

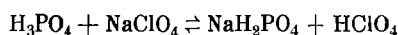
molarer Konzentration Effekte von gleicher Größenordnung geben wie NaClO_4 . Dies ist aber keineswegs der Fall (vgl. Tab. 3); von den untersuchten Salzen — die Zahl der verwendbaren Salze wird durch die geringe

Tabelle 3. Acetylierung von Cellulose durch Gemische von Phosphorsäure (0,18% auf Cellulose berechnet, 2,5 mmol/l) und Salzen. — 7 Tage bei 34—36°.

| S a l z | Salz-Konzentration | % Essigsäure |
|---|--|--------------|
| LiCl | — | 7,8 |
| Na-Benzolsulfonat . | 0,135 mol/l | 13,4 |
| Na-Trichloracetat . | 0,131 mol/l | 4,0 |
| NaClO_4 | 0,131 mol/l | 3,6 |
| NaClO_4 in Abwesenheit von H_3PO_4 . . . | Gesätt. Lösung in Essigsäure-anhydrid-Eisessig (1:1) | 29,5 |
| | | 13,9 |

Löslichkeit der meisten Salze in Essigsäureanhydrid-Eisessig²⁶⁾ sehr beschränkt — ist nur NaClO_4 wirksam.

Man kann dies kaum anders erklären, als daß sich in den Eisessig-Essigsäureanhydrid-Phosphorsäure-Perchlorat-Gemischen ein Gleichgewicht:



einstellt und daß die, wenn auch in geringer Menge vorhandene freie Überchlorsäure, d. h. die Menge und das sogenannte HClO_4 -Moleküle, für die katalytische Wirkung der Gemische von Phosphorsäure und Alkali-perchlorat verantwortlich sind.

In Acetylierungsansätzen, die zu beträchtlichen Anteilen indifferenten Lösungsmittel (Benzol) enthalten, wird die Wirkung der undissozierten Säuremoleküle gegenüber der Wirkung solvatisierter Protonen noch mehr hervortreten. Eigene Beobachtungen zeigten, daß tatsächlich unter diesen Bedingungen die Überlegenheit der Überchlorsäure gegenüber der Schwefelsäure noch deutlicher in Erscheinung tritt als bei der Acetylierung in Essigsäure-anhydrid-Eisessig.

²⁶⁾ Über die Löslichkeit von Salzen in Eisessig vgl. Davidson, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1890 [1928]; Davidson u. Geer, ebenda 55, 642 [1933].

Den Mechanismus der Säurewirkung bei der Acetylierung der Cellulose wird man daher nach den oben mitgeteilten Ergebnissen und früheren Arbeiten des einen von uns^{2, 5)} im Sinne der erweiterten protolytischen Theorie der Katalyse von Brönsted so zu verstehen haben, daß die Katalysatorsäure unter Abgabe eines Protons mit der Cellulose einen salzartigen „kritischen Komplex“ bildet, der dann weiter reagiert, wobei als Träger der basischen Eigenschaften des Cellulosemoleküls die Brückensauerstoffatome anzunehmen sind. Außer der Cellulose dürfte auch das Essigsäureanhydrid zur Bildung solcher reaktionsfähiger Komplexe mit den Säuremolekülen befähigt sein (zu denen nach der erweiterten Brönsted'schen Definition des Säurebegriffes sowohl die undissozierten Moleküle der Katalysatorsäure als auch die Acetoniumionen zu rechnen sind). Die Auflösung der Cellulose als Acetat, die beim Acetylieren mit hinreichenden Konzentrationen an Acetatlösungsmittel (Eisessig) dann eintritt, wenn ein gewisser Acetylierungsgrad überschritten wird, ist auch bei Verwendung saurer Katalysatoren weder Voraussetzung noch Kriterium für eine vollständige Acetylierung und kann daher auch nicht die Grundlage für allgemeine Vorstellungen über den Mechanismus der Säurewirkung bilden. Ebensowenig darf die niedrigere Viscosität der üblichen technischen Celluloseacetate und ähnlicher Präparate dazu verleiten, einen Abbau der Cellulose als typisch für den Acetylierungsvorgang zu betrachten.

Zusammenfassung.

Es wird die Katalysatorwirkung von Säuren bei der Acetylierung der Cellulose in Eisessig-Essigsäureanhydrid-Gemischen an Hand der Literatur und eigener Versuche diskutiert. Auf Grund neuer Ergebnisse mit HJ, HCl, HClO_4 , H_3PO_4 und besonders $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaClO}_4$ wird in Anlehnung an die Brönsted'sche Theorie der Säurewirkung wahrscheinlich gemacht, daß die Acetylierung der Cellulose in ähnlicher Weise wie zahlreiche chemische Reaktionen über einen salzartigen „kritischen Komplex“ verläuft, den die basischen Teile der Cellulosemoleküle (wahrscheinlich die Brückensauerstoffatome) mit der Katalysatorsäure bilden, und daß undissozierte Säuremoleküle an dem katalytischen Effekt maßgebend beteiligt sind.

[A. 139.]

Hydroxoverbindungen.

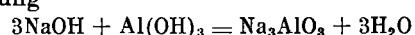
Von Prof. Dr. H. BRINTZINGER und J. WALLACH, Jena.

(Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität Jena.)

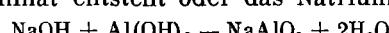
(Eingeg. 24. November 1933.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für Anorganische Chemie auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933.

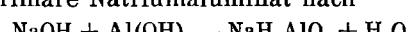
Die beim Auflösen der sogenannten amphoteren Hydroxyde in Lösungen starker Basen eintretende Reaktion wurde bisher fast allgemein als Neutralisationsreaktion angesprochen, bei der unter Wasseraustritt Salzbildung zwischen der starken Base und dem als schwache Säure aufgefaßten amphoteren Hydroxyd eintritt. Die hauptsächlichste Frage bei den auf diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen galt dem Molverhältnis der an der Reaktion beteiligten Stoffe, etwa ob nach der Gleichung



Natriumaluminat entsteht oder das Natriummetaluminat nach

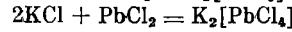
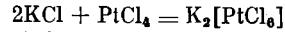


bzw. das primäre Natriumaluminat nach

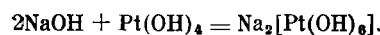


Vom Standpunkt der Komplexchemie aus liegt es aber viel näher, die Reaktion zwischen starker Base und amphoteren Hydroxyd der Art nach einzurichten in die

Gruppe der Reaktionen, bei denen aus zwei oder mehr Verbindungen erster Ordnung eine Anlagerungsverbindung, also eine Verbindung höherer Ordnung entsteht, wie dies z. B. bei der Bildung von Halogenverbindungen aus zwei Halogeniden der Fall ist. Entsprechend den Vorgängen



würden beim Lösen der amphoteren Hydroxyde in starken Basen Hydroxoverbindungen sich bilden, also z. B. Natrium-hexahydroxo-plateat beim Auflösen von Platin(4)hydroxyd in Natronlauge:



Diese Auffassung, die zuerst von P. Pfeiffer¹⁾ im Anschluß an die Arbeiten von Miolati und Bellucci²⁾

¹⁾ P. Pfeiffer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 4036 [1908].

²⁾ A. Miolati u. E. Bellucci, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 22, 445 [1900]; 26, 209 [1901]; 33, 251 [1903]; 44, 168 [1905].

über die Bildung und die Konstitution der Alkaliplatinate und ausgehend von den oben erwähnten Erwägungen ausgesprochen wurde, findet verschiedene Stützen in der neueren Literatur³⁾.

Da alle diese Feststellungen an kristallisierten Stoffen gemacht wurden, ist damit also noch nichts ausgesagt über die Art der Verbindungen, die in den Lösungen der amphoteren Hydroxyde in starken Basen vorliegen, ob auch hier als Hydroxoverbindungen, und wenn ja, ob in Form einfacher oder aggregierter Ionen.

Eine Entscheidung über diese Frage läßt sich nun dadurch herbeiführen, daß man die Ionengewichte der in den Lösungen sich befindenden, aus starker Base und amphoteren Hydroxyden entstandenen Verbindungen feststellt und aus diesen Ionengewichten Rückschlüsse auf die Art der betreffenden Ionen zieht; denn es bestehen ganz beträchtliche Unterschiede zwischen den Gewichten der Oxo- und der Hydroxoverbindungen, wie folgendes Beispiel der in der Aluminatlösung eventuell möglichen Ionengewichte zeigt: AlO_2^- : 59, AlO_3^{3-} : 75, $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$: 95 und dessen dimeres Ion $[\text{Al}_2(\text{OH})_8]^{2-}$: 190.

Für die Bestimmung des Molekular- bzw. Ionengewichts in Lösung befindlicher Stoffe ist die von H. Brintzinger⁴⁾ früher ausgearbeitete Dialysenmethode (gemessen wird die Geschwindigkeit der Diffusion durch eine Cellophanmembran bei konstanter Temperatur) besonders gut geeignet, weil sie auch bei Anwesenheit anderer Stoffe, z. B. bei einem großen Überschuß der starken Base, zu arbeiten gestattet, und weil sie mit Sicherheit die Einheitlichkeit oder Uneinheitlichkeit des Molekular- bzw. Ionengewichts der untersuchten Stoffe angibt.

Experimentelles.

Die Messungen werden in einem Grahamschen Dialysator aus Jenaer Glas ausgeführt, für den als Außengefäß ein als Thermostat ausgestattetes Aquarium dient. Innen- und Außenflüssigkeit werden durch Rübner aus Jenaer Glas durchgeführt. Um mit kleinen Mengen arbeiten zu können, wird für diese Versuche ein Dialysator mit einer Membranfläche von 35 cm^2 benutzt; da mit der spezifischen Oberfläche $F = 1$ gearbeitet wird, beträgt das Volumen der zu untersuchenden Innenflüssigkeit 35 cm^3 . Damit die Konzentration des zu untersuchenden Stoffes in der Außenflüssigkeit während der Dialysendauer praktisch gleich 0 bleibt, werden 4500 cm^3 Außenflüssigkeit angewandt; das Verhältnis von Innen- zu Außenflüssigkeit ist also etwa 1:130. Heizbirne, Rührwerk, Thermoregulator und Thermometer sind auf einen den Thermostaten nahezu luftdicht abschließenden Deckel aus Sperrholz montiert, der Dialysator selbst ist ebenfalls nahezu luftdicht von der Außenluft abgeschlossen. Die Versuchstemperatur ist 18° .

Als Membran wird Cellophan Qual. 300 (Stärke 20μ) der Firma Kalle u. Co., Wiesbaden-Biebrich, verwendet. Die früheren mit Hilfe der Dialysenmethode unternommenen Versuche waren meist mit neutralen, nie aber mit stärker alkalischen als $\text{pH} = 8$ entsprechenden Flüssigkeiten ausgeführt worden; die Untersuchung der Hydroxoverbindungen verlangt aber häufig Messungen in Lösungen von einem pH , das 15 nahezu erreicht. Es zeigte sich, daß die Cellophanmembran in Lösungen von Natronlauge, die stärker als 1,5 normal sind, ungewöhnlich stark quillt, große Falten bekommt und so brüchig und empfindlich gegen jede mechanische Beanspruchung wird, daß sie nicht mehr verwendbar ist. Alle Versuche, die Membran durch ganz allmähliche Steigerung der Alkalität an die stärkere Natronlauge zu „gewöhnen“, schlugen fehl. Überraschenderweise zeigte sich aber, daß Cellophan gegen Kalilauge

³⁾ K. A. Hofmann, Lehrb. der anorganischen Chemie (5. Auflage), S. 647.

⁴⁾ H. Brintzinger, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 145, 150 [1927]; 172, 426 [1928]; 181, 237 [1929]; 184, 97 [1929]; 196, 33, 44, 50, 55, 61 [1931]. Naturwiss. 18, 354 [1930].

sehr viel weniger empfindlich ist als gegen Natronlauge. Nach der Behandlung mit Kalilauge, die in manchen Fällen bis zu achtfach normal angewandt wurde, ist die Membran gegen mechanische Angriffe noch so widerstandsfähig, daß es gelingt, ihre infolge der Quellung etwa verlorengegangene glatte und somit definierte Oberfläche durch erneutes Straffziehen wieder herzustellen; eine derart nachgespannte Membran ist dann wochenlang verwendbar. Worauf eine so verschiedenartige Wirkung der beiden Basen beruht, läßt sich vorläufig noch nicht mit Sicherheit angeben. Untersuchungen hierüber werden zur Zeit ausgeführt.

Um auch den Einfluß alkalischer Lösungen auf die Durchlässigkeit der Cellophanmembranen zu prüfen, wurden mehrere mit Kalilauge nicht reagierende Stoffe daraufhin untersucht, wie sich ihr Dialysenkoeffizient mit zunehmender Konzentration der Lösung an Kalilauge verändert. Es ergab sich, daß der Dialysenkoeffizient mit steigendem pH langsam größer wird, und zwar bei einer Veränderung von $\text{pH}: 7$ bis $\text{pH}: 14$ um etwa 6 bis 7%, wie folgende Tabelle für CrO_4^- -Ion zeigt:

Tabelle 1.

| $\text{pH} \dots$ | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{CrO}_4^- \dots$ | 0,237 | 0,238 | 0,242 | 0,245 | 0,247 | 0,249 | 0,250 | 0,251 |

Als besonders günstig ergab es sich, die Membran vor dem Aufziehen auf den Dialysator in starker Kalilauge quellen zu lassen. Als Folgerung aus den in Tabelle 1 angeführten Versuchen wurde der Dialysenkoeffizient λ_1 des Vergleichsstoffes mit dem Ionengewicht M_1 stets unter genau denselben Bedingungen in bezug auf Konzentration der Lösung und des Außenwassers an Kalilauge und an überschüssigem Fremdelektrolyt bestimmt wie der Dialysenkoeffizient des Ions mit noch unbekanntem Gewicht. Beide Maßnahmen bieten die Gewähr für sichere aufeinander beziehbare Werte der Dialysenkoeffizienten.

Grundsätzlich sind wir bei unseren Untersuchungen so vorgegangen, daß zuerst der Dialysenkoeffizient des Bezugsions, in unserem Falle stets CrO_4^- -Ion durch einstündige Dialyse bestimmt wurde, dann der Dialysenkoeffizient des zu untersuchenden Ions, und zwar stets durch Dialysen von ein, zwei und drei Stunden Dauer; hierauf wurde erneut der Dialysenkoeffizient des Bezugsions zur Kontrolle ermittelt. Bei allen fünf Dialysen wurden die Versuchsbedingungen völlig gleich gehalten. Konstanz der drei für den zu untersuchenden Stoff erhaltenen Dialysenkoeffizienten zeigt die Einheitlichkeit der Größe des zu untersuchenden Stoffes an, ein Kleinerwerden von λ mit der Dialysendauer die Uneinheitlichkeit.

Die Hydroxionen.

Untersucht wurden vorerst die Anionengewichte von Kaliumantimonat, Kaliumantimonit, Kaliumgermanat⁵⁾, Kaliumaluminat, Kaliumgallat, Kaliumzinkat, Kaliumberyllat, Kaliumstannat und Kaliumplumbat⁶⁾). Die zu untersuchenden Lösungen wurden hergestellt durch vorsichtiges Zulaufenlassen einer gekühlten Salzlösung des betreffenden Metalls zu gekühlter, starker Kalilauge, und zwar unter fortwährendem Kühlen und Umschütteln. Diese Lösungen wurden dann so weit mit Wasser verdünnt, daß sie in bezug auf den zu untersuchenden Stoff $\frac{1}{10}$ -molar waren, außerdem wurden sie hinsichtlich eines sich jeweils am besten eignenden Zusatzelektrolyten $\frac{1}{2}$ -bzw. $\frac{1}{4}$ -molar gehalten. Die Untersuchung erfolgte stets unmittelbar nach der Herstellung der Lösung, sowie — um eine eventuelle zeitliche Änderung festzustellen — stets noch einmal nach mehrätigem Stehen. Die Außen-

⁵⁾ Gemeinsam mit Charny Ratanarat.

⁶⁾ Als Ausgangsmaterial diente: Antimonpentachlorid (Riedel-de Haen), Antimontrichlorid (Kahlbaum), gereinigtes Germaniumdioxyd, Aluminiumchlorid (krist. reinst von Schering-Kahlbaum), metallisches Gallium (Verein Chem. Werke Leo-poldshall), Zinksulfat (Kahlbaum „zur Analyse“), Berylliumnitrat (reinst von Merck).

flüssigkeit war in jedem Falle der zu untersuchenden Flüssigkeit in bezug auf die Konzentration des verwendeten Fremdelektrolyten sowie der Kalilauge gleich. Als Bezugssion benutzten wir CrO_4^- -Ion, von dem jeweils eine $\frac{1}{10}$ -molare Lösung mit gleicher Konzentration an Fremdelektrolyt und Kalilauge, wie die der zu untersuchenden Lösung, angewandt wurde.

In Tabelle 2 sind die von uns aus dem Dialysenkoeffizienten experimentell gefundenen Ionengewichte in Vergleich gesetzt einerseits zu den Werten, die den bisher üblichen, in fast allen Lehrbüchern angegebenen Formeln entsprechen, und andererseits zu den Werten, die sich notwendigerweise aus den gefundenen Ionengewichten für die Formulierung der betreffenden Anionen im Sinne der komplexchemischen Auffassung ergeben.

Die experimentell erhaltenen Werte stimmen in keinem Falle überein mit den Anionengewichten der Oxo-verbindungen, gleichgültig ob die Ortho- oder die Metaverbindungen in Betracht gezogen werden. Dagegen passen sie mit genügender Genauigkeit auf die einfachen Hydroxoionen für das Antimonat, Antimonit und Germanat, sowie auf die dimeren Hydroxoionen für das Aluminat, Gallat und Zinkat. Auch die nach mehrtägigem Stehen untersuchten Lösungen ergaben dieselben Ionengewichte. Im Falle des Beryllats wurde ein sehr hohes Ionengewicht ermittelt, in den alkalischen Beryllatlösungen muß also ein sehr hochaggregiertes, vielleicht ein dekameres Hydroxo-Beryllat-Ion vorhanden sein.

Für Plumbit- und Stannation fanden wir keine konstanten Dialysenkoeffizienten, obwohl wir eine große Zahl von Untersuchungen an Lösungen des verschiedensten Kaliumhydroxydgehalts ausführten. Die Werte, die wir für das Plumbitionengewicht erhielten, lagen innerhalb der Grenzen von etwa 270 und 330; da die Dialysenkoeffizienten mit der Dauer der Dialyse kleiner wurden, ist mit Sicherheit zu sagen, daß in den Lösungen, die wir

untersuchten, Plumbitionen einheitlicher Größe nicht vorlagen. Eine Erklärung hierfür dürfte durch die Untersuchungen R. Scholders¹⁾ gegeben sein, der feststellte, daß aus den Alkaliplumbitlösungen meist verschiedene zusammengesetzte Stoffe zugleich ausgeschieden werden. Bei den Untersuchungen über das Stannation erhielten wir ein einziges Mal einheitliche Dialysenkoeffizienten, aus denen sich ein Stannationengewicht errechnen ließ, das dem Gewicht des Hexa-hydroxo-stanneat-Ions mit 221 sehr nahe kam, in allen anderen Fällen erhielten wir davon abweichende, meist höhere Ionengewichte für Stannation.

Auf Grund unserer Untersuchungen können wir also aussagen, daß — da wir alle Ionengewichte auf das Gewicht des Chromations bezogen haben — das Antimonation gleich $[\text{Sb}(\text{OH})_6]'$ sein muß, sofern Chromation gleich CrO_4^- ist, und — da wir die übrigen Ionengewichte auch noch außerdem auf das Antimonation beziehen könnten — daß, wenn Chromation gleich CrO_4^- und Antimonation gleich $[\text{Sb}(\text{OH})_6]'$ ist, dann auch das Antimonition gleich $[\text{Sb}(\text{OH})_4]'$, das Germanation gleich $[\text{Ge}(\text{OH})_6]'$, das Alumination gleich $[\text{Al}_2(\text{OH})_8]''$, das Gallation gleich $[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]'''$, das Zinkation gleich $[\text{Zn}_2(\text{OH})_8]''''$ und das Beryllation ein hochpolymeres Anion, etwa $[\text{Be}_{10}(\text{OH})_{40}]$, sein müssen.

Während also die früheren Autoren nachweisen konnten, daß die aus den alkalischen Lösungen amphoterer Hydroxyde auskristallisierenden Verbindungen ihrer chemischen Zusammensetzung und der Art des gebundenen Wassers nach Hydroxoverbindungen sein müssen, wodurch aber noch keineswegs sichergestellt war, daß auch in den Lösungen die Hydroxoionen schon vorgebildet vorhanden sind, haben wir auf Grund unserer Ionengewichtsbestimmungen mit Hilfe der Dialysenmethode die Existenz der Hydroxoverbindungen auch in den Lösungen festgestellt.

[A. 126.]

?) L. c.

Tabelle 2.

| Ion | Normalität (KOH) | Bestimmung von c_0 u. c_t | λ | λCrO_4^- | gef. | Ionengewicht ber. | | | | | | |
|------------------------|---------------------|-------------------------------------|---|--------------------------|-------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------------------|-----|
| | | | | | | SbO ₃ ' | 170 | SbO ₄ ''' | 186 | [Sb(OH) ₆]' | 224 | |
| Antimonat | 2 u. 3 | KCl $\frac{1}{2}$ | Titration mit KBrO_3 nach beendiger Reduktion mit KBr und schwefliger Säure | 0,190 | 0,264 | 224 | SbO ₃ ' | 170 | SbO ₄ ''' | 186 | [Sb(OH) ₆]' | 224 |
| Antimonit | 2 u. 3 | KCl $\frac{1}{2}$ | Titration mit KBrO_3 | 0,207 | 0,272 | 200 | SbO ₂ ' | 154 | SbO ₃ ''' | 170 | [Sb(OH) ₄]' | 190 |
| Germanat | 1 | $\text{K}_2\text{SO}_4 \frac{1}{4}$ | Fällung von Ge-sulfid, Oxydation zu Ge-dioxyd und Wägen nach dem Glühen | 0,216 | 0,268 | 178 | GeO ₃ '' | 121 | | | [Ge(OH) ₆]'' | 175 |
| Aluminat | 0,3 u. 0,5 | NaCl $\frac{1}{2}$ | Titration mit $\frac{n}{20}$ HCl Indikator: 1. Phenolphthalein 2. Bromphenolblau | 0,292 | 0,387 | 204 | AlO ₂ ' | 59 | AlO ₃ ''' | 75 | $[\text{Al}_2(\text{OH})_8]''$ | 190 |
| Gallat | 0,4 | KCl $\frac{1}{2}$ | Fällung mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in stark salzsaurer Lösung u. Rücktitration des Ferrocyanid-Überschusses | 0,181 | 0,276 | 270 | GaO ₂ ' | 102 | GaO ₃ ''' | 118 | $[\text{Ga}_2(\text{OH})_8]''$ | 276 |
| Zinkat | 4 u. 6 | $\text{K}_2\text{SO}_4 \frac{1}{4}$ | Jodometrische Titration nach Lang ²⁾ | 0,258 | 0,387 | 261 | ZnO ₂ '' | 97 | | | $[\text{Zn}_2(\text{OH})_8]''$ | 267 |
| Beryllat ¹⁾ | 2,8 | $\text{KNO}_3 \frac{1}{2}$ | Titration mit $\frac{n}{20}$ HCl Indikator: ³⁾ 1. Phenolphthalein 2. Bromphenolblau | 0,070 | 0,182 | 784 | BeO ₂ '' | 41 | | | $[\text{Be}_{10}(\text{OH})_{40}]?$ | 771 |

¹⁾ Die Ionengewichte, die bei der Untersuchung von Beryllatlösungen mit verschiedenem Gehalt an Kaliumhydroxyd erhalten wurden, werden demnächst gemeinsam mit Charny Ramanat mitgeteilt.

²⁾ R. Lang, Ztschr. analyt. Chem. 79, 161 [1931].

³⁾ Ebenda 51, 360 [1912].