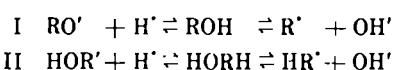


Über das amphotere Verhalten von Metallhydroxyden.<sup>1)</sup>

Von Privatdozent Dr. R. SCHOLDER, Halle a. d. S.

(Eingeg. 29. Juni 1933.)

Ein Vortrag von *G. Bredig*<sup>2)</sup> auf der 6. Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft im Jahre 1899 beginnt mit den Worten: „Unter amphoteren Elektrolyten verstehe ich solche Stoffe, welche in wäßriger Lösung gleichzeitig sowohl saure wie basische Natur zeigen können, also sowohl H- wie OH-Ionen abzuspalten resp. zu binden vermögen.“ Dabei unterscheidet *Bredig* zwei Gruppen von amphoteren Elektrolyten: anorganische Metallhydroxyde und organische Verbindungen vom Typus der Aminoesigsäure. In einer Diskussionsbemerkung wandte sich *W. Ostwald* gegen die Gleichstellung dieser beiden Gruppen — wie er sagt — „aus ästhetischen Gründen“, da ein wesentlicher Unterschied bestehe, ob eine Verbindung nach Schema I oder II dissoziiere:



Dieser Einwand *Ostwalds* mag zwar vom rein chemischen Standpunkt aus berechtigt erscheinen, weniger jedoch bei der physikalisch-chemischen Betrachtung der Dissoziationsgleichgewichte. So bespricht auch *J. Eggert* in seinem Lehrbuch der physikalischen Chemie<sup>3)</sup> gleichzeitig das amphotere Verhalten von Aluminiumhydroxyd und von p-Amino-benzoesäure. Diese Zusammenstellung gibt lediglich in aller Schärfe die auch heute noch fast allgemein gültige Anschauung wieder, daß die amphoteren Metallhydroxyde ähnlich der p-Aminobenzoesäure befähigt sind, nicht nur OH-, sondern auch H-Ionen abzuspalten und demzufolge starken Basen gegenüber als Säure zu fungieren.

Neben dieser klassischen Theorie zur Erklärung der Wiederauflösung von Metallhydroxyden in Laugen wurde schon frühzeitig eine andere Auffassung diskutiert, nach der diese Wiederauflösung ein kolloidchemischer Vorgang sein sollte, eine Peptisation. So kommt *Hantzsch*<sup>4)</sup> auf Grund einer umfassenden Untersuchung „Über die Natur alkalischer Lösungen von Metallhydroxyden“, bei der er aus vergleichenden Messungen von Leitfähigkeit und Verseifungsgeschwindigkeit alkalischer Metallsalzlösungen quantitative Vorstellungen über die Stärke der sauren Eigenschaften der Hydroxyde von Zn, Be, Pb(II), Sn(II) und Ge(II) zu gewinnen suchte, zu dem Schluß, daß in Zinkat- und Beryllatlösungen die Hauptmenge der Hydroxyde in kolloidaler Form gelöst sei. Diese Auffassung findet sich verallgemeinert auch in dem modernen Lehrbuch der anorganischen Chemie von *F. Ephraim*<sup>5)</sup>, in dem der Verfasser sagt: „Eine Anzahl von Metallhydroxyden löst sich in Lösungen von Natron- und Kalilauge wieder auf. Man führte dies früher ausschließlich auf die Bildung von Salzen zurück, in denen das Metallhydroxyd die Rolle der Säure spielt. . . . Es ist nun wahrscheinlich, daß die Bildung dieser Verbindungen (Aluminate, Zinkate, Plumbite usw.) zwar besteht, daß sie aber nur eine geringe Rolle spielt, und daß die Hauptursache der Auflösung der Übergang der Hydroxyde in die kolloide Form ist.“

Die dritte Theorie zur Erklärung der Wiederauflösung von Metallhydroxyden in Laugen wurde erstmalig von *P. Pfeiffer*<sup>6)</sup>

im Jahre 1908 scharf formuliert. Ausgehend von den komplexchemischen Vorstellungen *A. Werners* über die Bildung von Doppelhalogeniden aus Schwermetallhalogenid und Alkali-halogenid, den sogenannten Halogenosalzen (z. B.  $\text{PtCl}_4 + 2\text{KCl} \rightleftharpoons [\text{PtCl}_6]\text{K}_2$ , Bildung einer Anlagerungsverbindung) und im Anschluß an die Untersuchungen von *Miolatti* und *Bellucci*<sup>7)</sup> über die Bildung und Konstitution der Alkali-Platinate (z. B.  $\text{Pt}(\text{OH})_4 + 2\text{KOH} \rightleftharpoons [\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  — „Kaliumhexahydroxo-platinat“), kommt *P. Pfeiffer* zu der allgemeinen Auffassung:

„Die Salzbildung von Metallhydroxyden mit Alkalien beruht auf einer Anlagerung von einem oder mehreren Hydroxyl-Ionen, z. B.  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \left[ \text{Zn} \begin{smallmatrix} (\text{OH})_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right] \text{Na}$ . Ebenso liegen die Verhältnisse bei Al, Pb, Sn und anderen Hydroxyden.“

Diese komplexchemische Auffassung ist heute dank einer exakten Beweisführung (Darstellung der Übergangstypen zwischen  $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$  u.  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}_2$ ) für die Platinate allgemein anerkannt, ebenso im allgemeinen auch für die Aurate, Stannate und Plumbate, für welche letztere allerdings *W. Simon*<sup>8)</sup> die Formulierung als Hydroxosalz  $[\text{Pb}(\text{OH})_6]\text{Na}_2$  zugunsten von  $\text{Na}_2\text{PbO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  auf Grund einer neueren Untersuchung ablehnt. Bei den Aluminaten findet man ebenfalls schon häufig die Formulierung als Hydroxosalze<sup>9)</sup>. Dagegen dominiert auch heute noch gleichermaßen in Veröffentlichungen, Lehrbüchern und Hörsälen, sofern nicht spezielle Komplexchemiker am Werke sind, bei den Hydroxyden der zweiwertigen Metalle die klassische Theorie der partiellen Säurenatur dieser Hydroxyde im Sinne *Bredigs* mit der entsprechenden Formulierung ihrer Alkalisalze, z. B.  $\text{ZnO}_2\text{Na}_2$  oder  $\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$ .

Der lange Zeit über den Zustand der alkalischen Metallsalzlösungen geführte Streit, ob echte Lösung oder kolloidale Lösung, kann heute als beendet angesehen werden. Durch zahlreiche Untersuchungen ist festgestellt, daß beide Auffassungen zu Recht bestehen. Zweifellos wirken unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen Laugen auf Metalloxydhydrate peptisierend, so daß in diesen Lösungen tatsächlich das Hydroxyd zum mindesten teilweise in kolloidaler Form vorliegt. Dagegen ist die zweite Frage auch heute noch offen, ob die echte, ionen-disperse Auflösung von Metallhydroxyden in Laugen, also die wirkliche Salzbildung, auf Grund der hypothetischen Säurenatur der Hydroxyde eintritt oder komplexchemisch nach *P. Pfeiffer* durch Bildung von Hydroxosalzen, also durch Anlagerung von Alkali-hydroxyd an Schwermetallhydroxyd zu deuten ist. Die öffentliche Meinung allerdings steht auch heute noch ziemlich geschlossen zur Säurehypothese — nicht mit Unrecht, da eine wirkliche Beweisführung für die Richtigkeit der Hydroxosalzformulierung noch immer fehlt. In diesem Zusammenhang dürfen die umfassenden Untersuchungen *H. Meerweins* und seiner Mitarbeiter über Alkoxosalze (Darstellung zahlreicher Verbindungen dieses zuvor kaum bekannten Typs, z. B.  $[\text{Zn}(\text{OCH}_3)_3]\text{K}$ ), und über die Säurenatur konzentrierter  $\text{ZnCl}_2$ -Lösungen und

<sup>1)</sup> Vortrag bei der Frühjahrstagung der Bezirksvereine Sachsen-Anhalt und Leipzig des V. d. Ch. am 13. Mai 1933 in Leipzig.

<sup>2)</sup> *G. Bredig*, Ztschr. Elektrochem. 6, 6 [1899].

<sup>3)</sup> *J. Eggert*, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 3. Aufl., 1931, S. 430.

<sup>4)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 30, 289 [1902].

<sup>5)</sup> *F. Ephraim*, Anorgan. Chemie, 4. Aufl., S. 377.

<sup>6)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 4036 [1908].

<sup>7)</sup> Ztschr. anorgan. allg. Chem. 22, 445 [1900]; 26, 209 [1901]; 33, 251 [1903]; 44, 168 [1905].

<sup>8)</sup> Ebenda 177, 109 [1929].

<sup>9)</sup> Z. B. L. Fersen, Angew. Chem. 46, 67 [1933]. *H. Brintzinger*, ebenda 46, 389 [1933].

deren Erklärung durch Bildung einer Hydroxo-chloro-Zinksäure nicht unerwähnt bleiben<sup>10</sup>). Aus Gründen der chemischen Analogie fordern sie geradezu die Auffassung der Zinkate, Stannite, Aluminate usw. als Hydroxosalze; daher geht auch *H. Meerwein* umgekehrt bei der Formulierung seiner Alkoxosalze von den (vielfach noch hypothetischen) Hydroxosalzen der amphoteren Metalle aus.

Bei einer von dem Verfasser vor einigen Jahren gemeinsam mit *E. Schletz* durchgeführten Untersuchung über komplexe Alkali-Magnesium-Brenzcatechinate<sup>11</sup>) wurden Verbindungen aufgefunden, in denen offensichtlich der Brenzcatechinrest durch OH-Gruppen partiell ersetzt war, z. B.  $[\text{Mg}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_3]\text{Na}_4$ , entsprechend  $[\text{Mg}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{O})_2(\text{OH})_2]\text{Na}_4$ . Diese Beobachtung führte dazu, den Versuch zu wagen, aus den alkalischen Lösungen der amphoteren Metallhydroxyde einheitliche, kristallisierte Verbindungen darzustellen, um dann durch Untersuchung dieser Verbindungen zu einer klaren experimentellen Entscheidung hinsichtlich ihrer Konstitution zu gelangen und, wenn möglich, zu beweisen, daß die komplex-chemische Auffassung über die ionendisperse Auflösung von Metallhydroxyden in Laugen die allein richtige ist, und daß es nicht nur unwahrscheinlich, sondern unrichtig ist, etwa dem Zinkhydroxyd eine, wenn auch noch so geringe Dissoziation in H-Ion und ein negativ geladenes  $\text{ZnO}_2\text{H}^-$  bzw.  $\text{ZnO}_2^-$ -Anion zuzuschreiben. Die in den letzten zweieinhalb Jahren durchgeführten Untersuchungen, die nunmehr zu einem gewissen Abschluß gelangt sind, erstrecken sich auf Zinkate, Cuprite, Cobaltite, Plumbite und Stannite. Die Untersuchung wird nunmehr auf die alkalischen Lösungen von Hydroxyden dreiwertiger Metalle ausgedehnt.

### Präparative Ergebnisse.

Präparative Angaben über die erfolgreiche Darstellung kristallisierter Verbindungen aus alkalischen Metallhydroxydlösungen sind bisher sehr spärlich. So sind kristallisierte Stannite und ebenso Cobaltite aus wäßriger Lösung bisher überhaupt nicht dargestellt worden. Die Formulierung der Lehrbücher für das Natriumstannit ( $\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$  bzw.  $\text{SnO}_2\text{Na}_2$ ) geht daher, streng genommen, über die experimentelle Erfahrung hinaus. Die Angaben der älteren Literatur über derartige Alkali-Metalloxyd-Verbindungen sind fast ausnahmslos unbrauchbar — es wurden zumeist Gemenge wechselnder Zusammensetzung untersucht. Ebenso scheiden naturgemäß in diesem Zusammenhang zunächst die Ergebnisse von Darstellungen auf thermischem Wege aus, für die übrigens dasselbe gilt, daß zumeist Gemenge untersucht wurden. Erst in neuerer Zeit wurden einheitliche Verbindungen dieser Art beschrieben, und zwar von *F. Förster*<sup>12</sup>), *E. Müller*<sup>13</sup>) und *R. Fricke*<sup>14</sup>)  $\text{NaHZnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (*Förster*),  $4\text{H}_2\text{O}$  (*Fricke*), von *F. Goudriaan*<sup>15</sup>)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , von *E. Müller* ein wasserhaltiges Cuprit<sup>16</sup>) und Plumbit<sup>17</sup>) von der wahrscheinlichen Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{CuO}_2 \cdot \text{aq}$  und  $\text{Na}_2\text{PbO}_2 \cdot \text{aq}$ . Erwähnt sei hier auch das von *R. Fricke* und *H. Humme*<sup>18</sup>) beschriebene Natrium-Beryllat  $\text{BeO} \cdot \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Legt man der Darstellung der Verbindungen die allgemeine Gleichung  $\text{Me}(\text{OH})_2 + x\text{NaOH} = [\text{Me}(\text{OH})_{2+x}]\text{Na}_x$  zugrunde, so ergibt sich von vornherein, daß für die erfolgreiche Darstellung der Verbindungen maximale Laugenkonzentration und möglichst niedere Temperatur zweckmäßig sind. Ebenso wichtig ist aber auch — und das wurde meist nicht genügend beachtet — maximale Konzentration des Schwermetalloxyds. Es ist unmöglich, im Rahmen dieser kurzen Uebersicht näher auf unsere Darstellungsmethoden der einzelnen Verbindungen einzugehen. Ausführliche Mitteilungen werden demnächst in der „Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie“ veröffentlicht werden.

Die von uns<sup>19</sup>) im Laufe der letzten zwei Jahre dargestellten Verbindungen sind nachfolgend — schon als Hydroxosalze formuliert — zusammengestellt:

#### I. Zinkate:

$[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{Na}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Sr} \cdot \text{H}_2\text{O}$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_6]\text{Ba}_2$
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Na}_2$	$[\text{Zn}(\text{OH})_6]\text{Sr}_2$

#### II. Cuprite:

$[\text{Cu}(\text{OH})_4]\text{Na}_2$ dunkelblau	$[\text{Cu}(\text{OH})_6]\text{Ba}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ himmelblau
$[\text{Cu}(\text{OH})_4]\text{Sr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ blauviolett	$[\text{Cu}(\text{OH})_6]\text{Sr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hellblau

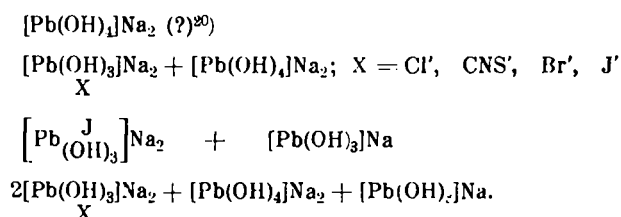
#### III. Cobaltite:

$[\text{Co}(\text{OH})_4]\text{Na}_2$ hellweinrot	$[\text{Co}(\text{OH})_6]\text{Ba}_2$ hellrot
	$[\text{Co}(\text{OH})_6]\text{Sr}_2$ hellrot

#### IV. Stannite:

$[\text{Sn}(\text{OH})_3]\text{Na}$ weiß	
$[\text{Sn}(\text{OH})_3]_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ weiß	$\text{Sr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Sn}(\text{OH})_3]_2\text{Ba}$ gelblichweiß	—
$\left[ \begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} - \text{O} - \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array} \right] \text{Ba}_2$ hellgelb	$\text{Sr}$ tiefgelb

#### V. Plumbite:



Sämtliche Verbindungen erweisen sich unter dem Mikroskop als gut kristallisiert. Die Ba- und Sr-Salze werden aus den Lösungen der Metalloxydhydrate in starker Lauge durch Zusatz konzentrierter  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ - bzw.  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ -Lösung kristallin ausgefällt. Alle Verbindungen werden augenblicklich durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt und sind empfindlich gegen  $\text{CO}_2$ .

<sup>19</sup>) Mitbearbeitet von *R. Felsenstein*, *H. Weber* und *R. Pätisch*.

<sup>20</sup>) Aus einer Lösung von 220 g NaOH, 75 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 25 g PbO bei 70° zur Kristallisation gebracht; Zusammensetzung wegen der Schwierigkeit der Isolierung aus der hochkonzentrierten, heißen Lauge und wegen der hohen Zersetzlichkeit (Abscheidung von PbO) unsicher.

<sup>10</sup>) *H. Meerwein* u. *Th. Bersin*, *LIEBIGS ANN.* **476**, 113 [1929].  
*H. Meerwein*, ebenda **455**, 235 [1927]. *H. Reiff*, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **208**, 321 [1932].

<sup>11</sup>) *R. Scholder* u. *E. Schletz*, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **211**, 161 [1933].

<sup>12</sup>) *Ztschr. Elektrochem.* **6**, 301 [1899].

<sup>13</sup>) Ebenda **33**, 134 [1927].

<sup>14</sup>) *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **172**, 234 [1928].

<sup>15</sup>) *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **39**, 505 [1920].

<sup>16</sup>) *Ztschr. physikal. Chem.* **105**, 73 [1923].

<sup>17</sup>) Ebenda **114**, 129 [1925].

<sup>18</sup>) *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **178**, 400 [1928].

## Konstitution der Verbindungen.

Es muß nunmehr erörtert werden, welche Versuche und Gründe etwa im Falle des Di-Natrium-Zinkats  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  für die Formulierung (I)  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Na}_2$  sprechen gegenüber der klassischen Auffassung als Dinatriumsalz der Säure  $\text{ZnO}_2\text{H}_2$ , (II)  $\text{ZnO}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Die beiden Formulierungen unterscheiden sich grundsätzlich durch die verschiedene Funktion der rein stöchiometrisch vorhandenen zwei Mol  $\text{H}_2\text{O}$ . Nach Formel II liegt ein einfaches Di-Hydrat eines Natriumsalzes vor; man kann erwarten, daß dieses seine 2 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  beim Erhitzen auf mäßig höhere Temperatur (150° bis höchstens 200°) abgibt. Die Entwässerung des Hydroxosalzes (Formel I) muß dagegen ganz anders verlaufen, nämlich so, daß zunächst von den die Verbindung additiv zusammensetzenden Komponenten  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$  und  $2\text{NaOH}$  zuerst  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ein Mol  $\text{H}_2\text{O}$  abgibt und in  $\text{ZnO}$  übergeht. Nach den Angaben der Literatur geht  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  schon bei 100° in  $\text{ZnO}$  über. Im vorliegenden Fall kann die Stabilisierung des  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  gegenüber  $\text{ZnO}$  durch Komplexbildung möglicherweise eine etwas höhere Zersetzungstemperatur erfordern. Nach Abgabe dieses ersten Mol  $\text{H}_2\text{O}$  sind im Fall I noch 2 Mol  $\text{NaOH}$  als solches neben 1 Mol  $\text{ZnO}$  vorhanden. Da  $\text{NaOH}$  selbst bei sehr hohen Temperaturen nicht unter Wasserabgabe in  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zerfällt, kann eine Abgabe des zweiten Mols  $\text{H}_2\text{O}$  überhaupt nicht stattfinden, sofern nicht bei höherer Temperatur die thermische Reaktion  $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  unter Bildung des klassischen Dinatriumzinkats eintritt. Dieselbe Überlegung gilt sinngemäß für alle dargestellten Verbindungen. Graduelle Unterschiede sind möglich, vor allem hinsichtlich des Verlaufs der thermischen Reaktion



Von den nahezu bei sämtlichen Verbindungen mehrfach durchgeführten Entwässerungsversuchen seien nur zwei Beispiele herausgegriffen.

Ein Dinatriumzinkat mit den Verhältniszahlen  $\text{Zn} : \text{Na} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2,30 : 2,27^{21)}$  wurde im getrockneten  $\text{N}_2$ -Strom unter genauer Einhaltung der angegebenen Temperaturen im Silberschiffchen entwässert. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

Temp. °	Zeit (Std.)	Abgegeben		Zurück- geblieben Mol $\text{H}_2\text{O}$
		mg $\text{H}_2\text{O}$	Mol $\text{H}_2\text{O}$ (Summe)	
100	2	3,8	0,05	2,22
100	4	1,4	0,07	2,20
100	1	0,0	—	—
130	1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	1,2	0,08	2,19
165	1	1,8	0,10	2,17
165	1	0,4	0,11	2,16
190	1	12,8	0,27	2,0
200	2 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	60,4	1,03	1,24
200	2	0,6	1,04	1,23
250	1 <sup>1</sup> / <sub>4</sub>	0,6	1,05	1,22
340	1	1,1	1,06	1,21
400	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	0,4	1,07	1,20
465	1	1,8	1,09	1,18
465	14	10,0	1,21	1,05
465	6	2,6	1,25	1,02
465	16	3,2	1,29	0,98
600	(K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 1 Std.)		71,8	2,27
				0,0

<sup>21)</sup> Sämtliche Präparate enthalten stets, da sie nicht gewaschen werden können, anhaftendes  $\text{NaOH}$  und ebenso etwas „Feuchtigkeit“.

Von den in dem Präparat enthaltenen 2,27 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  werden bis 165° 0,11 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  abgegeben, zwischen 190 und 200° 0,93 Mol, zwischen 200° und 400° 0,03, schließlich bei 465° in zusammen 37 (!) Stunden 0,22 Mol und endlich unter Zusatz von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bei 600° erneut 0,98 Mol. Im Parallelversuch wurde festgestellt, daß bei 600–670° die Entwässerung nicht wesentlich schneller fortschreitet als bei 465°.

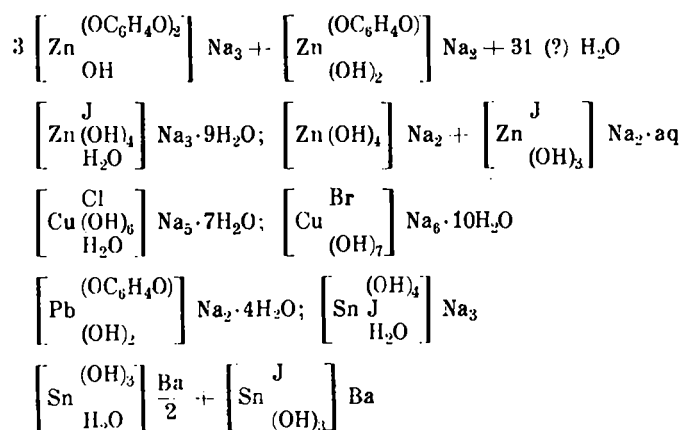
Dieser Verlauf der Entwässerung kann nur durch die Formulierung des Dinatriumzinkats als Dinatrium-tetrahydroxo-zinkat  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{Na}_2$  erklärt werden. Unter Berücksichtigung des anhaftenden, überschüssigen  $\text{NaOH}$  verteilen sich die vorhandenen 2,27 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  theoretisch wie folgt: 1,0 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  ist als  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  vorhanden, 1,15 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  entsprechen 2,30 Mol  $\text{NaOH}$  (0,30 Mol  $\text{NaOH}$  anhaftend!), der Rest von 0,12 Mol ist Feuchtigkeit. Das anhaftende Wasser ist, wie der Versuch zeigt, bei 165° völlig entfernt, bei 190–200° geht der größte Teil des  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  in  $\text{ZnO}$  über (statt 1,0 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  wurden 0,93 Mol gefunden). Der Übergang der letzten Anteile  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  in  $\text{ZnO}$  erfolgt stetig. Offensichtlich wird das  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  durch die Komplexbildung stabilisiert. Das dem vorhandenen  $\text{NaOH}$  entsprechende  $\text{H}_2\text{O}$  ist bei 400° noch vollständig vorhanden (1,20 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  statt 1,15 Mol berechnet!). Bei 465° beobachtet man eine sehr langsam verlaufende Wasserabgabe, die der Reaktion  $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  entspricht. Sie wird auch bei tagelanger Versuchsdauer selbst bei höherer Temperatur nicht vollständig. Durch Zugabe von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu der Substanz im Schiffchen kann die völlige Entwässerung innerhalb einer Stunde erreicht werden ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{NaOH} = \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ). Die quantitative Untersuchung der Reaktion von geschmolzenem  $\text{NaOH}$  mit  $\text{ZnO}$  bei 450–550° ergab, daß in 98 Stunden nur rund 20% des vorhandenen  $\text{NaOH}$  unter Wasserabspaltung in Reaktion getreten waren — in Übereinstimmung mit dem Verlauf der Entwässerung bei obigem Versuch bei 465°.

Es ergibt sich weiterhin, daß eine Gesamtwasser-Bestimmung (unter Erfassung aller OH-Gruppen) bei den Hydroxosalzen in den meisten Fällen (besonders bei den Alkalisalzen) nur bei Zusatz von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  richtige Werte liefert, da ja dabei  $\text{NaOH}$  in  $\text{Na}_2\text{O}$  überführt werden muß. In extremen Fällen sublimiert eher  $\text{NaOH}$  bei hohen Temperaturen teilweise ab, bevor es mit dem Metalloxyd unter Wasserabspaltung in Reaktion tritt. Dieses konstitutionell bedingte Verhalten von Hydroxosalzen bei der Entwässerung wurde von früheren Autoren nicht beachtet; daher sind die  $\text{H}_2\text{O}$ -Werte, sofern sie nicht als Differenz errechnet sind, bei den dargestellten Natriumzinkaten stets zu niedrig angegeben.

Bei der Entwässerung eines Natriumcuprits ( $\text{Cu} : \text{Na} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2,12 : 2,61$ ) wurde bis 120° 0,5 Mol anhaftendes Wasser abgegeben; bis 170° war die Verbindung noch tiefblau; bei 190–200° wurde genau 1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  frei  $[\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO}]$  unter gleichzeitiger Schwarzfärbung des Präparats. Zwischen 200 und 500° trat keine weitere Wasserabgabe ein. Die Schlußentwässerung mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bei 500° ergab 1,1 Mol  $\text{H}_2\text{O}$  in sehr guter Übereinstimmung mit der Na-Verhältniszahl 2,12 (= 1,06 Mol  $\text{H}_2\text{O}$ ). Der Verlauf der Entwässerung beweist wiederum die Richtigkeit der Formulierung  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]\text{Na}_2$ . Auf die bei den einzelnen

Verbindungen vorhandenen graduellen Unterschiede kann hier nicht näher eingegangen werden.

Die Beweisführung für die Richtigkeit der Formulierung der Zinkate, Cuprite usw. als Hydroxosalze auf Grund des Verlaufs der Entwässerung kann durch weitere experimentelle Befunde gestützt werden. Es gelang nämlich (ähnlich wie bei den Platteaten) die Darstellung von Übergangsgliedern zu den reinen Halogeno- (und Brenzkatechinato-) salzen dieser Metalle, deren Konstitution allgemein komplexchemisch gedeutet wird. Die von uns bisher dargestellten Verbindungen sind nachfolgend aufgeführt:



Hierher gehören eigentlich auch sämtliche früher aufgeführten Plumbite mit Ausnahme von  $[\text{Pb}(\text{OH})_4]\text{Na}_2$ , ebenso die von H. Meerwein beschriebene Verbindung  $[\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ (\text{OH})_2 \end{smallmatrix}] \text{H}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$  (Cineol). Daß die angeführten Verbindungen nicht genau dem Typus der bekannten Halogenosalze entsprechen, ist nicht von prinzipieller Bedeutung.

Bekanntlich sind Farbe und Farbänderung für Konstitutionsfragen häufig von ausschlaggebender Bedeutung. Eine Gegenüberstellung der klassischen und der Hydroxosalz-Formulierung im Falle des Natriumcuprits und Strontiumstannits zeigt sofort, daß nur die komplexchemische Auffassung dem experimentellen Befund gerecht wird, der damit umgekehrt einen weiteren Beweis für unsere Anschauung liefert.

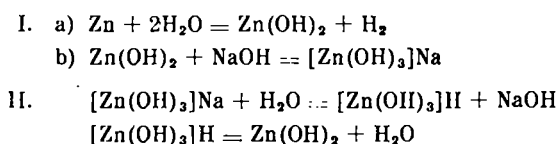
tiefblau	(- 1H <sub>2</sub> O)	schwarz
I. $\text{CuO}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{CuO}_2\text{Na}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$
II. $[\text{Cu}(\text{OH})_4]\text{Na}_2$		$\text{CuO} + 2\text{NaOH}$
weiß		tiefgelb
I a) <sup>22)</sup> $(\text{HO-Sn-O})_2\text{Sr} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		c) $(\text{HO-Sn-O})_2\text{Sr} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$
II b) $[\text{Sn}(\text{OH})_3]_2\text{Sr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		d) $[(\text{HO})_2\text{Sn-O-Sn}(\text{OH})_2]\text{Sr}$

Nach der klassischen Auffassung wäre das Dihydrat des Natriumcuprits blau, das Monohydrat schwarz. Eine solche Farbänderung ist mehr als unwahrscheinlich. Demgegenüber gibt die komplexchemische Formulierung für den Übergang in Schwarz, der gleichzeitig mit der Abgabe von 1 Mol H<sub>2</sub>O erfolgt, eine sehr klare Deutung (Zerstörung des Hydroxosalzes unter Abscheidung von CuO). Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Strontiumstannit. Die Farbvertiefung wird erklärt durch konstitutionelle Änderung (Auf-treten der Gruppe -Sn-O-Sn-). Gelbes SnO wird in der Literatur beschrieben.

<sup>22)</sup> I a - II b; I c - II d. I klassische, II Hydroxo-Formulierung.

Endlich sind noch die Verbindungen vom Typus  $\text{ZnO} \cdot 2\text{BaO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zu erwähnen, deren klassische Formulierung etwa als  $\text{Zn}(-\text{O}-\text{Ba}-\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kaum befriedigen dürfte, während die komplexchemische Auffassung als Hexahydroxosalz  $[\text{Zn}(\text{OH})_6]\text{Ba}_2$  mit der Koordinationszahl 6, die beim Zn, Cu und Co keineswegs ungewöhnlich ist, außerordentlich einfach und un-gezwungen ist.

Auf Grund dieser Beweisführung für die Richtigkeit der Hydroxosalz-Formulierung ergeben sich für die Auflösung von Zn in Natronlauge (I) und für die Abscheidung der Metallhydroxyde bei der Verdünnung ihrer alkalischen Lösungen (II) folgende Gleichungen:



(I) besagt, daß a) und b) als gekuppelte Reaktion zu betrachten sind. Zn wird infolge Komplexbildung unedler. Die Auflösung von Zn in Lauge ist analog der Auflösung von Ni in KCN-Lösung unter Luftabschluß. Nach (II) entsteht bei der Verdünnung einer Zinkatlösung primär durch Hydrolyse die freie Hydroxosäure, die dann ihrerseits in  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  und H<sub>2</sub>O zerfällt.

Man könnte gegen unsere Auffassung einwenden, daß sie nur für konzentrierte Laugen Gültigkeit habe, während für verdünnte Lösungen die Gleichung  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} = \text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{ONa} \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O}$  nach wie vor zutrefte. Man kann jedoch zu derartigen verdünnten Zinkat-Lösungen auch kommen, wenn man etwa zu 50%iger, ZnO-haltiger Natronlauge reichlich H<sub>2</sub>O zugibt; wird auf Grund unserer Beweisführung die Richtigkeit der komplexchemischen Auffassung für die Lösungen von ZnO in konzentrierter Lauge anerkannt, so ist es mehr als unwahrscheinlich, daß im Gange der Verdünnung etwa die ursprünglich vorhandene Hydroxoverbindung  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{Na}$  in eine Verbindung  $\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{ONa} \end{smallmatrix}$  übergeht. Die zahlreichen Bestimmungen des Hydrolysengrades alkalischer Metallsalzlösungen und der Dissoziationskonstanten für die H-Ionen-Abspaltung amphoterer Metallhydroxyde stehen nicht im Widerspruch mit unserer Auffassung. An Stelle der binären Metallhydroxyde ( $\text{ZnO}_2\text{H}_2 = \text{ZnO}_2\text{H}' + \text{H}'$ ) treten lediglich die entsprechenden freien Hydroxosäuren, z. B.  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]\text{H}$  bzw.  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]\text{H}_2$ .

#### Zusammenfassung.

Aus den konzentrierten, echten Lösungen der Hydroxyde zweiwertiger Metalle in starken Laugen lassen sich wohldefinierte Hydroxosalze dieser Metalle isolieren. Der Auflösungsvorgang ist eine Anlagerungsreaktion im Sinne Werners. Die Metallhydroxyde fungieren als sogenannte Anhydrosäuren, die durch Anlagerung von H<sub>2</sub>O bzw. NaOH in Hydroxosäuren bzw. -salze übergehen. Es ist wenig wahrscheinlich, daß außerdem auch noch eine amphotere Dissoziation der Metallhydroxyde selbst im Sinne einer H-Ionen-Abspaltung stattfindet. Für die Richtigkeit dieser Theorie der Auflösung von Metallhydroxyden in Laugen werden einwandfreie Beweise erbracht. [A. 70.]