

Darstellung kristalliner schwerlöslicher Metallsalze

Von Prof. Dr. E. HAYEK¹⁾, Dr. M. HOHENLOHE-PROFANTER,
Mag. B. MARCIC und cand. phil. E. BEETZ

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

Mikroskopisch kristalline, einheitliche Schwermetallsalze werden aus alkalischer Komplexsalz-Lösung durch Senken des p_H -Wertes im homogenen System gefällt. Es handelt sich um eine sehr vielseitig anwendbare Methode, in erster Linie zur Gewinnung neutraler und basischer schwerlöslicher Salze, welche sonst mikroskopisch amorph und inhomogen erhalten werden.

Grundlagen und Beschreibung der Methode

Eine allgemein anwendbare Methode für die präparative Darstellung einheitlicher kristalliner Schwermetallverbindungen aus wäßriger Lösung, besonders auf dem Gebiet der neutralen und „basischen“ Salze, fehlt. Die schwerlöslichen Salze bilden sich zwar leicht beim Vermischen der Metallsalzlösungen mit den Alkali-Salzen entsprechender Säuren, sind aber dann fast immer amorph und oft auch inhomogen. Um gut filtrierbare und besonders reine Niederschläge zu erzielen, fällt man in der Gewichtsanalyse aus homogenem System. Dabei werden meist durch Temperatursteigerung hydrolytische Vorgänge ausgelöst und durch diese langsam Anionen in geringer Konzentration angeliefert, um mit den in höherer Konzentration schon vorhandenen Kationen aus wenigen Keimen relativ grobkörnige Niederschläge zu bilden. So können Hydroxyde mit Hexamethylen-tetramin, Sulfide mit Thioacetamid oder Ammoniumthiocarbonat, Sulfate mit Alkylsulfat gefällt werden usw.²⁾ Die Anwendbarkeit der Methode ist aber auf wenige Anionen beschränkt und führt nicht immer zu kristallinen Produkten.

Es erschien aussichtsreich, auch für die präparative Darstellung eine Homogenfällung anzuwenden, allerdings in umgekehrter Weise: Die Kationen werden zunächst in alkalischer Lösung komplex gebunden und dann durch langsames Vermindern des p_H -Wertes, wodurch der Komplex zerlegt wird, im homogenen System in reaktionsfähige Form gebracht. Nun können sie sich mit den in größerer Konzentration in Lösung vorliegenden Anionen umsetzen. Es sind je nach Art des Kations und des Anions sowie der Zusammensetzung des gewünschten Salzes verschiedene Ausführungen dieser Methode möglich, welche man als Homogenfällung durch Komplexacidifizierung bezeichnen könnte.

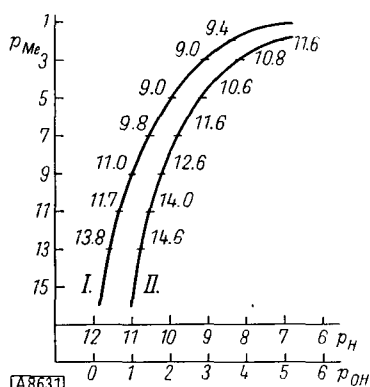


Bild 1
 p_H -Abhängigkeit der Metallionen-Konzentration, Ionenprodukte
(neg. log) für $Me(OH)_n$, 100 °C

Allgemein wird die Abhängigkeit der Konzentration des freien (hydratisierten) Kations vom p_H -Wert in der Lösung mit dem Komplexbildner durch Kurven der Form wie in

¹⁾ Vorgetragen auf dem XVI. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie, Paris 1957.

²⁾ Zusammenfassung: J. Agterdenbos, Chem. Weekbl. 51, 571 [1955].

Bild 1 dargestellt. In dieser ist die Metallionen-Konzentration als negativer Logarithmus, d. h. als p_{Me} -Wert dem p_H -Wert gegenübergestellt. Die Kurvenform ist von der Größe der Komplexkonstanten und von der Gesamtkonzentration des Metalles bestimmt. Das eine Kurvenende nähert sich asymptotisch der Richtung der Ordinate, das andere der Abszisse, soweit nicht im sauren Gebiet eine neue Komplexbildung, z. B. zum Chlorosalz, eintritt. Eine allgemeine Voraussetzung für diese Methode ist selbstverständlich, daß ein Komplex zu finden ist, der die gewünschte schwerlösliche Verbindung im alkalischen System in Lösung halten kann.

Als Komplexbildner kommt in erster Linie Ammoniak in Frage, bei amphoteren Hydroxyden können Alkalien zur Bildung von Hydroxo-Komplexen dienen. Viel verwendbare Komplexbildner sind ferner die Hydroxycarbonsäuren, vor allem Citronensäure und Weinsäure, sowie Amino-carbonsäuren, besonders Äthylendiamin-tetraessigsäure.

Die Verminderung des p_H -Wertes kann bei allen Komplexen durch Erwärmen bzw. Kochen der ammoniakalischen Lösung, bei den Amphoteren nach Zusatz von Ammoniumsalz geschehen. Wenn NH_3 wegen Bildung von Ammoniakaten oder Einbau von NH_4^+ nicht erwünscht ist, können Alkylamine oder andere flüchtige Basen verwendet werden. Wenn auch diese nicht anwendbar sind, kommt die hydrolytische Zersetzung von Alkylestern starker Säuren in Frage, die ein Anion liefern, das nicht stört, oder gleich das Anion, welches die Fällung bilden soll.

Die Fällungsprodukte sind meist neutrale Salze, Hydroxy-Salze oder Oxy-Salze, seltener Hydrogen-Salze, gelegentlich Hydroxyde oder Oxyde, die aber hier unerwünscht sind, da es für ihre Gewinnung zweckmäßigere Verfahren gibt. Die Zusammensetzung der Fällungen läßt sich auf verschiedene Weise beeinflussen. Für alle Salze der allgemeinen Formel $K_m A_n(OH)_p$ gilt das (konventionelle) Löslichkeitsprodukt

$$L = [K^+]^m \cdot [A^-]^n \cdot [OH^-]^p$$

Die Hydroxylionen-Konzentration spielt aber natürlich auch bei Neutralsalzen insofern eine wesentliche Rolle, als bei den im Augenblick der beginnenden Fällung herrschenden p_H -Werten die Konzentration des wasserstoff-freien Anions A^{n-} nur bei Salzen einwertiger starker Säuren gleich der totalen Konzentration des entsprechenden Salzes ist, in allen anderen Fällen liegt das Anion aber zu einem wesentlichen Teil als Hydrogen-Anion vor. So ist PO_4^{3-} bei p_H 12 zu etwa 50% neben HPO_4^{2-} vorhanden, bei p_H 7 aber nur in einer verschwindend kleinen Konzentration (ca. 10^{-10}), trotzdem sind unter diesen Umständen manche tertiären Phosphate stabil.

Eine Verschiebung der Zusammensetzung der Fällung zu weniger basischen Produkten ist besonders wichtig, wenn unter „Standardbedingungen“ (s. Versuchsteil) an Stelle der gewünschten schwerlöslichen Salze Oxyde oder Hydroxyde fallen. So ergibt Kupfer beim Zerkochen der

Amminkomplex-Lösung ohne besondere Zusätze $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bzw. CuO . Durch Zusatz von NH_4Cl oder NH_4NO_3 kann hier der p_H -Wert erniedrigt werden, wodurch sich eine Verschiebung der korrespondierenden p_Me - und p_H -Werte ergibt, die in Bild 1 z. B. der Änderung von Kurve I in Kurve II entsprechen kann. Bei gleichem p_Me -Wert ist nun die Hydroxylionen-Konzentration geringer, so daß das Löslichkeitsprodukt des Hydroxydes nicht mehr überschritten wird. Es fällt nicht mehr dieses, sondern je nach vorgelegtem Anion ein Kupfersalz aus.

In Bild 1 sind willkürliche Zahlenwerte, die aber den Verhältnissen bei Cu^{2+} ungefähr entsprechen dürften, für p_Me eingesetzt, sie sind für 100°C nicht gemessen. Es gilt ferner dort $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] = 10^{-12}$. Wenn angenommen wird, daß für das Hydroxyd mit $\text{L} = [\text{Me}^{2+}]\cdot[\text{OH}^-]^2 = 10^{-9}$ das entsprechende Ionenprodukt zwischen $\text{p}_\text{Me} = 5$ und 3 in Kurve I gerade erreicht wird, so liegen demgegenüber alle Werte des Produkts in der durch Ammoniumsalz verschobenen Kurve II bei unter 10^{-10} , es fällt also kein Hydroxyd mehr aus.

Die Zusammensetzung der ausfallenden Salze kann ferner durch Änderung der Konzentration des Kations oder des Anions variiert werden. Charakteristische Beispiele hierfür sind die Zinkchromate, bei denen so eine zweifache stufenweise Änderung des Basizitätsverhältnisses erreicht wird. Unter Bedingungen, die im Versuchsteil näher beschrieben werden, fällt bei einem Konzentrationsverhältnis von Zn^{2+} zu CrO_4^{2-} :

1:1 bis 1:3	$\text{ZnCrO}_4\cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$
1:4	$\text{ZnCrO}_4\cdot\text{Zn}(\text{OH})_2$
1:5 bis 1:10	ZnCrO_4

Eine solche Änderung, welche die Reindarstellung wesentlich erschwert, muß aber nicht immer der Fall sein. So bleibt die Zusammensetzung der aus Cu^{2+} bzw. Cd^{2+} und F-entstehenden Hydroxyfluoride MeOHf bei Änderung des Konzentrationsverhältnisses von 1:1 auf 1:16 konstant.

Grundsätzlich müßte es auch möglich sein, die Zusammensetzung einer Fällung durch Wegkochen von Ammoniak in Richtung eines stärker basischen Verhältnisses zu verschieben, indem man zu Beginn Alkali zusetzt. Dies würde eine Verschiebung der Kurve I in Bild 1 nach links und oben entsprechen. Es wurde aber bisher noch kein praktisch anwendbares Beispiel dafür gefunden.

Abgesehen von der rein präparativen Anwendung gibt die Homogenfällung durch Komplexacidifizierung auch die Möglichkeit, systematische Vergleiche über Komplexstabilität, Löslichkeit, Kristallisationstendenz und besonders die Zusammensetzung der Verbindungen anzustellen, wenn bei sonst gleichen Versuchsbedingungen nur die Art des Komplexbildners, des Kations oder des Anions variiert wird. Als Beispiel seien die aus verschiedenen Kationen und Anionen nach den Standardbedingungen (s. unten) der

	PO_4^{3-}	AsO_4^{3-}	VO_4^{3-}	$\text{Sb}(\text{OH})_6^-$	CrO_4^{2-}	MoO_4^{2-}
Cu^{2+}	4/3	4/3	2/3	4/1	uneinheitl.	$\text{CuMoO}_4\cdot 2\text{NH}_3$
Ni^{2+}	4/3	1	2/3	4/1	amorph	amorph
Co^{2+}	CoNH_4PO_4	1	2/3	amorph	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{CrO}_4$	$\text{CoMoO}_4\cdot 2\text{NH}_3$
Pb^{2+}	10/9	2/1	2/3	amorph	4/1	amorph

Tabelle 1
Fällungsprodukte unter Standardverhältnissen

NH_3 - bzw. Tartrat-Methode für Pb^{2+} erhaltenen Fällungen in Tabelle 1 nach dem Äquivalentverhältnis Kation zu Anion zusammengestellt; wobei ein Bruch größer als 1 ein basisches, kleiner als 1 ein saures Salz bedeutet.

Es zeigen sich z. B. Unterschiede zwischen den sonst weitgehend analogen Ionen PO_4^{3-} und AsO_4^{3-} beim Nickel und Kobalt.

Die einfache Ausführung der Methode mit Zerkochen der Amminkomplex-Lösung gibt besonders gute Resultate beim Silber, wo meist neutrale Salze entstehen. Hierdurch wird erneut bestätigt, daß Silber, ebenso wie die andern einwertigen Ionen, keine Oxy- oder Hydroxy-Salze bilden kann. Es geben ferner Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} sowie Cu^{2+} bei Ammoniumsalz-Zusatz gut kristalline Fällungen, ebenso Co^{3+} , aber stets als Amminkomplexsalz, wie es in einigen Fällen auch Cr^{3+} bildet. Pb^{2+} verlangt die Bindung als Plumbit-Komplex oder mit Weinsäure.

Um die Anwendbarkeit von Citronensäure als Komplexbildner zu prüfen, wurde zunächst ihre Fähigkeit, die Kationen in Lösung zu halten, untersucht, da hierüber anscheinend keine zusammenfassenden Ergebnisse vorliegen. Unlöslich sind, besonders im alkalischen Bereich von der Chlorid- oder Nitrat-Form ausgehend, Verbindungen der Ionen Hg^{2+} , Sn^{2+} und Ti^{4+} , während Ag^{+} , Pb^{2+} , Ti^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Bi^{3+} und Th^{4+} im sauren Bereich, wenigstens zum Teil, unlöslich bleiben, die große Masse der Ionen aber durchgehend in Lösung geht. Offensichtlich sind die großen Kationen zur Komplexbildung mit Citrat weniger geeignet als die kleinen, von denen als Nicht-Ammin-bildner hier Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} und Zr^{4+} von Interesse sind. Erfolge mit der Methode wurden bisher erzielt bei Be^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} und Bi^{3+} , bei Cd^{2+} und Mn^{2+} durch Verwendung von Dimethylamin an Stelle von NH_3 , um bei der Phosphat-Fällung den Einbau von NH_4^{+} zu verhindern.

Für die Anwendung der Äthylendiamin-tetraessigsäure ist Hg^{2+} ein sehr gutes Beispiel; es ist dabei vorteilhaft, nicht vom Chlorid, sondern vom Nitrat auszugehen, um Phosphat (5/3), Arsenat (5/3), Vanadat (2/4), Chromat (4/1) und Molybdat (4/1) zu erhalten.

Auf die Möglichkeit, größere Kristalle durch Einbringen von einzelnen Keimen in die alkalische Komplexsalzlösung zu züchten, welche in bezug auf das gewünschte Salz gesättigt ist, und durch langsamen Entzug des Ammoniak, z. B. im Exsiccator über H_2SO_4 , sei hier nur hingewiesen.

Nur geringe Erfolge konnten bisher mit Ionenarten erzielt werden, welche besonders stark zu Hydrolyse neigen und sehr schwer lösliche Hydroxyde bilden wie Fe^{3+} und Al^{3+} . Aus diesen entstehen offenbar bei 100°C auch unter niederen p_H -Werten polymere Oxy-Kationen, die neben den Anionen in Lösung stabil sind, so daß es bei Spaltung des Komplexes durch Erniedrigung des p_H -Wertes entweder zu Oxyd-Bildung oder zu gar keiner Ausfällung kommt.

Versuchsteil

Reinheit der Präparate:

Die Homogenität wurde in erster Linie mikroskopisch, besonders mit einem Stereomikroskop überprüft. Die Mehrzahl der hergestellten Präparate war, wenn nicht anders angegeben, kristallin mit einer Mindestgröße von 0,01 mm. In vielen Fällen steigt sie aber auf 0,1 mm, manchmal auch höher. Präparate mit Teilchengrößen von 0,05–0,001 mm sind in den folgenden Aufstellungen in eine Klammer () gesetzt. Die Substanzen wurden angesichts ihrer großen Anzahl nur so weit analysiert, daß eine eindeutige Aufstellung der Formel möglich war, d. h. es wurden u. U. auch Analysen, die 2 %, selten 3 %, vom theoretischen Wert abwichen, für die formelmäßige Charakterisierung als ausreichend erachtet. Wie in einigen Fällen erprobt wurde, kann sicher bei entsprechend vorsichtiger Isolierung der Präparate, insbes. Fraktionierung der Fällung durch Abfiltrieren des ersten Teiles und Unterbrechung der Erhitzung vor Beendigung der ganzen Fällung, eine weitgehende Annäherung an die theoretischen Werte erzielt werden. Die Vorsichtsmaßnahmen sind natürlich dann nicht notwendig, wenn im System nur eine Verbindung stabil ist.

Infolge der Größe der Kristalle zeigen die Präparate gegenüber den üblichen feinteiligen Fällungen oft veränderte Farbe. So ist Ag_2CrO_4 grünstichig schwarz und nur in der mikroskopischen Durchsicht erscheinen die dünneren Kristalle rot, wie das durch gewöhnliche Fällung erhältliche feine Pulver.

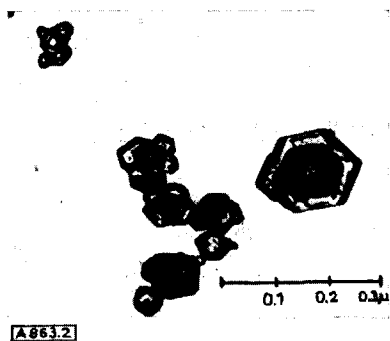


Bild 2. Ag_3PO_4 (1:70)

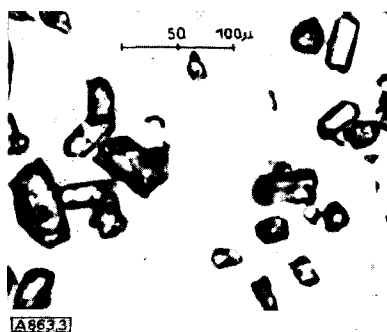


Bild 3. CdOHf (1:145)

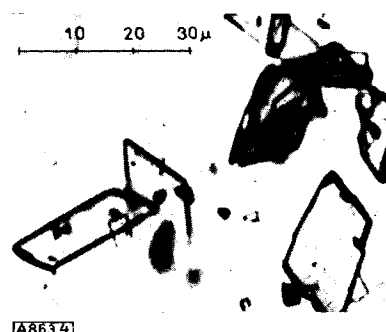


Bild 4. $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ (1:715)

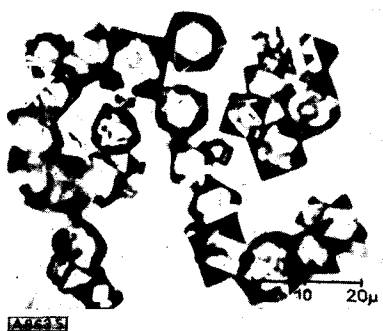


Bild 5. SbAsO_3 (1:715)



Bild 6. FeNH_4PO_4 (1:250)

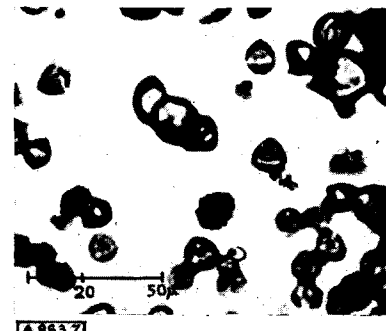


Bild 7. $\text{HgCrO}_4 \cdot 3 \text{ HgO}$ (1:350)

Standardvorschrift für das NH_3 -Verfahren:

1-molare Lösungen des Metallchlorides oder -nitrates und eines Ammonium-Salzes des gewünschten Anions werden getrennt mit NH_3 auf pH 10 bis 11 gebracht. Das klare Gemisch wird unter Rückflußkühlung erhitzt bis die Fällung beendet ist. Oft genügt auch Stehenlassen auf einem Sandbad über Nacht. Der abgesaugte Niederschlag wird je nach Stabilität mit Wasser oder Alkohol, dann evtl. mit Aceton gewaschen und bei 120°C getrocknet. Diese Vorschrift wurde bei den beschriebenen Präparaten nur geändert, soweit infolge geringer Löslichkeit oder aus anderen Gründen andere Ausgangsmaterialien oder andere Konzentrationen angewendet werden mußten (z. B. $\text{KSb}(\text{OH})_6$ statt dem Ammonium-Salz), oder der Konzentrationseinfluß studiert wurde.

NH_3 -freie Präparate nach dem NH_3 -Verfahren:

AgCl	$(\text{CuHBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$
Ag_2CrO_4	$\text{CuF}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Ag_2MoO_4	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Ag_3PO_4 (Bild 2)	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Ag_3AsO_4	$(\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7)$
$\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$	$(\text{Cu}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2 \cdot 3 \text{ Cu}(\text{OH})_2)$
$5 \text{ Ag}_2\text{O} \cdot 12 \text{ WO}_3 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$	
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2$	$(2 \text{ ZnCO}_3 \cdot 3 \text{ Zn}(\text{OH})_2)$
$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$	$\text{ZnCrO}_4 \cdot 3 \text{ Zn}(\text{OH})_2$
$(\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2)$	$\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$
$\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$	ZnCrO_4
$(\text{Ni}[\text{Sb}(\text{OH})_6]_2 \cdot 3 \text{ Ni}(\text{OH})_2)$	$\text{CdF}_2 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$ (Bild 3)
	CdCO_3
	$2 \text{ CdCrO}_4 \cdot 3 \text{ Cd}(\text{OH})_2$
	CoCO_3
	$\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ (Bild 4)

Die verschiedenen Zinkchromate wurden ausgehend von $1/20$ -molaren Lösungen mit steigender Konzentration des Anions hergestellt. Sie sind auch röntgenographisch charakterisiert.

NH_3 -haltige Präparate:

$\text{CuMoO}_4 \cdot 2 \text{ NH}_3$	$\text{CoMoO}_4 \cdot 2 \text{ NH}_3$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \cdot [\text{Sb}(\text{OH})_6]_2$ (bei Temp. $< 100^\circ\text{C}$)	CoNH_4PO_4
$\text{ZnMoO}_4 \cdot 2 \text{ NH}_3$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{PO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
ZnNH_4PO_4	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{CrO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
MnNH_4PO_4	

Aus Tartratkomplex-Lösung wurde gefällt, indem die Metallsalzlösung mit der doppelt äquivalenten Menge Weinsäure in fester Form versetzt wurde, dann mit NH_3 und mit der ammoniakalischen Lösung des Ammonium-Salzes des gewünschten Anions. Mit Pb^{2+} fällt leicht Tartrat aus, mit Sb^{3+} meist Sb_2O_3 . Durch Weggoochen des NH_3 wurden erhalten:

$(\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_3\text{OH})$	SbAsO_3 (Bild 5)
PbHAsO_4	$(\text{NH}_4)_3\text{AlMo}_6\text{O}_{21} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$
$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3 \text{ Pb}(\text{OH})_2$	(alle anderen Versuche mit Al und Sb gaben amorphe Fällungen bzw. Sb_2O_3)
(PbHAsO_3)	
$\text{PbCrO}_4 \cdot 3 \text{ Pb}(\text{OH})_2$	
PbCrO_4	
PbWO_4	
$\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$	

Aus Citrat-Lösung wurde analog durch Vertreiben von NH_3 erhalten:

$(\text{Bi}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3 \text{ Bi}(\text{OH})_3)$	$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ (Bild 6)
durch Vertreiben von Dimethylamin:		
$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ (Zusammensetzung stark konzentrationsabhängig)		

Das Na-Salz der Äthylendiamin-tetraessigsäure wurde in halb äquimolarer Menge dem Metallsalz zugesetzt, da durch äquimolare Mengen eine zu feste Komplexbindung stattfindet. Anscheinend bindet bei hohen pH -Werten ein Mol Äthylendiamin-tetraessigsäure zwei Mole Quecksilber.

Aus HgCl_2 -Lösung wurde erhalten:

$\text{HgCrO}_4 \cdot 3 \text{ HgO}$ (Bild 7)	$\text{Hg}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{HgO}$
(die anderen Fällungen waren chlorid-haltig),	
aus $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung:	

$\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{ HgO}$	$\text{Hg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2 \text{ HgO}$	$\text{HgMoO}_4 \cdot 3 \text{ HgO}$
--	---	--------------------------------------

Eingegangen am 20. Januar 1958 [A 863]