der organischen Chemie geboten werden. — Auf dem gleichen Wege müßte sich auch entscheiden lassen, ob zwei Oxydhydrate von gleicher Zusammensetzung, die sich z. B. bezüglich der Adsorption unterscheiden, wirklich chemisch verschieden sind, denn dann dürften die in der genannten Weise erzielten Derivate nicht identisch sein. So hat z. B. A. H a n t z s c h, der mich zu dieser Mitteilung ermächtigt, festgestellt, daß Chromoxydhydrate, die bei gleicher Zusammensetzung schon der Farbe nach verschieden sind, mit organischen Säurechloriden bzw. Säureanhydriden Derivate geben, die sich sowohl bezüglich der Farbe als auch in der Löslichkeit scharf unterscheiden lassen.

Herr H. K r a u t (Dortmund): Es gibt kein einwandfreies Kriterium für die Existenz einer einheitlichen Verbindung von Oxyd und Wasser in *amorphen* Hydrogelen. Der Beweis muß daher indirekt durch Vergleich des gesamten experimentellen Materials geführt werden; folgendes ist besonders hervorzuheben: 1. Wenn man einheitliche chemische Verbindungen erhalten will, ist es notwendig, sehr präzise Darstellungsbedingungen aufzusuchen und einzuhalten. Sonst entstehen Gemische von Hydraten oder Oxyden. —

2. Die leichtest löslichen Anfangsglieder der Reihen besitzen die Zusammensetzung der Orthohydroxyde:  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ . Höhere Wassergehalte wurden nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet. Bei der Kieselsäure ist das Anfangsglied gar kein Kolloid, sondern die molekular in Wasser lösliche Monokieselsäure. Das Endglied der Reihe ist bei der Tonerde das durch seine Röntgeninterferenzen als bestimmte chemische Verbindung charakterisierte Metahydroxyd. — 3. Von den Zwischengliedern sind nur diejenigen als einheitliche chemische Verbindung anzusehen, die bei allmählicher Veränderung der Darstellungsbedingungen Grenzfälle oder Umkehrpunkte der Löslichkeit in Säuren und Basen oder des chemischen Verhaltens (z. B. beim Erwärmen mit Ammoniak) oder des Wassergehaltes bilden. — 4. Das nicht chemisch gebundene Wasser läßt sich aus den wässrigen Suspensionen der Hydrogele durch wasserlösende Flüssigkeiten, wie Aceton, Alkohol, flüssiges Ammoniak, entfernen. Die Beständigkeit des noch verbleibenden Wassers gegen erhöhte Temperatur spricht für seine chemische Bindung, aber nicht für die Einheitlichkeit des Präparates. Um vorhandene Hydrate durch Trocknung zu isolieren, muß diese auf das schonendste ausgeführt werden; sonst treten Umlagerungen in andere Hydrate, in Gemische von Hydraten oder in Oxyde während der Trocknung ein. — 5. Bestimmten Sorten von Hydrogelen ist eine besonders selektive Wirkung bei der Adsorption bestimmter Enzymgemische eigen, die sich nicht durch Besonderheiten der Oberflächenentwicklung oder des Ordnungsgrades erklären läßt.

Herr R. Fricke (Münster): Für Oxydhydrate, die kein Röntgenogramm liefern, gibt es meines Wissens keine Untersuchungsmethode, die für sich allein sichere Schlüsse auf Verbindungen in den Gelen gestattet. Ein eingehendes Studium der Feinstruktur dieser Gele ist nur möglich durch Kombination verschiedener Methoden, wie z. B. genaues Studium der sauren und basischen Eigenschaften der Oxydhydrate, Bestimmung des Wärmeinhaltes und der spez. Volumina der Gele, Aufnahme von p,n-Diagrammen bei möglichst tiefer Temperatur unter Nachprüfung der Reversibilität, Untersuchungen der relativen Oberflächengrößen (z. B. mit radioaktiven Methoden), der Teilchenladung, Teilchengröße und Teilchenform, der Dielektrizitäts-Konstanten, der magnetischen Suszeptibilität, der Vorgänge bei der Entstehung der Gele usw. — Auch die präparativen Erfahrungen sind weitgehend mit zu berücksichtigen. Im Interesse der Reproduzierbarkeit der Untersuchungen sind die verwandten präparativen Methoden und die Untersuchungsbedingungen stets so eingehend wie möglich zu definieren und anzugeben. Daß Gele von ausgesprochen amphoteren Oxydhydraten einheitliche Verbindungen vorstellen können, ist bei der großen Reaktionsfähigkeit der hier noch nicht an feste Ruhelagen gebundenen Moleküle höchst unwahrscheinlich.

Herr O. Ruff (Breslau): Nur da, wo Röntgenogramme eindeutig die Anwesenheit bestimmter kristallisierter Verbindungen beweisen, sollte von solchen gesprochen werden, und nur da, wo sich solche beim Altern allmählich entwickeln, dürfte angenommen werden, daß die dem späteren Röntgenogramm entsprechenden Bausteine auch schon im frischen Gel vorgebildet vorhanden sind. — Bei amorphen, durch Zusammenlagerung von Ionen gebildeten Gelen ohne röntgenographische Kennzeichen über die stöchiometri-

schen Gegebenheiten hinaus von bestimmten Verbindungen zu reden, widerspricht der Definition der festen Ionenverbindungen. Keinesfalls kann man die bis jetzt festgestellten Möglichkeiten einer Trennung von Enzymen zur Kennzeichnung bestimmter Verbindungen in den für diese Trennung benützten Oxyden oder Oxydhydraten verwerten; denn einmal sind die Enzyme hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften zu wenig definiert und dann ist auch nicht genügend geklärt, inwieweit die beobachteten Unterschiede qualitativ oder quantitativer Art sind. Es ist z. B. denkbar, daß zwei in nur geringer Konzentration vorhandene Enzyme, eben ihrer geringen Menge wegen, schon durch einen ganz geringfügigen Zusatz von kalt gefällttem, frischem Aluminiumoxyd-Gel zusammen gefällt werden, weil dafür die große Oberflächenentwicklung und der geringe Ordnungsgrad des Gels ausreichen, während das gealterte Gel leicht eine Trennung beider Enzyme gestattet, weil die geringere Oberflächenentwicklung und der höhere Ordnungsgrad dieses Gels eine leichtere Dosierung der Menge des Gels und damit eine Verwertung auch ganz geringfügiger Affinitätsunterschiede bei den Enzymen gestatten. Dem Effekt der Enzymtrennung gegenüber sind diese Überlegungen natürlich von untergeordneter Bedeutung. Eine Bedeutung haben sie nur, wenn die Frage aufgeworfen wird, ob der Effekt durch das Vorliegen verschiedener chemischer Verbindungen oder durch verschieden große Oberflächen, verbunden mit einem verschiedenen Grad der Ordnung der Moleküle, veranlaßt wird.

Herr F. Hahn (Frankfurt a. M.): Die Adsorption von Enzymen an Hydroxyde kann kaum etwas zur Aufklärung der Natur der Hydroxyde beitragen, weil die Enzyme selbst zu wenig bekannt sind. Auch die spezifische Adsorption der Enzyme kann auch auf quantitativen Unterschieden beruhen. Vielleicht wird man auf folgende Weise weiterkommen. Man kann das Äquivalenzpotential einer Säure-Base-Titrierung sehr genau bestimmen, ebenso den Potentialgradienten am Äquivalenzpunkt. Es läßt sich nun berechnen, daß und in welchem Maße der Gradient verflacht wird, wenn bei der Titration ein Adsorbens zugegen ist, und ferner, daß und wie weit sich das Äquivalenzpotential verschiebt, wenn die Reaktionspartner verschieden stark adsorbiert werden. Da man die Wasserstoffionen-Konzentration, das Molarmvolumen oder die Löslichkeit der Reaktionspartner usw. weitgehend ändern kann, muß es möglich sein, festzustellen, ob sich die adsorptiven Fähigkeiten der Hydroxyde mit diesen Größen kontinuierlich ändern oder ob auch gegenüber bekannten und definierbaren chemischen Stoffen spezifische Unterschiede bestehen, die die Annahme bestimmter Individuen unter den Hydroxyden rechtfertigen.

Herr A. Simon (Stuttgart): Wenn trotz Variation der Darstellungsbedingungen innerhalb eines gewissen Bereiches immer ein Gel resultiert, dessen Wassergehalt demselben und stöchiometrischen Verhältnis entspricht (wobei dieser Wassergehalt auch Null sein kann) und dessen Zustandsdiagramme auch bei sehr schwachen Debyeogrammen einen ausgeprägt treppenförmigen Verlauf zeigen, und das Gel seinen Wassergehalt unterhalb seiner Zersetzungstemperatur auch bei verschiedenster Wassertemperatur seiner Umgebung (nichthygroskopische Stoffe vorausgesetzt) praktisch nicht ändert, liegt eine einheitlich stöchiometrisch-chemische Verbindung vor, die sich auch in ihrem Energiepotential durch ein Minimum gegenüber

ähnlichen Gelen des gleichen Systems auszeichnen muß. Dabei ist die Einschränkung zu machen, daß bei Nichterfüllung dieser Kriterien sehr wohl Gele vorliegen können, deren kleinste, wenig und amikrokrystallinen Aggregate eine chemisch-stöchiometrische Verbindung darstellen, die als solche aber wieder die Bausteine von Kapillaren bilden können, in denen Wasser noch kolloidchemisch gebunden ist, d. h. eine wohldefinierte, chemisch-stöchiometrische amikroskopisch kristallisierte Verbindung baut das Kapillargerüst dieses Gels auf, wobei das Kapillargerüst auch kolloid gebundenes Wasser einschließt. In solchen Fällen gibt es keine eindeutigen Kriterien zur Erkennung der in der Gerüstsubstanz vorliegenden stöchiometrisch-chemischen Verbindung, es sei denn, daß man dieses System verändert und es gelingt, unter Schonung des Kapillargerüsts das kolloid gebundene Wasser zu entfernen oder irgendwie für sich zu bestimmen.

Herr G. F. Hüttig (Prag): Es erscheint dringend notwendig, solche Oxydhydrate, die durch ein eigenes Kristallgitter ausgezeichnet sind, und über deren Existenz daher auch kein Zweifel besteht, scharf zu unterscheiden und abzutrennen von Gelen oder deren Entwässerungsprodukten, welche dieses Merkmal nicht besitzen und von denen auf einer mehr oder minder überzeugenden Grundlage angenommen wird, daß sie aus bestimmten chemischen Verbindungen bestehen oder bestimmte chemische Verbindungen an ihrem Aufbau beteiligt sind. Einer Nomenklatur von W. Biltz folgend, sollen die Hydrate mit einem eigenen Kristallgitter als „Hydrate erster Art“, hingegen instabile parasitäre Einlagerungen von Wasser in die gedehnten oder wenig veränderten Gitter der Hydrate erster Art oder sonst in fremde, nur entlehnte Gitter als „Hydrate zweiter Art“ bezeichnet werden. Bei der Erkennung und Deutung des in zweiter Art gebundenen Wassers möge die Zuständigkeit der gleichen Prinzipien anerkannt werden, wie sie in bezug auf die Ergebnisse bei der Entwässerung der Hydrate erster Art Gültigkeit haben. In den bisher untersuchten Fällen ist in den Debyeogrammen und den Entwässerungskurven für das in zweiter Art gebundene Wasser stets eine geringere Neigung zur Ausbildung streng geordneter Gitterebenen und zur Besetzung fester Gitterpunkte zum Ausdruck gekommen. Vielleicht sind die von Herrn Kraut als einheitliche chemische Verbindungen angesprochenen Systeme wenigstens zum Teil als „Hydrate zweiter Art“ hier einzuordnen. — Das schwierigere Problem stellt die Frage dar, welche chemischen Verbindungen in einem amorphen Gel anzunehmen sind: Da amorphe Phasen als unterkühlte Flüssigkeiten zu betrachten sind,

wird diese Frage ähnlich, aber zum Teil noch schwieriger als die Frage nach den Solvatverbindungen innerhalb einer Lösung sein. Die in dieser Richtung gehenden Auswertungen der Versuchsergebnisse führen zu der Anschauung, daß bei den in bestimmter Weise frisch hergestellten Gelen des  $\text{SnO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ThO}_2/\text{H}_2\text{O}$  nahezu das gesamte Wasser — insoweit es nicht als überschüssiges Wasser als zweite Phase kapillar gebunden ist — nicht nur zwischen den ungeordneten Oxydmolekülen, sondern auch zwischen deren einzelnen Atomen frei beweglich hindurchtritt. Bei anderen amorphen Systemen, z. B. bei gewissen amorphen Präparaten des Systems  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ , dürfte das Wasser vorwiegend bestimmte chemische Bindungen bevorzugen. — Bisher kaum gekannte Anforderungen an die theoretische Behandlung stellen die verschiedensten, untereinander übereinstimmenden Beobachtungen über kontinuierliche Übergänge der Eigenschaften der amorphen Zustände in die der kristallisierten Zustände.

Herr J. Böhm (Freiburg): Die röntgenographischen Methoden eignen sich im wesentlichen zur Untersuchung kristallisierter Stoffe und können deshalb keine direkten Aufschlüsse über die chemische Natur „amorpher“ Gele liefern. Auch der Rückschluß aus den bei gealterten Gelen sichtbar werdenden Diagrammen auf das Vorhandensein der gleichen Verbindung im frischen Gel ist anfechtbar. Bei so feindispersen, empfindlichen und veränderlichen Systemen, wie es die Hydroxydgele sind, dürften die Methoden, die sich sonst zum Nachweis diskreter Hydratstufen als geeignet erwiesen haben, nicht gleichmäßig gut brauchbar sein. Methoden, die ein rasches Arbeiten ermöglichen und gleichzeitig die empfindlichen Gele schonen (optische Methoden, Extraktionsverfahren u. ä.), sowie die Beurteilung empfindlicher chemischer Umsetzungen sollten auch bei amorphen Hydroxydgelen bestimmter Elemente den Nachweis definierter Hydrate sicherstellen können. Als Vorarbeit wird man nach sorgfältiger Diskussion der Fällungsbedingungen eine größere Reihe von Präparaten darstellen und für die weitere Untersuchung diejenigen herausuchen, die sich ihrer Entstehung nach und nach sonstigen Merkmalen (Löslichkeit usw.) als besonders einheitlich, rein und unveränderlich erweisen. Methoden, wie der isotherme und isobare Abbau, die lange Versuchsdauern und eventuell die gleichzeitige Anwendung höherer Temperaturen erfordern, sind für die spezielle Aufgabe des Nachweises stöchiometrischer Verbindungen weniger geeignet. Auf jeden Fall wird die Sicherheit des Nachweises durch die gleichzeitige Anwendung mehrerer Methoden erhöht.

Gez.: W. H. Albrecht (Manchester), J. Böhm (Freiburg), R. Fricke (Münster), F. Hahn (Frankfurt a. M.), L. Havestadt (Münster), F. Hein (Leipzig), G. F. Hüttig (Prag), G. Jander (Göttingen), H. Kraut (Dortmund), O. Kostelitz (Prag), W. J. Müller (Wien), O. Ruff (Breslau), A. Simon (Stuttgart). [A. 127.]

## Über die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure und ihrer Salze.

Von WERNER HOTH und GOTTFRIED PYL.  
Chemisches Institut der Universität Greifswald.  
(Eingeg. am 29. April 1929.)

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Aziden kam bisher praktisch nur das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure in Betracht, das nach dem bekannten Verfahren von Wislicenus aus Natriumamid und Stickstoffoxydul in guter Ausbeute zugänglich ist. Um aus dem Natriumazid zu anderen wasserlöslichen Aziden

zu gelangen, ist es nötig, die durch Schwefelsäure freigemachte Stickstoffwasserstoffsäure zu destillieren und das Destillat mit dem Hydroxyd der entsprechenden Base zu neutralisieren. Die äußerst unangenehmen Eigenschaften der Stickstoffwasserstoffsäure bei der Destillation sind bekannt, und so schien es wünschens-