

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

73. Jahrgang · Nr. 24 · Seite 785–808 · 21. Dezember 1961

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT · DIE CHEMIE ·

Ergebnisse und Probleme von Verbindungen der Systeme Oxyd-Wasser

Von Prof. Dr. O. GLEMSE

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Die bei Verbindungen der Systeme Oxyd-Wasser erzielten neuen Ergebnisse ermöglichen eine Systematik, die das gesamte Gebiet unter Berücksichtigung der drei Aggregatzustände unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenfaßt. Nach der Art der Wasserbindung werden vier Haupttypen unterschieden: Hydroxyde, Oxyhydrat, Hydronium-Verbindungen und Oxydaquate. Der Stand der Forschung wird in den Kapiteln „Gasförmige Hydroxyde“, „Verbindungen durch hydrothermale Synthese“, „Niederwertige Hydroxyde der Übergangsmetalle“ und „Aufbau von festen Aquoxyden“ beschrieben, die als Schwerpunkte der modernen Entwicklung des Gebietes angesehen werden.

- | | |
|---|---|
| I. Einleitung
Systematik von Verbindungen der Systeme Oxyd-Wasser (Aquoxyde) | IV. Niederwertige Hydroxyde der Übergangsmetalle
1. Molybdänhydroxyde — Molybdänblau
2. Wolframhydroxyde — Wolframblau
3. Vanadinhydroxyde
4. Uranhydroxyde |
| II. Gasförmige Hydroxyde
1. Gasförmiges $\text{NO}_2(\text{OH})$ und ähnliche Verbindungen
2. Alkalihydroxyde
3. Gasförmige Hydroxyde als Reaktionsprodukte heterogener Umsetzungen
a) niederer Wasserdampfdruck
b) hoher Wasserdampfdruck (System $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$) | V. Bau fester Aquoxyde
1. Art der Bindung des Wassers
a) Untersuchungsmethodik
α) Infrarotspektren
β) kernmagnetische Resonanz
γ) Nachweis der Art der Bindung des Wassers
b) Einige spezielle Ergebnisse (wasserhaltiges Aluminiumoxyd; Kieseläsuren, Kieselgel, Eisen(III)-hydroxyde) |
| III. Verbindungen durch hydrothermale Synthese
1. System $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$
2. Andere Systeme | 2. Zur Struktur von festen Aquoxyden |

I. Einleitung

Zu einem der ältesten und meistuntersuchten Gebiete der anorganischen Chemie gehören die Systeme Oxyd-Wasser. Ihr Studium wirkte befriedigend in den verschiedensten Richtungen. So brachte es wesentliche Erkenntnisse für die Kolloidchemie; ihre Abbauprodukte, die Oxyde, gaben Anlaß zur Erforschung des aktiven Zustandes und dessen Ursache durch Oberflächenentwicklung und Gitterstörungen. In der anorganischen wie organischen Chromatographie bieten sie eine wertvolle Hilfe; als Ionenaustauscher bringen sie neuerdings oft eine wesentliche Bereicherung der Verfahren durch bemerkenswerte Spezifität und hohe Belastbarkeit. Viele Verbindungen sind spezifisch wirkende Katalysatoren und Adsorbentien. Als Pigmentfarbstoffe geschätzt, werden zahlreiche Produkte der Systeme Oxyd-Wasser in großen Mengen hergestellt. Sie spielen auch in Form von Zwischenprodukten in der Technik eine bedeutende Rolle, so beispielsweise bei der Gewinnung von reinem Aluminiumoxyd durch thermische Zersetzung von Hydrargillit bzw. Bayerit $\text{Al}(\text{OH})_3$ ¹⁾.

Der Chemiker denkt bei Verbindungen der Systeme Oxyd-Wasser an „Hydroxyde und Oxyhydrate“. So lautet auch der

Titel einer von Fricke und Hüttig²⁾ 1937 verfaßten Monographie über das gesamte Gebiet der Systeme im festen Zustand. „Neuere Untersuchungen über Metallhydroxyde und Oxyhydrate“ war ein Fortschrittsbericht³⁾ über einige Teilgebiete überschrieben, der 1951 erschien. Aus diesen Titeln kann man den damals erreichten Stand der Entwicklung ablesen. Unter Hydroxyden verstand man Verbindungen, die das Wasser in Form von OH-Gruppen gebunden enthielten, alle übrigen Verbindungen waren Oxyhydrate. Die Unterscheidung wurde aber nicht streng eingehalten; oft bezeichnete man Hydroxyde als Oxyhydrate, z.B. Aluminiumtrihydroxyd als Aluminiumoxydhydrat oder gar Tonerdehydrat. Die Unsicherheit in der Verwendung der beiden Begriffe macht offenbar, daß noch vor zehn Jahren das Kernproblem bei Verbindungen der Systeme Oxyd-Wasser, nämlich der Nachweis der Art der Wasserbindung und damit die Festlegung des Typs der Verbindung, schwer oder nicht zu lösen war. Informationen über das gebundene Wasser (Konstitutionswasser) lieferten damals außer der Röntgenstrukturanalyse, über deren Anwendungsbereich in Kapitel V berichtet wird, einige Untersuchungen über das Raman-⁴⁾ und IR-Spektrum^{5,6)}.

²⁾ R. Fricke u. G. F. Hüttig, Hydroxyde und Oxyhydrate, Band IX des Handbuchs der allgemeinen Chemie, herausg. v. P. Walden, Akadem. Verlagsges. m.b.H., Leipzig 1937.

³⁾ O. Glemser, Fortschr. chem. Forsch. 2, 273 [1951]. Vgl. auch W. O. Milligan, J. physic. Colloid Chem. 55, 497 [1951].

⁴⁾ Vgl. die Arbeiten von A. Simon u. Mitarb., z.B. Z. anorg. allg. Chem. 242, 313 [1939]; K. W. F. Kohlrausch, Raman-Spektren, Verlag Akad. Verlagsges. Becker u. Erler, Leipzig 1943.

⁵⁾ Lit. bei O. Glemser³⁾.

⁶⁾ Für das bewegliche Wasser (Adsorptions- bzw. Kapillarwasser) geben dielektrische Messungen eine qualitative Auskunft (O. Glemser, Z. Elektrochem. 44, 341 [1938]; 45, 820 [1939]).

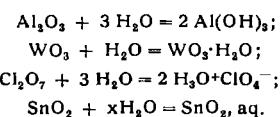
¹⁾ Einer Weltproduktion von etwa 4 Millionen t Aluminium im Jahre 1959 entsprechen, unter Berücksichtigung von Schrott-Aluminium, nahezu 10 Millionen Tonnen Aluminiumtrihydroxyd $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Inzwischen wurde die Röntgenanalyse verfeinert und von den spektroskopischen Methoden das IR apparativ leicht zugänglich gemacht. Dazu kommt als neues Verfahren die Messung der kernmagnetischen Protonenresonanz, das bereits wesentliche Ergebnisse über die Bindung des Wassers gebracht hat. Schließlich gelingt es mit Hilfe der Neutronenbeugung, die Struktur von Verbindungen der Systeme Oxyd-Wasser mit allen Atomlagen, einschließlich der des Wasserstoffs, zu bestimmen. Mit diesen Methoden, die einzeln oder kombiniert angewendet werden, ist man heute in der Lage, die Bindung des Wassers in Verbindungen der Systeme Oxyd-Wasser zu ermitteln.

Durch die Entdeckung gasförmiger Metallhydroxyde erscheint es weiterhin sinnvoll, statt der ausschließlichen Betrachtung des festen Zustandes, wie es seither üblich war, alle Aggregatzustände zu berücksichtigen. Demzufolge ist eine Systematik möglich, die das gesamte Gebiet unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenfaßt.

Systematik von Verbindungen der Systeme Oxyd-Wasser (Aquoxyde)

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, Verbindungen der Systeme Oxyd-Wasser durch den Oberbegriff „Aquoxyde“ zu kennzeichnen. Zu den Aquoxyden gehören alle anorganischen Verbindungen, die sich experimentell oder formal aus Oxyd und Wasser ableiten lassen, z.B.



Aquoxyde lassen sich — die neuesten Ergebnisse seien vorweggenommen — in 4 Hauptgruppen einteilen, die sich voneinander durch die Bindung des Wassers unterscheiden:

Hydroxyde⁷⁾: Aquoxyde, die OH-Gruppen enthalten. Beispiele $\text{NO}_2(\text{OH})_{\text{gas}}$, NaOH flüss., Al(OH)_3 fest.

Oxyhydrate: Aquoxyde, bei denen das Wasser als H_2O -Molekül an das Oxyd gebunden ist. Bis jetzt nur im festen Zustand gefunden. Beispiele: $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_2O befindet sich als Kristallwasser im Gitter des festen Aquoxyds).

Hydronium-Verbindungen: Aquoxyde, die das Wasser in Form von H_3O^+ -Gruppen enthalten. Beispiele $\text{H}_3\text{O}^+ \text{NO}_3^-$ flüss., $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$ fest.

Oxydaquate: Aquoxyde, die aus Oxyd + Wasser aufgebaut sind. Treten nur im festen Zustand auf. Das Wasser ist in beweglicher Form (Adsorptions-, Kapillarwasser) vorhanden. Beispiel: $\text{SnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, aq.

Ein so umfangreiches Gebiet wie das der Systeme Oxyd-Wasser (Aquoxyde), dem Verbindungen mit sehr verschiedenen Eigenschaften angehören, erfordert auch entsprechende Verfahren zur Darstellung der einzelnen Species. Gasförmiges $\text{NO}_2(\text{OH})$ wird auf andere Weise gewonnen wie z.B. gasförmiges $\text{WO}_2(\text{OH})_2$ oder Wolframoxydhydrat $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Hydroniumnitrat $\text{H}_3\text{O}^+ \text{NO}_3^-$ oder Goethit $\alpha\text{-FeOOH}$. Die präparativen Möglichkeiten sind nun, wie neuere Arbeiten zeigen, auch für feste Aquoxyde noch keinesfalls erschöpft. So treten bei höheren Wasserdampfdrücken oft andere Verbindungen auf als bei niederen, oder man kann z.B. mit speziellen Synthesen zu niederen Hydroxyden der Übergangsmetalle kommen, einer Verbindungsgruppe, die noch wenig erforscht ist (näheres darüber in Kapitel III und IV).

Im folgenden wird versucht, den jetzt erreichten Stand der Forschung auf dem Gebiete der Systeme Oxyd-Wasser

⁷⁾ Die Gruppe der Hydroxyde kann noch weiter unterteilt werden in: Hydroxydhydrate (Beispiel $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), Oxyhydrate (Beispiel FeOOH), Hydroniumhydroxyde (Beispiel $[\text{H}_3\text{O}]^+ [\text{SeO}_3(\text{OH})]^-$), Hydroxydhydrate (Beisp. $\text{HPO}(\text{OH})_3$), kondensierte Hydroxyde (Beispiel Kieselgel) und nicht-stöchiometrische Hydroxyde (Beispiel wasserhaltiges Aluminioxyd). Einige Verbindungen dieser Untergruppen werden im Kapitel V besprochen.

(Aquoxyde) in 4 Kapiteln darzustellen, die als Schwerpunkte der modernen Entwicklung des Gebietes angesehen werden:

Gasförmige Hydroxyde

Verbindungen durch hydrothermale Synthese

Niederwertige Hydroxyde der Übergangsmetalle

Aufbau von festen Aquoxyden

II. Gasförmige Hydroxyde ⁸⁾

Gasförmige Hydroxyde sind nach der einleitend gegebenen Definition Verbindungen mit OH-Gruppen, die sich experimentell oder formal aus Oxyd und Wasser ableiten lassen. Ihre Existenz und die Ermittlung ihrer Struktur können durch das Infrarotspektrum, das Mikrowellenspektrum und durch Elektronenbeugung nachgewiesen werden; andere Möglichkeiten werden weiter unten diskutiert.

Zu den lange bekannten und gut untersuchten gasförmigen Hydroxyden gehört Stickstoffdioxydhydroxyd $\text{NO}_2(\text{OH})$, das in wäßriger Lösung Protonen abspaltet. Die Verbindung fungiert daher in diesem Milieu als Säure und wird dementsprechend „Salpetersäure“ genannt. Da erst durch die Protonisierung aus dem gasförmigen Hydroxyd die Säure entsteht, ist die Bezeichnung „Salpetersäure“ für gasförmiges $\text{NO}_2(\text{OH})$ nicht richtig⁸⁾. Dies gilt sinngemäß auch für entsprechende andere Verbindungen. Ähnliche Überlegungen können für gasförmige Alkalihydroxyde angestellt werden.

1. Gasförmiges $\text{NO}_2(\text{OH})$ und ähnliche Verbindungen

Die Struktur von gasförmigem $\text{NO}_2(\text{OH})$ ist durch das Infrarotspektrum⁹⁾ und durch Elektronenbeugung^{10, 11)} gesichert. In Abbildung 1 ist die Molekülstruktur mit den

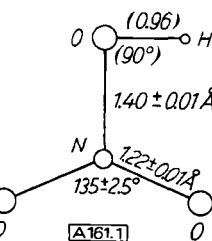


Abb. 1. Struktur des gasförmigen $\text{NO}_2(\text{OH})$ -Moleküls nach Maxwell u. Moseley¹⁰⁾ und Akishin u. Mitarb.¹¹⁾

von Akishin¹¹⁾ ermittelten Daten wiedergegeben. Die Abweichung vom ebenen Modell der NO_3 -Gruppe ist kleiner als 5° ; der NOH-Winkel wie die Lage des Wasserstoffs beruhen auf Annahmen.

In gasförmigem Zustand sind auch die Hydroxyde $\text{NO}(\text{OH})$ ¹²⁾, $\text{PO}(\text{OH})_3$, $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ ¹³⁾, $\text{SeO}_2(\text{OH})_2$ ¹⁴⁾, ClOH ¹⁵⁾ und $\text{ClO}_3(\text{OH})$ ^{15a)} bekannt.

^{7a)} Vgl. O. Glemser u. H.-G. Wendtlandt, Gaseous Hydroxides, in: Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem., Acad. Press, New York, im Druck.

⁸⁾ Vergleichsweise entsteht beim Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff HCl in Wasser durch Protonenabspaltung die „Salzsäure“. Gasförmiges HCl kann daher nicht als „Salzsäure“ bezeichnet werden.

⁹⁾ H. Cohn, C. K. Ingold u. H. G. Poole, J. chem. Soc. [London] 1952 4272.

¹⁰⁾ L. R. Maxwell u. V. M. Mosley, J. chem. Physics 8, 742 [1940].

¹¹⁾ P. A. Akishin, L. V. Vilkov u. V. Ya. Rosolovskii, Zhur. Strukt. Khim. 1, 1 [1960].

¹²⁾ L. H. Jones, R. M. Badger u. G. E. Moore, J. chem. Physics 19, 1599 [1951].

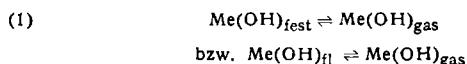
¹³⁾ Vgl. G. B. Luchinskii, Zhur. Fiz. Khim. 30, 1207 [1956].

¹⁴⁾ M. Stoecker u. F. Kraft, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 2197 [1906].

¹⁵⁾ K. Hedberg u. R. M. Badger, J. chem. Physics 19, 508 [1951].

^{15a)} P. A. Akishin, L. V. Vilkov u. V. Ya. Rosolovskii, Kristallographiya 4, 353 [1959].

Die genannten Hydroxyde entstehen nach dem Verdampfungsgleichgewicht



Zu diesem Typ von gasförmigen Hydroxyden gehören auch die Alkalihydroxyde.

2. Alkalihydroxyde

Durch verschiedene Untersuchungen aus den letzten Jahren sind wir über gasförmige Alkalihydroxyde gut informiert. Bereits van Arkel¹⁶⁾ leitete die Existenz eines gasförmigen Lithiumhydroxyds aus der Beobachtung ab, daß Li_2O beim Erhitzen auf 1000 °C im Sauerstoff-Strom nur in Gegenwart von Wasserdampf flüchtig und das verflüchtigte Produkt röntgenographisch als LiOH nachweisbar ist. Die Bildung von gasförmigem Lithiumhydroxyd aus Li_2O und H_2O wurde kürzlich im Massenspektrometer sowohl von Schoonmaker und Porter¹⁷⁾ als auch von Meschi, Chupka und Berkowitz¹⁸⁾ festgestellt. Während jene bei 780–900 °C monomere LiOH -Moleküle fanden, erhielten diese mit einer modifizierten Knudsen-Zelle, in die von außen Wasserdampf durch ein Nadelventil bei 827–1127 °C eingeführt wurde, LiOH -, geringere Mengen von $\text{Li}_2(\text{OH})_2$ - und Spuren von $\text{Li}_3(\text{OH})_3$ -Molekülen. Aus den Versuchsdaten errechnet sich die Dimerisierungsenergie (Tabelle 1). Durch Vergleich mit den Lithiumhalogeniden wird von den

Me	ΔH [kcal/Mol Dimeres]	T [°K]
Li	−64	1300
Na	−54	666
K	−48	666
Rb	−45	
Cs	−40	650–900

Tabelle 1. Dimerisierungsenergien der gasförmigen Alkalihydroxyde
 $2 \text{MeOH}_{\text{gas}} \rightleftharpoons \text{Me}_2(\text{OH})_2_{\text{gas}}$

Autoren ein lineares oder gewinkeltes Ionenmodell für LiOH und eine planare, rautenförmige Struktur für $\text{Li}_2(\text{OH})_2$ angenommen, in Übereinstimmung mit früheren Vorschlägen für die Struktur der dimeren Hydroxyde der anderen Alkalimetalle²¹⁾ (siehe Abbildung 2).

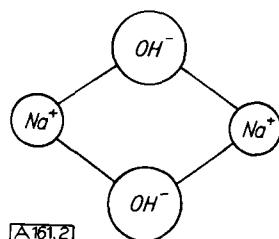


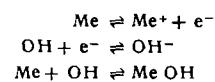
Abb. 2. Struktur des gasförmigen $\text{Na}_2(\text{OH})_2$ -Moleküls
Vorschlag von Schoonmaker u. Porter²¹⁾

Nach IR-spektroskopischen Untersuchungen der Gasphase über festem NaOH , KOH und RbOH vermuten Spinari und Margrave¹⁹⁾ gasförmige Hydroxyde mit linearer Anordnung der Ionen $\text{Me}^+(\text{OH})^-$. Der Beweis für die gasförmige Natur dieser Hydroxyde und des CsOH wurde wie beim Lithiumhydroxyd massenspektrometrisch erbracht.

- ¹⁶⁾ A. E. van Arkel, V. Spitsbergen u. R. D. Heyding, Canad. J. Chem. 33, 446 [1955].
- ¹⁷⁾ R. C. Schoonmaker u. R. F. Porter, J. physic. Chem. 64, 457 [1960].
- ¹⁸⁾ D. J. Meschi, W. A. Chupka u. J. Berkowitz, J. chem. Physics 33, 533 [1960].
- ¹⁹⁾ L. H. Spinari u. J. L. Margrave, Spectrochim. Acta 12, 244 [1958].

Porter und Schoonmaker^{20–22)} entdeckten in der Gasphase über den geschmolzenen Hydroxyden vorwiegend dimere Moleküle, deren Dimerisierungsenergien in Tabelle 1 aufgeführt sind. Über Schmelzen verschiedener Hydroxyde fanden sie gasförmige Species der Art $\text{Me}_a\text{Me}_b(\text{OH})_2$, wobei Me_a und Me_b zwei verschiedene Alkalimetalle darstellen. Da auch polymere gasförmige Alkalihalogenide auftreten²³⁾, ist die Bildung gasförmiger Alkalihydroxydhalogenide, z. B. $\text{Na}_2(\text{OH})\text{F}$, sehr wahrscheinlich²⁴⁾.

Weiterhin nehmen Sugden und Mitarbeiter²⁵⁾ die Bildung gasförmiger Alkalihydroxyde in Knallgasflammen an, in die wäßrige Alkalimetall-Salzlösungen (meist als Nitrat oder Acetat) gespritzt wurden. Es findet nicht nur eine Verdampfung, sondern auch eine Ionisierung der Metallatome nach $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^+ + \text{e}^-$ statt. Unter der Annahme von Gleichgewichtszuständen²⁶⁾ lässt sich die Elektronenkonzentration nach Saha²⁷⁾ berechnen, sie kann aber auch experimentell über die Messung der Dämpfung von Zentimeterwellen ermittelt werden. Nur im Falle des Natriums wird Übereinstimmung der Werte beobachtet, bei den anderen Alkalimetallen treten Abweichungen auf. Diese Abweichungen lassen sich deuten, wenn die Bildung von gasförmigem Alkalihydroxyd und von OH^- -Ionen angenommen wird:



Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung derartiger Flammen ist durch das photometrische Studium der Flammenspektren im Sichtbaren und UV-Bereich gegeben. Die Spektren der Alkali- und Erdalkalimetalle sind seit hundert Jahren bekannt; sie werden zur flammenphotometrischen Bestimmung dieser Elemente benutzt. Als Träger der Spektren der Erdalkalimetalle nahm man früher Moleküle wie Ca_2 oder die Oxyde an. Auf einen Vergleich der entsprechenden Halogenidspektren und auf spektrophotometrische Messungen gestützt, vertreten aber James und Sugden²⁸⁾, Lagerquist und Huldt²⁹⁾ und Gaydon³⁰⁾ die Ansicht, daß die Bandenspektren in diesen Flammen hauptsächlich durch hydroxydische Radikale wie CaOH , SrOH und BaOH verursacht sind.

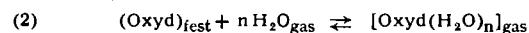
Magnesium-Salze zeigen in Knallgasflammen im nahen UV ein charakteristisches Bandensystem, das gasförmiges MgOH zugeschrieben wird³¹⁾. Unter ähnlichen Bedingungen sollen gasförmiges GaOH , InOH und TlOH ³²⁾, gasförmiges MnOH ³³⁾ und gasförmiges CuOH ³⁴⁾ auftreten. Letzteres soll die bekannte grüne Färbung von Flammen durch Kupfer-Salze hervorrufen.

3. Gasförmige Hydroxyde als Reaktionsprodukte heterogener Umsetzungen

Verschiedene Oxyde — auch Hydroxyde — verflüchtigen sich bei erhöhter Temperatur in Wasserdampf, während sie in Inertgas entweder nicht oder wesentlich weniger stark verdampfen. Dieser Effekt ist durch eine Wechselwirkung

- ²⁰⁾ R. F. Porter u. R. C. Schoonmaker, J. chem. Physics 28, 168 [1958]; J. physic. Chem. 62, 234, 486 [1958]; R. C. Schoonmaker u. R. F. Porter, J. chem. Physics 28, 454 [1958].
- ²¹⁾ R. C. Schoonmaker u. R. F. Porter, J. chem. Physics 31, 830 [1959]; R. F. Porter u. R. C. Schoonmaker, J. physic. Chem. 63, 2089 [1959].
- ²²⁾ In der Nähe des Siedepunktes sind nur monomere Moleküle vorhanden.
- ²³⁾ Z. B. gasförmiges NaF , Na_2F_2 und Na_3F_6 , vgl. R. F. Porter u. R. C. Schoonmaker, J. chem. Physics 29, 1070 [1958].
- ²⁴⁾ R. C. Schoonmaker u. R. F. Porter, J. physic. Chem. 64, 457 [1960].
- ²⁵⁾ H. Smith u. T. M. Sugden, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 211, 31, 58 [1952]; 219, 204 [1953]; T. M. Sugden, Discuss. Faraday Soc. 19, 68 [1955]; T. M. Sugden u. R. C. Wheeler, ebenda 19, 76 [1955]; E. M. Bulewicz, C. G. James u. T. M. Sugden, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 235, 89 [1956]. Vgl. auch T. M. Sugden, V. Sympos. on Combustion, New York 1955, S. 406; F. M. Page u. T. M. Sugden, Trans. Faraday Soc. 53, 1092 [1957].
- ²⁶⁾ Die Gleichgewichtseinstellung in dem untersuchten Teil der Flamme lässt sich nicht ohne weiteres beweisen.
- ²⁷⁾ M. N. Saha, Philos. Mag. 40, 472 [1920].
- ²⁸⁾ C. G. James u. T. M. Sugden, Nature [London] 175, 333 [1955].
- ²⁹⁾ A. Lagerquist u. L. Huldt, Naturwissenschaften 42, 365 [1955].
- ³⁰⁾ A. G. Gaydon, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 231, 437 [1955].
- ³¹⁾ E. M. Bulewicz u. T. M. Sugden, Trans. Faraday Soc. 55, 720 [1959].
- ³²⁾ E. M. Bulewicz u. T. M. Sugden, ebenda 54, 830 [1958].
- ³³⁾ P. J. Padley u. T. M. Sugden, ebenda 55, 2054 [1959].
- ³⁴⁾ E. M. Bulewicz u. T. M. Sugden, ebenda 52, 1481 [1956].

zwischen dem Oxyd (Hydroxyd) und Wasserdampf zu erklären, er läßt sich durch heterogene Gleichgewichte beschreiben, z. B.



Die Untersuchung dieser heterogenen Gleichgewichte gibt Auskunft über die Assoziationszahl n und die Wechselwirkungsenergie zwischen Oxyd³⁵⁾ und Wasserdampf.

a) Niedere Wasserdampfdrucke (bis 1 atm)

Wir betrachten zunächst den einfachen Fall der Wechselwirkung bei niederen Wasserdampfdrucken, bei denen sich die heterogenen Gleichgewichte in der Näherung des idealen Gasgesetzes darstellen lassen. Für die Partialdampfdrucke der Systeme gilt

$$(3) \quad P_{(\text{Oxyd}(\text{H}_2\text{O})_n)} = K_n \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^n$$

Auch die Beziehung (3) kann zur Ermittlung der Assoziationszahl n benutzt werden. Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes (2) ist in der Gleichgewichtskonstante K_n enthalten nach

$$(4) \quad \ln K_n = - \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Gleichung (4) gibt ein Maß für die Wechselwirkungsenergie, die durch Dipol-Dipol-Kräfte, Wasserstoff-Brückenbindung und chemische Reaktion zu einem Hydroxyd verursacht sein kann. Ist die Wechselwirkungsenergie relativ groß und die Assoziationszahl definiert und klein, dann ist die Bildung eines Hydroxyds sehr wahrscheinlich.

Die in Frage kommenden Gleichgewichte werden durch Dampfdruckmessungen bestimmt. Dabei können Verfahren wie die Mitführungsmethode oder Messungen in der Knudsen-Zelle benutzt werden.

Gasförmige Borhydroxyde

Die Flüchtigkeit von $\text{B}(\text{OH})_3$ ³⁶⁾ in Wasserdampf ist schon lange bekannt^{37, 38)}. Von Stackelberg und Mitarbeiter³⁹⁾ fanden durch die Mitführungsmethode bei 760 Torr und 140 °C die transportierten Stoffmengen unabhängig vom Wasserdampf-Partialdruck. Es liegt demnach das Verdampfungsgleichgewicht $\text{B}(\text{OH})_{3\text{fest}} \rightleftharpoons \text{B}(\text{OH})_{3\text{gas}}$ vor. Bei 140 °C wandelt sich der Bodenkörper in BOOH ³⁶⁾ um, und gasförmiges $\text{B}(\text{OH})_3$ entsteht nach $\text{BOOH}_{\text{fest}} + (\text{H}_2\text{O})_{\text{gas}} \rightleftharpoons \text{B}(\text{OH})_{3\text{gas}}$ ⁴⁰⁾. Mit ansteigender Temperatur und geringeren Wasserdampfdrucken ist in der Gasphase ein beträchtlicher Anteil an BOOH anzunehmen. Diese Ansicht wurde von Margrave⁴¹⁾ unterstützt, der zwischen 280 und 900 °C B_2O_3 in einem wasserdampfhaltigen Fremdgaststrom verflüchtigte. Später⁴²⁾ wurden die Gleichgewichtsdampfdrucke von $\text{B}(\text{OH})_3$, BOOH und $(\text{BOOH})_3$ nach der Mitführungsmethode im Temperaturbereich zwischen 727

³⁵⁾ Die Betrachtungen werden für das Oxyd angestellt, sie gelten sinngemäß auch für das Hydroxyd.

³⁶⁾ Die Bezeichnung „Borsäure“ für festes oder gasförmiges $\text{B}(\text{OH})_3$, wie „Metaborsäure“ für festes bzw. gasförmiges BOOH ist nicht zutreffend und sollte aus den bereits angegebenen Gründen vermieden werden.

³⁷⁾ Ältere Literatur in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1926, 8. Aufl. Bd. 13, Bor.

³⁸⁾ A. Thiel u. H. Siebeneck, Z. anorg. allg. Chem. 220, 236 [1934]; S. Bezzi, Gazz. chim. ital. 65, 766 [1935].

³⁹⁾ M. v. Stackelberg, F. Quatram u. J. Dressel, Z. Elektrochem. 43, 14 [1937].

⁴⁰⁾ Eine Untersuchung der Löslichkeit von $\text{B}(\text{OH})_3$ in gesättigtem und überhitzen Wasserdampf (M. A. Styrikovich, D. G. Tschirashwilli u. D. P. Nelidze, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 134, 618 [1960]; D. G. Tschirashwilli u. D. P. Nelidze, Mit. Akad. Nauk. Grus. SSR 23, 695 [1959]) zwischen 1 und 200 atm zeigt, daß Borhydroxyd-Moleküle $\text{B}(\text{OH})_3$ von der gesättigten Lösung in den Dampfraum übergehen.

⁴¹⁾ J. L. Margrave, J. physic. Chem. 60, 715 [1956].

⁴²⁾ S. P. Randall u. J. L. Margrave, J. inorg. nucl. Chem. 16, 29 [1960].

und 1000 °C bestimmt⁴³⁾. White und Mitarbeiter⁴⁴⁾ bewiesen durch IR-Spektroskopie, daß B_2O_3 und H_2O bei Temperaturen zwischen 977 und 1177 °C und Wasserdampfdrucken von 1 bis 15 Torr zu gasförmigem BOOH reagieren. Die spektroskopischen Daten sind mit der Struktur $\text{O}=\text{B}-\text{O}-\text{H}$, die eine lineare $\text{O}=\text{B}-\text{O}$ -Gruppe enthält, zu vereinbaren. Weitere Erkenntnisse lieferten die massenspektrometrischen Untersuchungen von Meschi, Chupka und Berkowitz⁴⁵⁾. Zwischen 788 und 1178 °C sind im System $\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ vorwiegend BOOH -Moleküle neben wenig $\text{B}(\text{OH})_3$ - und sehr wenig $(\text{BOOH})_3$ -Molekülen im Gleichgewicht. Die aus diesen Versuchen für die Reaktion $\text{B}_2\text{O}_3\text{fest} + \text{H}_2\text{O}_{\text{gas}} \rightleftharpoons 2 \text{BOOH}_{\text{gas}}$ errechnete Bildungsenthalpie $\Delta H_0 = 47,6 \text{ kcal/Mol}$ stimmt gut mit dem spektroskopisch erhaltenen Wert von 45,5 kcal/Mol überein.

Im System $\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ treten somit beide Typen gasförmiger Hydroxyde auf: Hydroxyde, die sich nach dem Verdampfungsgleichgewicht (1) bilden und solche, die als Reaktionsprodukte heterogener Umsetzungen entstehen.

Andere gasförmige Hydroxyde

Weitere Untersuchungen mit der Mitführungsmethode sind von den Oxyden BeO ⁴⁶⁻⁴⁸⁾, WO_3 ^{49, 50)}, MoO_3 ⁵⁰⁾,

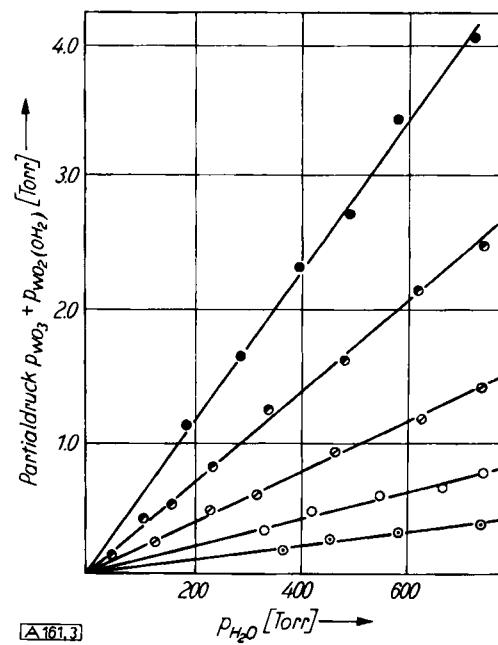


Abb. 3. Flüchtigkeit von WO_3 in Gegenwart von Wasserdampf⁵⁰⁾. Die Geraden stellen, von unten nach oben gesehen, die Isothermen dar bei 900, 950, 1000, 1050 und 1100 °C

⁴³⁾ Für die mit sehr geringer Fehlerbreite ermittelten Bildungsenthalpien wie für den Beweis der Existenz der verschiedenen gasförmigen Species ist die von den Autoren angegebene Zahl von Versuchen nicht ausreichend.

⁴⁴⁾ D. White, D. E. Mann, P. N. Walsh u. A. Sommer, J. chem. Physics 32, 488 [1960].

⁴⁵⁾ D. J. Meschi, W. A. Chupka u. J. Berkowitz, ebenda 33, 530 [1960].

⁴⁶⁾ C. A. Hutchinson u. J. G. Malm, J. Amer. chem. Soc. 71, 1338 [1941].

⁴⁷⁾ L. I. Großweiner u. R. L. Seifert, ebenda 74, 2701 [1952].

⁴⁸⁾ W. A. Young, J. physic. Chem. 64, 1003 [1960], untersuchte die Reaktion von Wasserdampf mit Mischkristallen der Zusammensetzung $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Der Zusatz von Al_2O_3 ist nur mit einer geringen Änderung des chemischen Potentials verbunden.

⁴⁹⁾ O. Glemser u. H. G. Völz, Tercera Reunión Intern. Sobre Reactividad de los Sólidos, Madrid 1956; H. G. Völz, Dissertation, Göttingen 1956. G. Meyer, J. F. Oosterom u. W. J. van Oeveren, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 417 [1959], die ebenfalls die Flüchtigkeit von WO_3 in Abhängigkeit von PH_2O untersuchten, fanden die gleichen Meßwerte wie Glemser u. Völz.

⁵⁰⁾ O. Glemser u. R. v. Haeseler, unveröffentlicht; R. v. Haeseler, Dissertation, Göttingen 1961. Die in der Diss. mitgeteilten Meßdaten sind den bisher bekannten vorzuziehen, da sie auf Grund verbesselter Meßmethoden sicherer sind.

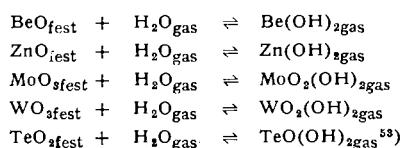
TeO_2 ^{50, 51)}

 und ZnO ⁵²⁾ bekannt. Bei diesen Oxyden ist der Gewichtsverlust bei der Verflüchtigung im Wasserdampf eine lineare Funktion des Wasserdampf-Partialdrucks (in Abbildung 3 sind die Meßwerte für WO_3 zu finden). Es ergibt sich daraus, daß der Bodenkörper mit jeweils 1 H_2O

Ausgangsoxyd	T [°K]	Reaktionsprodukt	ΔH [kcal/Mol]
BeO	1673	Be(OH)_2	-108
ZnO	1573	Zn(OH)_2	-15
MoO_3	873	$\text{MoO}_2(\text{OH})_2$	-48
WO_3	1173	$\text{WO}_2(\text{OH})_2$	-68
TeO_2	923	$\text{TeO}(\text{OH})_2$	-22

Tabelle 2. Bildungsenthalpien gasförmiger Hydroxyde
 $\text{MeO}_{\text{gas}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{gas}} \rightleftharpoons \text{Me(OH)}_{2\text{gas}}$

reagiert. Die Assoziationszahl n (nach Gl. (2) bzw. (3)) ist 1. Auf Grund der relativ hohen Bildungsenthalpie der gasförmigen Reaktionsprodukte (Tabelle 2) werden diese als Hydroxyde formuliert:



Nicht auszuschließen ist in diesen Fällen die Umsetzung von mehr als einer Formeleinheit des Bodenkörpers mit 1 H_2O , wodurch mehrkernige Verbindungen, z. B. $2 \text{WO}_3 + 1 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{W}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$, entstehen können. Hier müssen Molekulargewichtsbestimmungen, Untersuchungen im Massenspektrometer oder andere Methoden eine Klärung herbeiführen.

Mechanismus

Wie hat man sich den Mechanismus der Umsetzung vorzustellen? Die Versuchsergebnisse⁵⁰⁾ deuten auf eine heterogene Grenzflächenreaktion zwischen Oxyd und Wasserdampf. Dafür spricht auch, daß sie bei BeO und WO_3 bei Temperaturen verläuft, bei denen die Oxyde einen sehr geringen Dampfdruck besitzen.

Qualitative und halbquantitative Versuche der oben erwähnten Art sind schon vor einiger Zeit bei Wolfram- und Molybdänoxyden gemacht worden. Nachdem van Nieuwenburg und Blumendaal⁵⁴⁾ eine verstärkte Löslichkeit von WO_3 in hochverdichtetem Wasserdampf bei 830 °C und 250 atm feststellten⁵⁵⁾, fanden Millner und Neugebauer⁵⁶⁾ bei den Oxyden WO_3 , W_4O_{11} ⁵⁷⁾, WO_2 ⁵⁸⁾ und MoO_3 einen starken Gewichtsverlust in Gegenwart von Wasserdampf oder Wasserdampf + Wasserstoff (für niedere Wolframoxyde) bei 1000 °C (für alle Wolframoxyde) und 600 bis 700 °C (für Molybdänoxyde).

Von Wartenberg⁵⁹⁾ sprach erstmalig von gasförmigen Hydroxyden, als er die mehr qualitativen Versuche von Hutchinson und Malm⁴⁸⁾ über die Verflüchtigung von BeO

⁵¹⁾ O. Glemser u. R. v. Haeseler, Naturwissenschaften 47, 467 [1960].
⁵²⁾ O. Glemser, H. G. Völz u. B. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 292, 311 [1957].

⁵³⁾ Vgl. auch I. Kasarnowsky, Z. physik. Chem. 109, 289 [1924]. Der in dieser Arbeit für $\text{TeO}(\text{OH})_2$ angeführte Beweis ist nicht richtig.

⁵⁴⁾ C. J. van Nieuwenburg u. H. B. Blumendaal, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 50, 994 [1931].

⁵⁵⁾ Vgl. den Zusammenhang mit den Systemen bei hohem Wasserdampfdruck, der in Kap.II,3,b behandelt wird.

⁵⁶⁾ T. Millner u. J. Neugebauer, Nature [London] 163, 601 [1949].

⁵⁷⁾ Nach neueren Untersuchungen ist W_4O_{11} -γ-Wolframoxyd der Zusammensetzung $\text{WO}_{2,72}(\text{W}_{18}\text{O}_{49})$; vgl. A. Magneli, Ark. Kemi 1, 223 [1949].

⁵⁸⁾ W_4O_{11} und WO_2 zeigen nach unseren Versuchen (R. v. Haeseler, Diss., Göttingen 1961) keinen Wasserdampfeffekt. Die Autoren haben bei ihren Versuchen wahrscheinlich WO_3 mit Wasserdampf überführt. Im Dampf über MoO_3 ist nämlich z. B. bei 1130 °C sehr viel MoO_3 und $(\text{MoO}_3)_2$ massenspektrometrisch nachzuweisen (R. P. Burns, G. DeMaria, J. Dewart u. R. T. Grimley, J. chem. Physics 32, 1363 [1960]).

⁵⁹⁾ H. von Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem. 264, 226 [1951].

in Wasserdampf bei 1000–1500 °C zu deuten versuchte. Auch Aluminium und Lanthan sollen gasförmige Hydroxyde bilden. Wenn man nämlich die Oxyde dieser Metalle in der Knallgasflamme schmilzt, dann spritzen diese beim raschen Abkühlen. Nach von Wartenberg entstehen in der Knallgasflamme aus den Oxyden gasförmige Hydroxyde, vielleicht z. B. AlOOH , die von der Schmelze gelöst werden. Beim Abkühlen zerfällt das Hydroxyd in Oxyd und Wasser, das von der erstarrenden Schmelze ausgestoßen wird. In späteren Arbeiten⁶⁰⁾ wurde eine erhöhte Flüchtigkeit von Al_2O_3 in Wasserdampf oberhalb 2000 °C nachgewiesen.

b) Hohe Wasserdampfdrucke

Einige Oxyde bzw. Hydroxyde zeigen, wie oben beschrieben, eine Erhöhung des Dampfdruckes in Gegenwart von Wasserdampf bei niederen Drucken (bis 1 atm). Die erhöhte Verflüchtigung (oder Löslichkeit) verschiedener Oxyde bzw. Hydroxyde im überkritischen Gebiet des Wassers kann, da nur noch eine Phase vorhanden ist, mit den Umsetzungen bei niederen Drucken verglichen oder in Beziehung gebracht werden, wenn die Phase als Gasphase betrachtet wird. Unter diesen Voraussetzungen müßte ein Übergang von dem Gebiet hoher Drucke bis zu dem kleiner Drucke festzustellen sein. Dies ist bis jetzt experimentell noch nicht untersucht; Arbeiten in dieser Richtung sind aber im Gange⁶¹⁾.

Die Dampfdichteerhöhung (Verflüchtigung oder Löslichkeit) des Oxyds bzw. Hydroxyds in komprimiertem Wasserdampf kann man berechnen nach Gleichungen, die aus Gl. (2) unter den gegebenen Bedingungen hervorgehen. Für hohe Dichten und starke Wechselwirkung zwischen Oxyd und Wasserdampfmolekülen – der Fall, der uns besonders interessiert – gilt nach Franck⁶²⁾ als Grenzfall einer allgemein gültigen Beziehung

$$(5) \quad \ln \frac{X_2}{X_2^0} \approx \frac{V_{2f} \cdot P}{RT} + n \ln \frac{K_n}{V}$$

n = Assoziationszahl, $\frac{1}{V}$ = Gesamtdichte, V_{2f} = Molvolumen des Festkörpers, P = Gesamtdruck, X_2 = Molenbruch des Gelösten x_2^0 = Molenbruch des gelösten Oxyds unter dem eigenen Dampfdruck

Man erkennt, daß der Logarithmus der Löslichkeit des Oxyds dem Logarithmus der Gesamtdichte proportional ist.

Für die hier vorliegenden Verhältnisse sei als Beispiel das System $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ angeführt, weil dieses wegen seiner Bedeutung für mineralogische und geochemische Probleme besonders gut untersucht ist. Nach Jasmund⁶⁴⁾, dem sich Mosebach⁶⁵⁾ anschloß, lassen sich die Löslichkeitsbestimmungen von Morey und Hesselgesser⁶⁶⁾ und Kennedy⁶⁷⁾ durch folgende Gleichung beschreiben:

$$(6) \quad \log L = n \cdot \log D + b \quad \begin{aligned}L &= \text{Löslichkeit in g SiO}_2/\text{kg H}_2\text{O} \\ D &= \text{Dichte der Dampfphase} \\ n &= \text{Assoziationszahl} \\ b &= \text{temperaturabhängige Konstante}\end{aligned}$$

Diese Gleichung entspricht Gl. (5). Durch Kombination von (5) mit (4) erhielt Mosebach⁶⁵⁾ für β-Quarz

$$(7) \quad \log L - n \cdot \log D = -\frac{2,071}{T} + 3,68 = \log K_n;$$

⁶⁰⁾ H. von Wartenberg, Z. Elektrochem. 55, 445 [1951].

⁶¹⁾ Im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen.

⁶²⁾ E. U. Franck, Z. phys. Chem. N. F. 6, 345 [1956]; Angew. Chem. 73, 309 [1961].

⁶³⁾ Die rechte Seite der Beziehung besteht aus 2 Termen; $\frac{V_{2f} \cdot P}{RT}$ entspricht dem „Poynting“-Effekt, $n \ln \frac{K_n}{V}$ ist ein Maß für die Wechselwirkungsenergie.

⁶⁴⁾ K. Jasmund, Heidelberger Beitr. Mineralog. Petrogr. 3, 380 [1952].

⁶⁵⁾ R. Mosebach, Neues Jb. Mineralog., Mh. 87, 351 [1955]; J. Geology 65, 347 [1957].

⁶⁶⁾ G. W. Morey u. J. M. Hesselgesser, Econ. Geol. 46, 821 [1951].

⁶⁷⁾ G. C. Kennedy, ebenda 39, 25 [1944]; 45, 629 [1950].

die Parameter sind an die empirischen Werte angeglichen. Die graphische Auswertung bringt Abbildung 4. Die Lösungsenthalpie hat den Wert 9,47 kcal/Mol. Mosebach⁶⁵⁾, Franck⁶²⁾ und Wasserburg⁶⁸⁾ finden einen mittleren Assoziationsgrad von $n = 2$, während Wood⁶⁹⁾ bei 460 °C und 700 bar $n = 2$, darüber höhere Grade angibt.

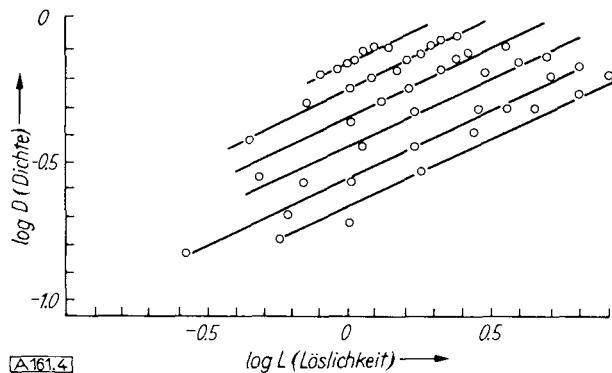


Abb. 4. Löslichkeitsisothermen von SiO_2 in komprimiertem Wasserdampf

Geht man von oben nach unten, dann stellen die einzelnen Geraden die Isothermen dar bei 623, 673, 723, 773, 823 und 873 °C. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich $n = 2$ (vgl. Gleichung (6), (7))

Die plausibelste Formulierung mit dem Assoziationsgrad 2 ist
 $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}(\text{OH})_4$

d.h. es entsteht flüchtiges Siliciumhydroxyd $\text{Si}(\text{OH})_4$. Vermutlich bilden sich bei höheren Drücken durch Kondensation mehrkernige Hydroxyde⁷⁰⁾. Die noch diskutierte Möglichkeit⁶⁵⁾ einer partiellen Dissoziation des $\text{Si}(\text{OH})_4$ in H^+ und $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ -Ionen hält Franck⁷¹⁾ für wenig wahrscheinlich, da Leitfähigkeitsmessungen im System $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ bei etwa 600 °C und 1000 bis 1500 atm Druck keinen Unterschied gegenüber reinem Wasser ergeben.

Nach Franck und Tötheide⁷²⁾ ist die Bildung von gasförmigem $\text{CO}(\text{OH})_2$ (= H_2CO_3) aus CO_2 und H_2O bei 600 °C und 900 bis 1600 bar nicht auszuschließen.

Von Morey⁷³⁾ ist außer von SiO_2 auch die Löslichkeit anderer Oxyde in hochverdichtetem Wasserdampf bestimmt worden. Tabelle 3 gibt eine Zusammenfassung der Meßwerte. Es wäre von großem

Oxyd	Menge des Gelösten [ppm]	Oxyd	Menge des Gelösten [ppm]
BeO	120	SnO_2	3,0
Al_2O_3	1,8	Nb_2O_5	28,0
VO_2	0,2	Ta_2O_5	30,0
SiO_2	2600	Fe_2O_3	90,0
GeO_2	8700	NiO	20,0 (bei 2100 atm)

Tabelle 3. Löslichkeit verschiedener Oxyde in hochverdichtetem Wasserdampf bei 500 °C und 1050 atm⁷³⁾

O	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
He	LiOH $\text{Li}_2(\text{OH})_2$ $\text{Li}_3(\text{OH})_5$	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{B}(\text{OH})_3$ BOOH $(\text{BOOH})_3$	$\text{CO}(\text{OH})_2$?	NO_2OH NOOH	0	F	Ne
Ne	NaOH $\text{Na}_2(\text{OH})_2$	Mg	$\text{Al}(\text{OH})_3$?	$\text{Si}(\text{OH})_4$	$\text{PO}(\text{OH})_3$	$\text{SO}_2(\text{OH})_2$	ClOH $\text{ClO}_3(\text{OH})$	Ar

Abb. 5. Gasförmige Hydroxyde der 2. und 3. Periode des Periodensystems

⁶⁸⁾ G. J. Wasserburg, J. Geology 66, 559 [1958].

⁶⁹⁾ J. A. Wood, Amer. J. Sci. 256, 40 [1958].

⁷⁰⁾ Eine ähnliche, in ihrem Resultat schwerer verständliche Deutung [$\text{Si}(\text{OH})_4$ bei hohem, $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$ bei niedrigerem Druck existent] stammt von E. L. Brady, J. physic. Chem. 57, 706 [1953]. Ob die von G. R. B. Elliott, Univ. of Calif. Thesis 952, UCRL – 1831, gezogenen Schlüsse über die Zusammensetzung des Produkts bei der Einwirkung von komprimiertem Wasserdampf auf SiO_2 , nämlich gasförmiges $\text{SiO}_4\text{H}_2\text{O}$, zutreffen, ist wenig wahrscheinlich.

⁷¹⁾ E. U. Franck, persönliche Mitteilung.

⁷²⁾ E. U. Franck u. K. Tötheide, Z. physik. Chem. N.F. 22, 232 [1959].

⁷³⁾ G. W. Morey, Econ. Geol. 52, 225 [1957].

Interesse für die Kenntnis flüchtiger Verbindungen der Systeme Oxyd-Wasser, wenn von den Oxyden der Tabelle 3 und weiteren Oxyden die Löslichkeit in hochverdichtetem Wasserdampf bei verschiedenen Drucken und Temperaturen bestimmt würde, damit auch hier, ähnlich wie im System $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, Assoziationszahlen ermittelt und Formeln für die flüchtigen Verbindungen aufgestellt werden könnten.

Zum Abschluß sind in Abbildung 5 die bis jetzt bekannten gasförmigen Hydroxyde der 2. und 3. Periode des Periodensystems zusammengestellt.

Durch die Dampfdichteerhöhung (Verflüchtigung oder Löslichkeit) von Oxyden oder Hydroxyden in komprimiertem Wasserdampf ist ein Stofftransport möglich, der uns die Bildung gewisser Minerale oder die Züchtung großer Kristalle verständlich macht und auch Umwandlungen der festen Stoffe unter solchen Bedingungen erklärt. Mit dieser anderen Seite der Reaktion von Oxyden oder Hydroxyden in komprimiertem Wasserdampf, der hydrothermalen Synthese, wollen wir uns im folgenden Kapitel befassen.

III. Verbindungen durch hydrothermale Synthese⁷⁴⁾

Zur hydrothermalen Synthese fester Verbindungen geht man von festen Stoffen aus, die in Wasser oder wässrigen Lösungen meist über den Siedepunkt oder im überkritischen Gebiet des Wassers erhitzt werden. Das Ausgangsmaterial, oft ein aktives Oxyd oder Hydroxyd, wird in einer Platin- oder Goldhülle in einem Autoklaven verschiedenen Temperaturen und Wasserdampfdrücken längere Zeit ausgesetzt. Nach Beendigung des Versuchs wird der Autoklav abgeschreckt, die Probe herausgenommen und untersucht.

Die für die Versuche nötigen Autoklaven können verschlossene Stahlzyylinder⁷⁵⁾ z.B. aus V2A- oder V4A-Stahl sein, in denen der Druck durch eine bekannte Menge zugefügten Wassers eingestellt wird. Es können aber auch Stahlgefäße verwendet werden, in denen der Druck durch eine Hochdruckpumpe erzeugt wird⁷⁶⁾. In diesem Fall kann man dem Wasserdampf Sauerstoff oder Wasserstoff zusetzen, um Verbindungen höherer oder niedriger Oxydationsstufen zu erhalten.

Die hydrothermale Synthese wird schon seit langer Zeit zur künstlichen Darstellung von Mineralien verwendet. Sie ermöglicht einen Hinweis auf die Art der Bildung und das Existenzgebiet dieser natürlich vorkommenden Verbindungen. Ein großer Erfolg wurde durch die künstliche Herstellung von Quarz⁷⁷⁾ erzielt, der in großen klaren Kristallen frei von Blasen, Einschlüssen oder Verzwilligungen gezüchtet wird und der als Schwingquarz hohe Bedeutung erlangt hat. Darüber hinaus ist es sogar gelungen, unter hydrothermalen Bedingungen eine neue Modifikation des SiO_2 von hoher Dichte (3,09), den Coesit, herzustellen⁷⁸⁻⁸⁰⁾.

Für viele oxydische oder hydroxydische Verbindungen bietet die hydrothermale Synthese nicht nur eine Abwechslung in der Darstellungsmethode, sondern oft einen besseren oder den einzigen Weg, die Verbindungen in höherer Reinheit und kristallisiert zu gewinnen.

Viele hydrothermale Untersuchungen wurden unternommen, um die Phasengleichgewichte der Systeme in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu erhalten. Am Beispiel des in neuerer Zeit mehrfach untersuchten Systems $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

⁷⁴⁾ Zur Methodik der hydrothermalen Synthese: M. W. Shafer u. R. Roy, Z. anorg. allg. Chem. 276, 275 [1954]; R. Mosebach, Sprechsaal Keram., Glas, Email 90, 246 [1957]; R. Roy u. E. F. Osborn, Econ. Geol. 47, 717 [1952].

⁷⁵⁾ G. W. Morey u. E. Ingerson, Amer. Mineralogist 22, 1121 [1937].

⁷⁶⁾ D. Roy, R. Roy u. E. F. Osborn, J. Amer. ceram. Soc. 33, 1952 [1950].

⁷⁷⁾ R. Nacken, Chemiker-Ztg. 74, 745 [1950].

⁷⁸⁾ L. Coes jr., Science [Washington] 118, 131 [1953].

⁷⁹⁾ Kristallstruktur des Coesit: T. Zoltai u. M. J. Buenger, Z. Kristallogr. 111, 129 [1959].

⁸⁰⁾ Neuerdings ist Coesit im Meteorkrater von Arizona als Mineral entdeckt worden (E. C. T. Chao, E. M. Shoemaker u. B. M. Madsen, Science [Washington] 132, 220 [1960]).

soll dargelegt werden, wie schwer dieses Ziel zu erreichen ist und welche Probleme dabei auftreten.

1. System $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

Im System $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sind folgende Phasen aufgefunden worden: Hydrargillit (auch Gibbsit genannt) $\text{Al}(\text{OH})_3$, Bayerit $\text{Al}(\text{OH})_3$, Nordstrandit $\text{Al}(\text{OH})_3$, Böhmit $\gamma\text{-AlOOH}$, Diaspor $\alpha\text{-AlOOH}$, Korund $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und weitere Oxydformen⁸¹⁾. Von diesen sind Diaspor und Korund mit Sicherheit als stabile Phasen erkannt.

Nach *Laubengayer* und *Weisz*⁸²⁾, die im Temperaturbereich von 100 bis 500 °C arbeiteten, sind neben Diaspor und Korund noch Hydrargillit und Böhmit stabil. Zum gleichen Ergebnis kommen *Ervin* und *Osborn*⁸³⁾, die ihre Versuche im gleichen Temperaturgebiet unternahmen, dabei aber Drucke bis 3500 atm erreichten. Dagegen hält *Kennedy*⁸⁴⁾ Böhmit für metastabil und Hydrargillit für stabil. Er studierte das System zwischen 100 und 600 °C sowohl bei Drucken von 5000 bis 40000 atm als auch bei niederen Drucken. Schließlich geben *Torkar* und *Krischner*⁸⁵⁾, die im Temperaturbereich von 100 bis 500 °C und bei 15 bis 300 atm arbeiteten, Bayerit als stabile Phase an, während sie die Frage offen lassen, ob Böhmit als metastabil anzusehen ist⁸⁶⁾.

Die Ergebnisse der einzelnen Arbeitsgruppen unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich der Art der stabilen Phasen, sondern auch in der Lage der Gleichgewichtskurven, wie aus Abbildung 6 zu erkennen ist. Die verschiedene Lage dieser Kurven kann wie folgt erklärt werden⁸⁵⁾:

a) Die Umwandlungsgeschwindigkeit der festen Phasen ist sehr klein, so daß selbst bei sehr lange dauernden Versuchen „Gleichgewichts“-Temperaturen ermittelt werden, die nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen. So war es z.B. außer *Torkar* und *Krischner*⁸⁷⁾ — ihre Versuche werden weiter unten besprochen — den genannten Autoren nicht möglich, Korund oder Diaspor in Tieftemperaturformen zu verwandeln. Die Versuche wurden daher in der Weise ausgeführt, daß dem Ausgangsmaterial (Aluminimumoxyd bzw. Aluminimumhydroxyd-Gel) Impfkristalle, z.B. Diaspor, zugefügt wurden, durch deren Wachsen oder Lösen die Reversibilität der Umwandlung verfolgt wurde.

b) Bei den hier vorliegenden Reaktionen muß damit gerechnet werden, daß der neu entstandene Stoff durch Gitterbaufehler einen erhöhten Energieinhalt besitzt, der, wie bekannt, die Lage des Gleichgewichts beeinflußt, d.h. die Umwandlungskurven verschiebt.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, benutzten *Torkar* und *Krischner*⁸⁷⁾ Bildungsreaktionen, indem sie metallisches Aluminium als Ausgangsmaterial unter den oben mitgeteilten Temperatur- und Druckbedingungen mit Wasserdampf in die entsprechenden Hydroxyde bzw. Oxyde überführten. Es gelang ihnen erstmalig⁸⁸⁾, Diaspor ohne Impfkristalle herzustellen und damit dieses schwierige Problem der präparativen anorganischen Chemie zu lösen. Ferner gelang es, Korund in aktiver Form^{87a)} zu gewinnen und diesen durch Bewässerung unter Druck in Diaspor zu verwandeln. Damit war es zum ersten Male möglich, von der Hochtemperaturseite an die Übergangskurve Korund-Diaspor heranzukommen.

Ein Übergang von Diaspor nach Böhmit ließ sich jedoch nie beobachten. Berücksichtigt man hierzu die Tatsache,

dass *Kennedy*⁸⁴⁾ bei seinen langdauernden Versuchen, die sich teilweise über 3 Monate erstreckten, häufig Diaspor im Bereich des Böhmit-Felds fand, so ist es plausibel, Böhmit als metastabile Phase anzunehmen. Wenn diese Ansicht richtig wäre, dann müßte es auch möglich sein, Diaspor unter den Bildungsbedingungen des Böhmits, also bei nicht zu hohen Temperaturen und Drucken herzustellen. Einige natürliche Vorkommen des Diaspors weisen sogar darauf hin, daß solche gelindenden Bedingungen bei seiner Entstehung herrschen mußten⁸⁴⁾.

Ist nun Hydrargillit oder Bayerit das stabile Hydroxyd? Die bis jetzt bekannten experimentellen Ergebnisse sprechen mehr für Bayerit. Extreme Verhältnisse, z.B. monatelanges Lagern unter Wasser oder zweijährige Alterung im Silbergefäß bei 73 °C, geben keinen Hinweis für eine Umwandlung des Bayerits in Hydrargillit. Ebenso fand *Kennedy*⁸⁴⁾ bei Versuchen mit sehr hohen Drucken im gesamten Hydrargillit-Gebiet Bayerit. Sobald aber vor den Versuchen oder zu schon fertig gebildetem Bayerit Alkali zugefügt wird, ist eine Umwandlung nach Hydrargillit zu beobachten. Da dieser noch nie alkalifrei gewonnen werden konnte, unterstreichen *Torkar* und *Krischner*⁸⁵⁾ die schon öfters geäußerte Meinung, daß Hydrargillit durch Alkali, z.B. Natrium, stabilisiert sein müsse. Dieser natriumhaltige Hydrargillit ist aber, wie die Versuche zeigen, stabiler als natriumhaltiger Bayerit^{88a)}.

Trotz zahlreicher Untersuchungen bleibt, so müssen wir feststellen, im System $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ noch manche Frage offen. Die von den einzelnen Arbeitsgruppen aufgestellten Diagramme (Abb. 6) sind keine Gleichgewichtsdiagramme. Sie geben vielmehr nur an, welche Verbindungen aus dem Ausgangsmaterial unter bestimmten Bedingungen der Temperatur, des Drucks und der Zeit entstehen^{85, 89)}.

Die vorliegenden Ergebnisse setzen den präparativ arbeitenden Chemiker instand, günstige Bildungsbedingungen z.B. für die Herstellung von Böhmit oder Diaspor zu wählen. Beide Hydroxyde sind nur durch hydrothermale Synthese zugänglich. Früher

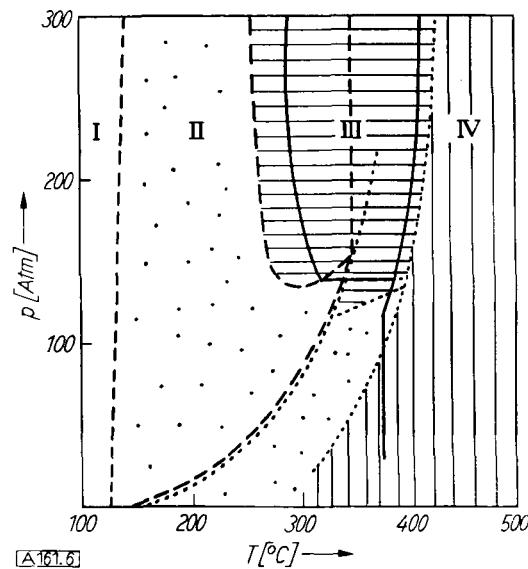


Abb. 6. Zustandsdiagramme zum System $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$
— Diagramm nach *Ervin jr.* und *Osborn*⁸³⁾
- - - Diagramm nach *Kennedy*⁸⁴⁾
..... Diagramm nach *Torkar* und *Krischner*⁸⁵⁾

Feld I Trihydroxyd (Bayerit?); Feld II Böhmit (metastabil); Feld III Diaspor; Feld IV Korund

^{88a)} Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. hierzu *K. Torkar* et al., Mh. Chem. 92, 525, 746 [1961].

⁸⁹⁾ Neuerdings ist es gelungen, Rubin- und Saphirkristalle hydrothermal zu gewinnen: *R. A. Laudise* u. *A. A. Ballman*, J. Amer. chem. Soc. 80, 2655 [1958]; *F. H. Pough*, Gemmologist 27, 179 [1958].

glaubte man durch Erhitzen von Hydrargillit oder Bayerit unter Normaldruck oder im Vakuum Böhmit herstellen zu können. Dies ist aber nicht möglich, da beide Trihydroxyde bei dieser Behandlung neben Böhmit stets noch — je nach Ausgangsmaterial — verschiedene Aluminiumoxyd-Formen bilden^{90).}

2. Andere Systeme

Im folgenden sind die Ergebnisse hydrothermaler Untersuchungen bei verschiedenen Aquoxyd-Systemen zusammengestellt. Wie bei $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ sind auch bei ihnen in den wenigsten Fällen echte Gleichgewichte erreicht worden; man kann aus den Angaben bestenfalls entnehmen, unter welchen Bedingungen die beschriebenen Verbindungen auftreten können.

Im System $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ herrschen einfache Verhältnisse: Es gibt nur zwei stabile Phasen, $\alpha\text{-GaOOH}$ (Diaspor-Typ) und $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3(\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Typ})$. Die univariante Grenzlinie verläuft bei 300°C , sie ist kaum abhängig vom Druck. Das früher⁹¹⁾ bei 170°C gefundene $\text{Ga}(\text{OH})_3$ konnte von Roy, Hill und Osborn⁹²⁾ nicht bestätigt werden⁹³⁾. Im hydrothermalen Bereich läßt sich eine lückenlose Reihe von Mischkristallen zwischen $\alpha\text{-AlOOH}$ und $\alpha\text{-GaOOH}$, eine weitere Reihe zwischen Böhmit und $\gamma\text{-GaOOH}$ bis zur Grenzkonzentration 70% $\gamma\text{-AlOOH}$, 30% $\gamma\text{-GaOOH}$ herstellen. Reines $\gamma\text{-GaOOH}$ ist noch nicht bekannt⁹⁴⁾.

Nach Roy und Shafer⁹⁵⁾ hat das System $\text{In}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ drei Existenzbereiche. Unterhalb 245°C und bei 200 atm ist $\text{In}(\text{OH})_3$ beständig, das in einer dem ReO_3 verwandten Struktur kristallisiert. Oberhalb 435°C und bei 70 bis 1750 atm tritt In_2O_3 auf. Dazwischen liegt das Gebiet des neu entdeckten InOOH , das nur hydrothermal erhalten werden kann.

Im System $\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ wurden von Shafer und Roy⁹⁶⁾ die Befunde von Hüttig und Mytyzek⁹⁷⁾ bestätigt, daß keine Hydroxyde bei (oder oberhalb) Raumtemperatur stabil sind, auch nicht bei 1050 atm. Bei allen Versuchen wurde stets nur Ti_2O_3 beobachtet⁹⁸⁾.

Hydrothermale Studien der Systeme $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ und $\text{La}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ zeigten⁹⁹⁾, daß die Trihydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Nd}(\text{OH})_3$ und $\text{Sm}(\text{OH})_3$ isomorph sind, $\text{Y}(\text{OH})_3$ aber nicht zu dieser Gruppe gehört¹⁰⁰⁾. Eine isomorphe Reihe bilden auch die Oxydhydroxyde YO_2O , SmOOH und NdOOH , hingegen ist LaOOH in Gegenwart von Wasser bei Raumtemperatur nicht stabil.

Bei hohen Temperaturen (bis 1300°C) und Wasserdampfdrucken erhielt man vier polymorphe Modifikationen von Nb_2O_5 , von denen 2 Modifikationen vorher nicht bekannt waren¹⁰¹⁾.

ScOOH und das aus diesem Oxydhydroxyd bei etwa 400°C entstehende Sc_2O_3 sind nach Shafer und Roy⁹⁶⁾ die

- ⁹⁰⁾ Neueste Arbeit auf diesem Gebiet von K. Torkar, H. Eggert, H. Krischner u. H. Worel, Mh. Chem. 92, 512 [1961].
- ⁹¹⁾ A. W. Laubengayer u. H. R. Engle, J. Amer. chem. Soc. 61, 1210 [1939].
- ⁹²⁾ R. Roy, V. G. Hill u. E. F. Osborn, ebenda 74, 719 [1952]. $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ist das einzige stabile Galliumoxyd. Weitere metastabile Oxide sind $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ und $\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$.
- ⁹³⁾ Neuerdings berichten I. V. Tananaev u. N. V. Bausova, Khim. Redk. Elem. Akad. Nauk. SSSR. 1955, 12, über $\text{Ga}(\text{OH})_3$.
- ⁹⁴⁾ V. G. Hill, R. Roy u. E. F. Osborn, J. Amer. ceram. Soc. 35, 135 [1952].
- ⁹⁵⁾ R. Roy u. M. W. Shafer, J. physic. Chem. 58, 372 [1954].
- ⁹⁶⁾ M. W. Shafer u. R. Roy, Z. anorg. allg. Chem. 276, 275 [1954].
- ⁹⁷⁾ G. F. Hüttig u. R. Mytyzek, ebenda 192, 187 [1930].
- ⁹⁸⁾ Das von M. A. Glushkova, Zhur. neorg. Khim. 4, 1657 [1959], beschriebene $\text{Ti}(\text{OH})_3$ ist in seiner Existenz keinesfalls gesichert.
- ⁹⁹⁾ M. W. Shafer u. R. Roy, J. Amer. ceram. Soc. 42, 563 [1959].
- ¹⁰⁰⁾ Nach K. Schubert u. A. Seitz, Z. Naturforsch. 1, 321 [1946], und R. Fricke u. A. Seitz, Z. anorg. Chem. 254, 107 [1947], sollen die Trihydroxyde der Seltenen Erden isomorph mit $\text{Y}(\text{OH})_3$ sein. R. Roy u. H. A. McKinstry, Acta crystallogr. [Copenhagen] 6, 365 [1953] fanden aber, daß die $\text{Y}(\text{OH})_3$ -Struktur nicht identisch ist mit der $\text{La}(\text{OH})_3$ -Struktur bzw. der anderen Trihydroxyde der Seltenen Erden.
- ¹⁰¹⁾ M. W. Shafer u. R. Roy, Z. Kristallogr. 110, 241 [1958].

einzigsten stabilen Phasen im System $\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$; $\text{Sc}(\text{OH})_3$ wurde nicht nachgewiesen. Da die Autoren außerdem die Versuche von Fricke und Seitz¹⁰²⁾ zur Darstellung von kristallisiertem $\text{Sc}(\text{OH})_3$ nicht reproduzieren konnten, halten sie das Trihydroxyd für nicht existent. Obwohl sie weiter berichten, ScOOH kristallisierte im Diaspor- und nicht im Böhmit-Typ¹⁰³⁾, haben Milligan und McAtee¹⁰⁴⁾ neuerdings die Isotypie von Böhmit und ScOOH festgestellt.

Im System $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ ist schon lange bekannt, daß die aus Chrom(III)-Salzlösungen mit Alkali oder Ammoniak gefällten Niederschläge sehr schlecht kristallisieren. Der Nachweis einer einheitlichen Verbindung ist daher mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Hier war die hydrothermale Synthese die Methode der Wahl. Ipatiew und Mitarbeiter¹⁰⁵⁾ berichteten erstmalig über die Darstellung von kristallisiertem $\alpha\text{-CrOOH}$, indem sie entweder eine wäßrige Chromsäure-Lösung mit Wasserstoff auf 350°C (Gesamt-Druck etwa 170 atm) erhielten oder eine mit Salpetersäure versetzte Chrom(III)-nitrat-Lösung ähnlichen Bedingungen unterwarf¹⁰⁶⁾. Simon und Mitarbeiter¹⁰⁷⁾ erhielten $\alpha\text{-CrOOH}$ aus gefälltem Chrom(III)-hydroxyd bei 400°C und etwa 400 atm. Das lange gesuchte kristallisierte $\text{Cr}(\text{OH})_3$ fanden Milligan und Merten¹⁰⁸⁾ beim Lufttrocknen von Gelen, die aus Chrom(III)-nitrat-Lösungen mit Ammoniak gefällt wurden. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ soll isotyp mit Bayerit sein. Bei der systematischen Erforschung des Systems durch Laubengayer und McCune¹⁰⁹⁾ sowie durch Shafer und Roy⁹⁵⁾ erhielten letztere kristallisiertes $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ¹¹⁰⁾. Neben $\text{Cr}(\text{OH})_3$, das unter den gewählten Bedingungen bis 550°C und 700 atm stabil ist, existieren noch $\alpha\text{-CrOOH}$ bis 540°C und Cr_2O_3 (Korund-Typ) bei darüberliegenden Temperaturen. Die Druckabhängigkeit ist gering¹¹¹⁾.

Ein weiteres, farbtechnisch wichtiges grünes Chromhydroxyd $\gamma\text{-CrOOH}$, das dem Böhmit bzw. Lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$) isotyp¹¹²⁾ ist, erhält man aus einer wäßrigen Lösung von Na_2CrO_4 mit Natriumformiat oder Schwefelblumen im Autoklaven bei 250 bis 270°C . Kürzlich wurde ferromagnetisches CrO_2 durch Erhitzen einer Chromsäure-Lösung bei 450 bis 475°C und 500 atm Wasserdampfdruck gewonnen¹¹³⁾.

Die Vorteile der hydrothermalen Synthese werden von Klingsberg und Roy¹¹⁴⁾ auch für das System $\text{Mn}-\text{O}-\text{OH}$ aufgezeigt. Aus Manganmetall bilden sich bei 360°C und 140 atm Wasserdampfdruck Kristalle von $\text{Mn}(\text{OH})_2$, die an der Luft durch Oxydation braun werden, ohne daß die Struktur (CdJ_2 -Typ) sich ändert. Wahrscheinlich liegt hier eine ähnliche topochemische Reaktion vor wie bei der Oxydation von weißem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ zu grünem Eisen(II, III)-

¹⁰²⁾ R. Fricke u. A. Seitz, Z. anorg. allg. Chem. 254, 107 [1947].

¹⁰³⁾ Dieser interessante Befund müßte allerdings experimentell noch mehr belegt werden.

¹⁰⁴⁾ W. O. Milligan u. J. L. McAtee, J. physic. Chem. 60, 273 [1956].

¹⁰⁵⁾ W. Ipatiew u. A. Kisselew, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1418 [1926]; W. Ipatiew u. B. Muromzew, ebenda 60, 1980 [1927].

¹⁰⁶⁾ Nach R. M. Douglass, Acta crystallogr. [Copenhagen] 10, 423 [1957] hat $\alpha\text{-CrOOH}$ eine hexagonale Elementarzelle. Die Struktur soll den sehr kurzen $\text{OH} \cdots \text{O}$ -Abstand von 2,55 Å haben.

¹⁰⁷⁾ A. Simon, Kolloid-Z. 46, 161 [1928]; A. Simon, O. Fischer u. Th. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 185, 107 [1930].

¹⁰⁸⁾ W. O. Milligan u. L. Merten, J. physic. Colloid Chem. 51, 522 [1947].

¹⁰⁹⁾ A. W. Laubengayer u. H. W. McCune, J. Amer. chem. Soc. 74, 2362 [1952].

¹¹⁰⁾ Shafer u. Roy betrachten $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nicht als isostrukturell mit Bayerit. Vielleicht liegt hier eine Struktur zwischen Hydrargillit und Bayerit vor (wie Nordstrandit).

¹¹¹⁾ Laubengayer u. McCune¹⁰⁹⁾ finden den Übergang $2\text{CrOOH} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ um 100 bis 120°C tiefer. Sie berichten weiter über ein kubisches Chromoxyd, das isotyp mit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oder Fe_3O_4 sein soll. Shafer u. Roy⁹⁶⁾ haben diese interessante Beobachtung bestätigt.

¹¹²⁾ F. Hund, Naturwissenschaften 46, 320 [1959].

¹¹³⁾ E. J. du Pont de Nemours et Cie., F. P. 1 154 191.

¹¹⁴⁾ C. Klingsberg u. R. Roy, Amer. Mineralogist 44, 819 [1959].

hydroxyd, wo ein Teil der Fe^{2+} -Ionen des Fe(OH)_2 durch Fe^{3+} , ein Teil der OH^- -Ionen durch O^{2-} -Ionen ersetzt ist¹¹⁵⁾. Eine einfache und gut reproduzierbare Synthese für Manganit (MnOOH) gelingt aus Mn(OH)_2 bei 225°C , bei 7 atm Sauerstoff- und 1050 atm Wasserdampfdruck. Die beiden isostrukturellen Mineralien Groutit ($\alpha\text{-MnOOH}$, Diasporthyp) und Ramsdellit (MnO_2)¹¹⁶⁾, bis jetzt noch nicht künstlich darstellbar, können durch hydrothermale Behandlung ineinander umgewandelt werden; dabei dient entweder O_2 als Oxydations- oder Manganmetall als Reduktionsmittel.

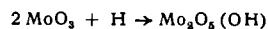
Erwähnenswert sind noch die hydrothermalen Studien an den Systemen $\text{MgO}-\text{H}_2\text{O}$ ¹¹⁷⁾, $\text{SrO}-\text{H}_2\text{O}$ ¹¹⁸⁾ $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ¹¹⁹⁾, $\text{GeO}-\text{H}_2\text{O}$ ¹²⁰⁾, $\text{GeO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ¹²¹⁾, $\text{NiO}-\text{H}_2\text{O}$ ¹²²⁾, $\text{ZnO}-\text{H}_2\text{O}$ ¹²³⁾ und $\text{UO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ¹²⁴⁾.

IV. Niederwertige Hydroxyde der Übergangsmetalle

Niederwertige Hydroxyde der Übergangsmetalle können durch hydrothermale Synthese aus Verbindungen höherer Oxydationsstufen entstehen, wenn bei der Reaktion Wasserstoff zugesetzt wird. Diese Möglichkeit ist bis jetzt kaum ausgenutzt worden, obwohl bei diesem Verfahren kristallisierte Produkte auftreten. Bei der üblichen Methode fällt man die niederen Hydroxyde aus reduzierten Lösungen oder reduziert und fällt gleichzeitig, wobei häufig amorphe oder schlecht kristallisierte Niederschläge erhalten werden, die im Vergleich zu gut kristallisierten Verbindungen schwer zu charakterisieren sind¹²⁵⁾.

Bei einigen Übergangsmetallen gelang es nun, durch drei neue Synthesen (a, b, c) verschiedene niedere Hydroxyde erstmalig darzustellen.

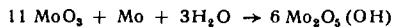
a) Vergleicht man die Formel eines Oxyds mit der eines Hydroxyds, z. B. MnO_2 mit Mn(OH)_2 , so liegt der Gedanke nahe, aus Oxyd und Wasserstoff-Atomen niedere Hydroxyde aufzubauen. Dies gelingt tatsächlich, und zwar nach verschiedenen Methoden. So bildet sich z. B. aus schwarzbraunem MnO_2 ¹²⁶⁾ durch Anlagerung von atomarem Wasserstoff farbloses Mn(OH)_2 ; blaßgelbes MoO_3 gibt nach



eine tiefblaue Verbindung¹²⁷⁾. Aber auch Lithiumaluminiumhydrid oder Diäthylaluminiumhydrid sind in vielen Fällen zu empfehlen¹²⁸⁾. Wegen der einfachen Handhabung wird jedoch häufig Zink und Salzsäure verwendet¹²⁹⁾, wobei nicht nur durch Anlagerung von Wasserstoff an Oxyde,

sondern auch an Oxydhydrate und Hydroxyde neue niedere Hydroxyde erhalten werden, die weiter unten noch erwähnt werden.

b) Man kann sich aber auch vorstellen, aus Oxyd, Metallpulver und Wasser niedere Hydroxyde zu gewinnen. Werden beispielsweise Molybdänmetall-Pulver und MoO_3 im stöchiometrischen Verhältnis gemischt, mit etwas Wasser versetzt und hierauf im abgeschmolzenen Rohr eine Woche lang auf 110°C unter Schütteln erhitzt, so tritt nach



das gleiche blaue Hydroxyd wie bei der Reaktion von MoO_3 mit Wasserstoff-Atomen auf¹²⁸⁾.

c) Ersetzt man MoO_3 durch $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mischt dieses mit Molybdänmetall-Pulver und behandelt die Mischung wie unter b) beschrieben, so entsteht eine blaue Verbindung der Zusammensetzung $\text{Mo}_{8}\text{O}_{23} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ¹³⁰⁾. Die von a) und b) abweichende Zusammensetzung ist wahrscheinlich durch die andere Struktur des Ausgangsmaterials verursacht.

Die nach den drei Methoden erhaltenen Präparate sind kristallin und lassen sich daher leicht kennzeichnen. Um bei den Reaktionen b) und c) einen vollständigen Umsatz zu erzielen, muß man sehr feinteiliges Metallpulver benutzen, da eine Trennung von Reaktionsprodukt und Metallpulver schwierig ist.

1. Molybdänhydroxyde^{127, 129, 131)}-Molybdänblau¹²⁹⁾

Bei der Einwirkung von atomarem Wasserstoff oder Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung auf MoO_3 sowie bei der Reaktion von Zink und Salzsäure in Gegenwart von MoO_3 bilden sich nacheinander Hydroxyde mit verschiedenem Oxydationsgrad (OG) des Molybdäns, und zwar blaues $\text{Mo}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$ ($\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})$, OG = 5,5); blaues $\text{MoO}_{2}(\text{OH})_{1,0}$ (OG = 5,0); bordeauxrotes $\text{MoO}_{1,4}(\text{OH})_{1,6}$ ($\text{Mo}_5\text{O}_8(\text{OH})_8$, OG = 4,4); olivgrünes $\text{MoO}(\text{OH})_2$ (OG = 4,0)¹³²⁾. Alle diese Hydroxyde sind kristallisiert und haben ein eigenes Röntgendiagramm. Ihre konstante Zusammensetzung ist durch Analyse und thermischen Abbau erwiesen, ihre Hydroxyd-Natur durch Messung der kernmagnetischen Protonenresonanz sehr wahrscheinlich gemacht¹³³⁾. Während die ersten beiden blauen Hydroxyde nur langsam an der Luft oxydieren, reagiert das bordeauxrote schneller, das olivgrüne Hydroxyd sofort mit Luftsauerstoff. Letzteres geht beim Erhitzen im Hochvakuum auf 100°C unter Abgabe von Wasserstoff in die bordeauxrote Verbindung über. Beim Kochen mit Kalilauge wird die doppelte Menge Wasserstoff entbunden und ein neues braunes Hydroxyd $\text{MoO}_{1,6}(\text{OH})_{1,6}$ ($\text{Mo}_5\text{O}_8(\text{OH})_8$, OG = 4,8) tritt auf.

In Tabelle 4 sind die von MoO_3 abstammenden, nacheinander entstandenen Verbindungen zu finden. Oxydiert man nun das olivgrüne Endprodukt z. B. in wäßriger Aufschämmung mit Luftsauerstoff, dann erhält man wieder nacheinander, aber in umgekehrter Reihenfolge, die Hydroxyde, bis am Schluß als Endprodukt der Oxydation MoO_3 vorliegt. Weder bei der Reduktion, noch bei der Oxydation wird ein Hydroxyd übersprungen. Dieses Verhalten zeigt auch das braune Hydroxyd $\text{MoO}_{1,6}(\text{OH})_{1,6}$ ($\text{Mo}_5\text{O}_8(\text{OH})_8$), das sich bei der Oxydation in das nächstliegende blaue Hydroxyd $\text{MoO}_2(\text{OH})$ umwandelt. Man befindet sich dann wieder in der normalen Reihe; bei weiterer Oxydation entsteht blaues $\text{MoO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$ ($\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})$)

¹²⁶⁾ W. Feitknecht u. G. Keller, Z. anorg. allg. Chem. 262, 61 [1950]; W. Feitknecht, Z. Elektrochem. 63, 34 [1959].

¹²⁷⁾ Ramsdellit wird in der Literatur häufig als gut kristallisierte Form des $\gamma\text{-MnO}_2$ bezeichnet. Klingsberg u. Roy¹¹⁴⁾ wie Glemser u. Mitarbeiter (Z. anorg. allg. Chem. 309, 1, 20, 121 [1961]), können diese Angaben nicht bestätigen.

¹²⁸⁾ D. M. Roy u. R. Roy, Amer. J. Sci. 253, 574 [1957].
¹²⁹⁾ J. F. Corwin, R. G. Jalman, J. W. Edwards u. E. R. Shaw, J. physic. Chem. 61, 1437 [1957].
¹³⁰⁾ G. C. Kennedy, G. I. Wasserbürg, H. C. Heard u. R. C. Newton, Publ. Nr. 150, Inst. Geophys., Univ. of California, Los Angeles 1960.
¹³¹⁾ A. W. Laubengayer u. D. Morton, J. Amer. chem. Soc. 54, 2303 [1932]; E. R. Shaw, I. F. Corwin u. J. W. Edwards, ebenda 80, 1536 [1958].
¹³²⁾ J. F. White, E. R. Shaw u. I. F. Corwin, Amer. Mineralogist 43, 580 [1958].

¹³³⁾ L. A. Romo, J. physic. Chem. 60, 1021 [1956].
¹³⁴⁾ R. A. Laudise u. A. A. Ballmann, ebenda 64, 688 [1960].
¹³⁵⁾ J. K. Dawson, E. Wait, K. Alcock u. D. R. Chilton, J. chem. Soc. [London] 1956, 3531.
¹³⁶⁾ In diesem Falle ist z. B. der Nachweis schwierig, ob das vorliegende Produkt eine einheitliche Verbindung ist.
¹³⁷⁾ Es lag $\beta\text{-MnO}_2$ (Pyrolusit) vor.

¹³⁸⁾ O. Glemser, U. Hauschild u. G. Lutz, Z. anorg. allg. Chem. 269, 93 [1952].
¹³⁹⁾ O. Glemser, U. Hauschild u. O. Bimmermann, Angew. Chem. 64, 457 [1952].
¹⁴⁰⁾ O. Glemser u. G. Lutz, Z. anorg. allg. Chem. 264, 17 [1951].

¹³⁰⁾ Die Art der Wasserbindung ist noch nicht bekannt.
¹³¹⁾ O. Glemser, G. Lutz u. G. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 285, 173 [1956].

¹³²⁾ Diese Hydroxyde wurden früher formuliert als $\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_8$, $\text{Mo}_5\text{O}_7(\text{OH})_8$ und $\text{Mo}_5\text{O}_8(\text{OH})_{10}$. Die oben verwendeten Formeln sind vorzuziehen, da sie den Zusammenhang zwischen den genotypischen Hydroxyden besser wiedergeben.
¹³³⁾ O. Glemser u. E. Schwarzmüller, unveröffentlicht.

und schließlich MoO_3 . Es gibt also eine zusammenhängende Reihe von Hydroxyden, die sich vom MoO_3 ableiten und die „genotypische Hydroxyde“ genannt werden. Ein anderes Ausgangsmaterial, z. B. $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, liefert eine nicht in der genotypischen Reihe auftretende blaue Verbindung, deren Bau noch untersucht werden muß.

Oxidationsgrad	Hydroxyde
6,0	MoO_3
5,5	$\text{MoO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$ blau $\text{H} \downarrow$ $\text{O}_2 \uparrow$
5,0	$\text{MoO}_{2,0}(\text{OH})_{1,0}$ blau $\text{H} \downarrow$ $\text{O}_2 \uparrow$
4,4	$\text{MoO}_{1,4}(\text{OH})_{1,6}$ bordeauxrot $\text{H} \downarrow$ $\text{O}_2 \uparrow$
4,0	$\text{MoO}_{1,0}(\text{OH})_{2,0}$ olivgrün $\text{H} \downarrow$ $\text{O}_2 \uparrow$

Tabelle 4. Von MoO_3 abstammende, genotypische Hydroxyde^{133a)}

Beim Erhitzen einer Mischung von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Molybdänmetall-Pulver im abgeschmolzenen Rohr bei 110°C erhält man, wie bereits dargelegt, eine kristallisierte blaue Substanz $\text{MoO}_{2,60} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ¹³⁰⁾, deren stöchiometrische Zusammensetzung durch Analyse und thermischen Abbau belegt ist.

Neben den kristallisierten blauen Molybdänhydroxyden kann man durch Fällung aus Lösung röntgenamorphe Verbindungen gewinnen¹³⁴⁾, z. B. blaues $\text{MoO}_{2,75} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ oder blaues $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Durch kathodische Reduktion einer schwefelsauren Paramolybdat-Lösung scheidet sich $\text{H}[\text{Mo}_3\text{O}_9]$ (OG = 5,66)¹³⁵⁾ ab, dessen Formel durch Molekulargewichtsbestimmung gesichert ist. Zum Unterschied von den kristallisierten lösen sich die amorphen Verbindungen mehr oder weniger gut in Wasser bzw. gehen kolloidal in Lösung und sind nicht beständig gegenüber wässrigen Alkalien und Ammoniak. Trotz der kontinuierlichen Abgabe beim Abbau muß auch in den amorphen Molybdänblau-Verbindungen das Wasser als konstitutiv gebunden angenommen werden, da auch bei vorsichtigem Wasserentzug Zersetzung beobachtet wird. Es ist schon öfter darauf hingewiesen worden, daß bei einer kontinuierlich verlaufenden Abbaukurve doch definierte Verbindungen vorliegen können¹³⁶⁾.

Die Frage: Was ist Molybdänblau? läßt sich an Hand der jetzt in Tabelle 5 vorliegenden experimentellen Befunde beantworten.

Im Molybdänblau liegt weder eine einzige Verbindung noch ein einheitlicher Reduktionsgrad vor¹³⁷⁾. In der Lite-

Oxidationsgrad	Kristallisierte Verb.	Röntgenamorphe Verb.
5,76	$\text{MoO}_{2,76} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{MoO}_{2,68} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
5,66	—	$\text{H}[\text{Mo}_3\text{O}_9]$
5,50	$\text{MoO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$	$\text{MoO}_{2,75} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
5,20	$\text{MoO}_{2,50} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	—
5,0	$\text{MoO}_{2,0}(\text{OH})_{1,0}$	—

Tabelle 5. Molybdänblau-Arten

^{133a)} Anm. b. d. Korr.: Vgl. L. Kihlborg, G. Hägerström u. A. Rönquist, Acta chem. scand. 15, 1187 [1961].

¹³⁴⁾ Lit. bei O. Glemser u. G. Lutz, Z. anorg. allg. Chem. 264, 17 [1951].

¹³⁵⁾ W. D. Treadwell u. Y. Schäppi, Helv. chim. Acta 29, 771 [1946].

¹³⁶⁾ O. Glemser, Fortschr. chem. Forsch. 2, 273 [1951].

¹³⁷⁾ Hier handelt es sich um einfaches Molybdänblau, im Gegensatz zu komplexen Molybdänblau-Verbindungen wie Phosphormolybdänblau (E. Bamann, K. Schriever, A. Freytag u. R. Toussaint, Liebigs Ann. Chem. 605, 65 [1957]) oder Schwefelmolybdänblau. Für letzteres fanden K. Schriever u. R. Toussaint (Chem. Ber. 91, 2639 [1958]) die Summenformel $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{MoO}_3 \cdot 3\text{MoO}_2(\text{OH})$ (OG = 5,67).

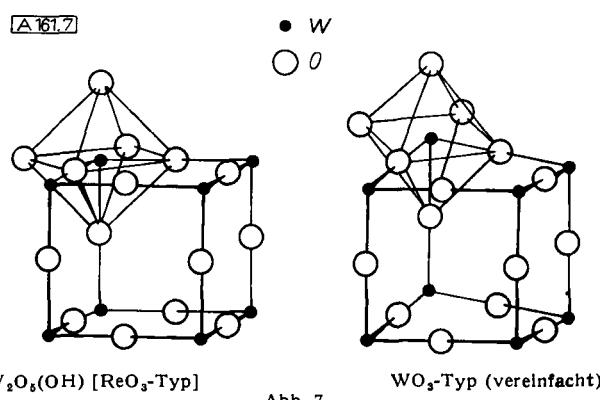
ratur wird für Molybdänblau häufig die Formel eines Oxyds angegeben, obwohl bei der Reaktion, bei der Molybdänblau entsteht, niedere Molybdänoxyde nicht auftreten¹³⁸⁾.

Weiterhin wird fast allgemein die Ansicht geäußert, Molybdänblau enthalte Molybdän mit dem Oxydationsgrad 5 und 6. Dagegen spricht die Existenz des $\text{MoO}_{2,0}(\text{OH})_{1,0}$ mit dem Oxydationsgrad 5, dessen tiefblaue Farbe auf verschiedene Oxydationsgrade, z. B. 4 und 6¹³⁹⁾, hinweist. Aus diesem Grunde und weil beim Abbau der kristallisierten Blauverbindungen immer MoO_2 und MoO_3 auftreten, ist im Molybdänblau wahrscheinlich 4- und 6-wertiges Molybdän enthalten.

2. Wolframhydroxyde^{140), 141)} — Wolframblau^{140), 141)}

Atomarer Wasserstoff^{127), 142)} oder Zink und Salzsäure geben mit WO_3 das violette bis braune, sehr lufempfindliche Endprodukt $\text{WO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$ ($\text{W}_2\text{O}_5\text{OH}$, OG = 5,5), das durch Oxydation mit verdünnter Kaliumbichromat-Lösung zuerst in blaues $\text{WO}_{2,67}(\text{OH})_{0,33}$ ($\text{W}_3\text{O}_8(\text{OH})$, OG = 5,67), dann in blaues $\text{WO}_{2,9}(\text{OH})_{0,1}$ ($\text{W}_{10}\text{O}_{29}(\text{OH})$, OG = 5,9), schließlich in das Ausgangsmaterial WO_3 übergeht. $\text{WO}_{2,67}(\text{OH})_{0,33}$ wie $\text{WO}_{2,9}(\text{OH})_{0,1}$ können sowohl mit atomarem Wasserstoff als auch mit LiAlH_4 direkt aus WO_3 gewonnen werden. Auch bei diesen kristallisierten Wolframhydroxyden handelt es sich um „genotypische Hydroxyde“, die sich vom WO_3 ableiten; ihre Struktur ist geklärt.

In Abbildung 7 sieht man das Gitter des im kubischen ReO_3 -Typ kristallisierenden $\text{WO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}[\text{W}_2\text{O}_5\text{OH}]$



neben dem Gitter des rhombisch kristallisierenden WO_3 . Beide sind einander ähnlich. Der WO_3 -Typ ist durch Verzerrung aus dem ReO_3 -Typ hervorgegangen. Damit ist für die genotypischen Hydroxyde, die sich vom WO_3 ableiten, der strukturelle Zusammenhang zwischen Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukt sichergestellt: die Bildung der Hydroxyde aus WO_3 ist eine topochemische Reaktion.

Strukturell eng verwandt mit ReO_3 und daher auch mit $\text{WO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$ sind die Natriumwolframbronzen Na_xWO_3 , die von $x = 0,32$ bis 1,0 im kubischen Perowskit-Typ kristallisieren¹⁴³⁾. Dieser leitet sich vom ReO_3 -Typ durch Einlagerung von Natrium-Atomen in die Position $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ab, siehe Abbildung 8. Infolge dieser strukturellen Beziehung könnte man rein formal die Wolframhydroxyde $\text{WO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$ oder $[\text{W}_2\text{O}_5(\text{OH})]$, $\text{WO}_{2,67}(\text{OH})_{0,33}$ oder

¹³⁸⁾ Im System Molybdän-Sauerstoff gibt es die Oxyde MoO_3 , $\text{MoO}_{2,6}$, Mo_8O_{23} , Mo_4O_{11} und MoO_2 (O. Glemser u. G. Lutz, Z. anorg. allg. Chem. 263, 2 [1950]). Weitere Molybdänoxyde $\text{MoO}_{2,50}$, $\text{MoO}_{2,43}$, $\text{MoO}_{2,40}$ und $\text{MoO}_{2,75}$ sind noch nachgewiesen worden (L. Kihlborg, Acta chem. scand. 13, 954 [1959]).

¹³⁹⁾ Entspräche aber die Verbindung nicht genau dem OG = 5,0, sondern z. B. 5,01, dann wäre natürlich fünf- u. sechswertiges Molybdän möglich.

¹⁴⁰⁾ O. Glemser u. Ch. Naumann, Z. anorg. allg. Chem. 265, 288 [1951]; O. Glemser u. H. Sauer, ebenda 252, 144 [1943].

¹⁴¹⁾ O. Glemser u. H. Sauer, ebenda 252, 160 [1943].

¹⁴²⁾ F. Ebert u. H. Flasch, ebenda 226, 65 [1936].

¹⁴³⁾ Vgl. hierzu M. Atoji u. R. E. Rundle, J. chem. Physics 32, 627 [1960] (Neutronenbeugung an Natriumwolframbronzen).

$W_3O_8(OH)$ und $WO_{2,9}(OH)_{0,1}$ oder $W_{10}O_{29}(OH)$ als Wasserstoff-Analoga der Natriumwolframbronzen betrachten und sie entsprechend als $H_{0,5}WO_3$, $H_{0,33}WO_3$ und $H_{0,1}WO_3$, allgemein H_xWO_3 , formulieren. Warum beim Eintritt von

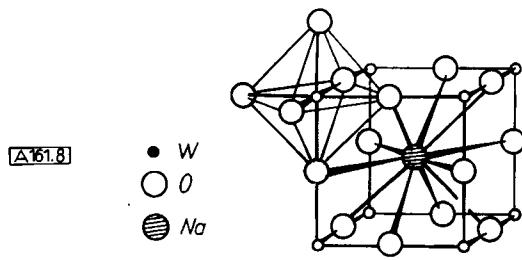


Abb. 8. Perowskit-Typ

Na in das WO_3 -Gitter der Perowskit-Typ, beim Eintritt von Wasserstoff dagegen der ReO_3 -Typ erscheint, ist durch die verschiedenen geometrischen Verhältnisse bedingt¹⁴⁴⁾. Der Perowskit-Typ ABO_3 ist dann zu erwarten, wenn die Beziehung $r_A + r_B = t \cdot \sqrt{2}^1(r_B + r_O)$ erfüllt ist. r_A , r_B und r_O sind die entsprechenden Ionenradien, t ist ein Toleranzfaktor, der zwischen 0,8 und 1,0 liegt. Daraus läßt sich ableiten, daß $NaWO_3$ der Gleichung genügt, HWO_3 aber nicht, weil die Protonen zu klein sind. Wie die Natriumwolframbronzen mit abnehmendem Na-Gehalt, so zeigen auch die sog. Wasserstoff-Analoga mit abnehmendem H-Gehalt eine Erniedrigung der Symmetrie des Gitters über tetragonal nach rhombisch. Und weiterhin ist bei beiden Verbindungsgruppen die Zusammensetzung der einzelnen Phasen bei unveränderter Struktur variabel: es sind nicht-stöchiometrische Verbindungen¹⁴⁵⁾.

Vermutlich sind delokalisierte Elektronen für die tiefe Farbe der niederen Wolframhydroxyde und Natriumwolframbronzen verantwortlich. Man kann sich daher vereinfacht vorstellen, daß die Erhöhung der Symmetrie beim Eintritt von Wasserstoff in das WO_3 -Gitter durch Protonen¹⁴⁶⁾ bewirkt wird, die kontrapolarisierend auf die negativen Sauerstoff-Ionen wirken.

Wolframblau ist, wie die experimentellen Ergebnisse zeigen, weder durch eine einzige Verbindung noch durch einen einheitlichen Reduktionsgrad zu beschreiben: es gibt verschiedene Wolframblauhydroxyde, Oxyde werden bei der üblichen Wolframblaureaktion nicht gebildet¹⁴⁷⁾ (vgl. Tabelle 6).

Bei der thermischen Zersetzung gibt $WO_{2,5}(OH)_{0,5}$ neben H_2O noch H_2 ab¹⁴⁸⁾. Arbeitet man dabei in CO_2 -Atmosphäre, dann erhält man neben CO brennbare Kohlenwasserstoffe. An Reaktionsfähigkeit steht der genannten eine wei-

Oxydationsgrad	Verbindungen aus WO_3	aus $WO_3 \cdot H_2O$
5,90	$WO_{2,90}(OH)_{0,1}$	—
5,67	$WO_{2,67}(OH)_{0,33}$	—
5,64	—	$WO_{2,62} \cdot xH_2O$
5,50	$WO_{2,5}(OH)_{0,5}$	—

Tabelle 6. Kristallisierte Wolframblau-Arten

¹⁴⁴⁾ V. M. Goldschmidt, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1286 [1927].

¹⁴⁵⁾ Wahrscheinlich entstehen die beschriebenen niederen Wolframhydroxyde auch beim Erhitzen eines Wolfram-Drahtes auf 1480–1950 °C mit Wasserdampf (Druck 63–200·10⁻⁵ Torr), vgl. P. Hamamura, Bull. chem. Soc. Japan 32, 1180 [1959].

¹⁴⁶⁾ Strengegenommen handelt es sich nur um entsprechende Restladungen.

¹⁴⁷⁾ O. Glemser u. H. Sauer, Z. anorg. Chem. 252, 144 [1943], beschreiben die im System W–O existenten Oxyde.

¹⁴⁸⁾ F. Ebert u. H. Flasch, Z. anorg. allg. Chem. 217, 95 [1934], 226, 65 [1936], übersahen, daß $WO_{2,5}(OH)_{0,5}$ ($W_4O_{10}(OH)_2$ formuliert) beim thermischen Abbau H_2O und H_2 abgibt. Bereits früher¹⁴¹⁾ wurde festgestellt, daß das von diesen Forschern beschriebene $W_{12}O_{32}(OH)_2$ dem Oxyd $W_{10}O_{29}$ entspricht. Das zwischen $W_{12}O_{32}(OH)_2$, $W_4O_{10}(OH)_2$ und WO_3 aufgestellte Reaktionsschema kann daher nicht richtig sein.

tere Blauverbindung $WO_{2,82} \cdot xH_2O$, die mit Zink und Salzsäure aus $WO_3 \cdot H_2O$ entsteht, nicht nach Wasser wie Kalilauge werden unter Wasserstoff-Entwicklung zersetzt. Bei der Oxydation geht die Verbindung wieder in das Ausgangsmaterial $WO_3 \cdot H_2O$ zurück.

3. Vanadinhydroxyde¹⁴⁹⁾

Vanadinpentoxyd wird mit Zink in heißer konzentrierter Ammoniumchlorid-Lösung über ein grünes Zwischenprodukt in das schwarze, kristallisierte, luftbeständige Hydroxyd $VO_{1,67}(OH)_{1,33}$ ($V_3O_5(OH)_4$, OG = 4,67) verwandelt. Dieses Produkt geht mit Zink und sehr verdünnter Salzsäure in das kristallisierte rosafarbene Hydroxyd $VO_{1,0}(OH)_{2,0}$ (OG = 4,0) über. Das reinste Hydroxyd scheidet sich beim Erhitzen aus blauen Lösungen ab, die beim Einleiten von SO_2 in wäßrige V_2O_5 -Suspensionen entstehen. Man erhält es aber auch durch Fällung von Vanadylsalzlösungen mit Ammoniak bei $p_H = 4$ bis 5 und durch Synthese aus einem stöchiometrischen Gemisch von V_2O_5 und Vanadin-Pulver in Gegenwart von Wasser im abgeschmolzenen Rohr bei 110 °C. Die stöchiometrische Zusammensetzung des schwarzen und rosafarbenen Hydroxyds ist durch thermischen Abbau sichergestellt, die Bindung des Wassers in Form von OH-Gruppen durch das Infrarotspektrum bewiesen¹⁵⁰⁾. Bei Variation des Verhältnisses von Vanadin-Pulver und V_2O_5 bilden sich in Gegenwart von Wasser weitere Hydroxyde, die aber noch nicht rein dargestellt werden konnten^{150), 151)}.

Kürzlich wurden in den Uran-Vanadin-Erzfeldern des Colorado-Plateaus verschiedene wasserhaltige niedere Oxyde des Vanadins entdeckt, die auf Grund der Strukturuntersuchungen als Hydroxyde formuliert werden: schwarzer Montroseit¹⁵²⁾ $VO(OH)$ (OG = 3,0); schwarzer Häggit¹⁵³⁾ $V_2O_2(OH)_3$ (OG = 3,5); schwarzer Doloresit¹⁵³⁾ $V_3O_4(OH)_4$ (OG = 4,0) und brauner Duttonit^{153, 154)} $VO(OH)_2$ (OG = 4,0). Doloresit und Duttonit sind nicht identisch mit dem

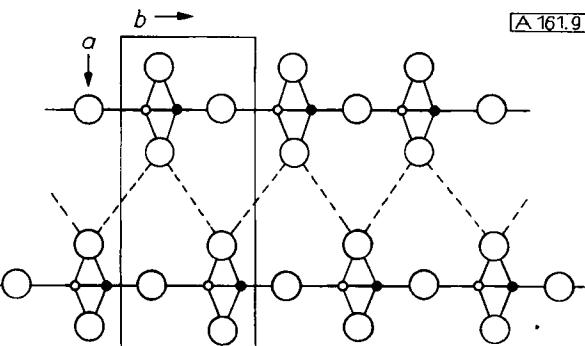


Abb. 9. Ausschnitt aus der Struktur des Duttonits nach Evans jr. und Mrose¹⁵³⁾

Die kleinen Kreise versinnbildlichen die Schwerpunktslagen der V-Atome, die großen Kreise die der O-Atome bzw. OH-Gruppen. Die gestrichelten Linien sind Symbole für Wasserstoff-Brücken.

¹⁴⁹⁾ O. Glemser u. E. Schwarzmann, Z. anorg. allg. Chem. 278, 249 [1955].

¹⁵⁰⁾ E. Schwarzmann u. O. Glemser, unveröffentlicht.

¹⁵¹⁾ Durch kathodische Reduktion einer Natriumvanadat-Lösung an Quecksilber scheidet sich bei Ausschluß von Sauerstoff $V(OH)_2$ aus, das nie frei von Quecksilber isoliert werden konnte. Beim Stehen an der Luft bildet sich braunviolettes $VO(OH)_2$. Die Formeln der beiden Hydroxyde sind aber nicht hinreichend gesichert, da kein Abbau vorgenommen wurde. Auch fehlt die Kennzeichnung durch Röntgenaufnahmen (N. Konopik u. A. Neckel, Mh. Chem. 88, 919 [1957]).

¹⁵²⁾ H. T. Evans jr. u. St. Block, Amer. Mineralogist 38, 1242 [1953]; H. T. Evans jr. u. M. E. Mrose, ebenda 40, 861 [1955]. Struktur von Häggit und Doloresit bei H. T. Evans jr. u. M. E. Mrose, ebenda 45, 1144 [1960].

¹⁵³⁾ H. T. Evans jr. u. M. E. Mrose, Acta crystallogr. [Copenhagen] 11, 56 [1958].

¹⁵⁴⁾ M. E. Thompson, C. H. Roach u. R. Meyrowitz, Science [Washington] 123, 990 [1956].

rosafarbenen synthetischen $\text{VO}(\text{OH})_2$. Montroseit ist isotyp mit Diaspor ($\alpha\text{-AlOOH}$) und Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$); er enthält zickzackförmige VO_6 -Oktaederketten mit Wasserstoffbrücken. Häggit, Doloresit und Duttonit bilden Schichten-Gitter mit VO_6 -Oktaedern, wobei die Schichten durch Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind. Abbildung 9 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur des Duttonits¹⁵⁵⁾.

4. Uranhydroxyde¹⁵⁶⁾

Aus $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bildet sich mit Zink in Ammoniumchlorid-Lösung schwarzes $\text{UO}_{2,4-2,6} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0,2-0,3$), ein kubisch flächenzentriert kristallisierendes Produkt, das vermutlich ein Hydroxyd ist, da aus ihm mit Zink und Salzsäure gelbes, sehr luftempfindliches $\text{UO}(\text{OH})_2$ entsteht. Auch diese Verbindung kristallisiert kubisch flächenzentriert.

V. Bau fester Aquoxyde

1. Art der Bindung des Wassers

a) Untersuchungsmethodik

Beim Aufbau fester Aquoxyde sind folgende Grenzfälle für gebundenes Wasser zu unterscheiden:

A. Die Verbindung kristallisiert in einem Ionengitter, das aus X^+ - und OH^- -Ionen aufgebaut ist, z.B. NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

B. Im Gitter der Verbindung befinden sich diskrete Atomgruppen $\text{XO}_m(\text{OH})_n$ mit überwiegend kovalenter Bindung zwischen dem Zentralatom X der Gruppe und seinen Liganden aus Sauerstoff- bzw. OH-Gruppen, z.B. H_2SO_4 fest, H_3PO_4 fest, H_5JO_6 fest.

Neben diesen beiden Grenzfällen A und B ist ein weiterer Grenzfall C möglich, bei dem weder die Bildung eines Gitters aus X^+ - und OH^- -Ionen noch aus diskreten Atomgruppen $\text{XO}_m(\text{OH})_n$ nebst den möglichen Übergängen begünstigt ist. Es tritt dann ein Oxydgitter auf, in dem bestimmte Positionen von diskreten H_2O -Molekülen eingenommen werden: man erhält Oxyhydrate, z.B. $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Wassermoleküle sind an die umliegenden Atome nur schwach gebunden (durch van der Waalssche Kräfte oder Wasserstoff-Brückenbindung).

Schließlich können im Grenzfall D H_3O^+ -Ionen im Gitter auftreten und damit die Bildung von Hydronium-Verbindungen, z.B. $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{NO}_3]^-$ oder $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{ClO}_4]^-$, bzw. von Hydroniumhydroxyden, z.B. $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{SeO}_3(\text{OH})]^-$, veranlassen.

Es gibt also verschiedene Gruppen von Aquoxyden mit gebundenem Wasser: Hydroxyde (Grenzfall A und B), Oxyhydrate (Grenzfall C) und Hydronium-Verbindungen (Grenzfall D). Auf welche Weise lassen sich diese Verbindungen kennzeichnen, bzw. wie weist man in ihnen OH-Gruppen, H_2O als Kristallwasser und H_3O^+ -Ionen nach? Zur Lösung dieser Probleme dürfen nur solche Methoden benutzt werden, die das Präparat während der Untersuchung unverändert lassen. Chemische Reaktionen sind deshalb nicht geeignet, sie haben auch schon oft zu Fehlschlüssen geführt¹⁵⁷⁾.

¹⁵⁵⁾ Im Duttonit weicht die Lage der V-Atome stark von der idealen Lage im Zentrum der O-Oktaeder ab. Dadurch entsteht ein sehr kurzer V-O-Abstand von 1,65 Å, der offensichtlich der Vanadyl-Gruppe VO^{2+} entspricht. Diese ist hier präformiert.

¹⁵⁶⁾ O. Glemser u. E. Schwarzmüller, unveröffentlicht.

¹⁵⁷⁾ Vgl. den Nachweis von OH-Gruppen in Aquoxyden mit Silbernitrat-Lösung bei A. Krause, Z. anorg. allg. Chem. 306, 223 [1960] und dazu die kritische Entgegnung von O. Glemser, ebenda 306, 228 [1960]. Im nachstehenden Abschnitt „Kiesel-säuren, Kieselgel“ sind einige chemische Verfahren zusammengestellt.

Eine Entscheidung über das Vorliegen von Hydroxyden, Oxyhydraten oder Hydronium-Verbindungen ist mit Sicherheit dann zu treffen, wenn die Struktur der Verbindung einschließlich der Wasserstoff-Lagen bekannt ist. Während durch Neutronenbeugung die Wasserstoff-Lagen genau festzulegen sind, erhält man mit Röntgenstrahlen für diese nur Anhaltspunkte aus den Sauerstoff-Lagen, was aber in vielen Fällen ausreichend ist. Besonders nachteilig ist bei beiden Methoden, daß für eine Strukturmöglichkeit normalerweise viel Zeit benötigt wird und daß, von Ausnahmen abgesehen, pulverförmige Substanzen nicht verwendet werden können.

Eine wesentlich schnellere Information über OH-Gruppen, Kristallwasser oder H_3O^+ -Ionen in Aquoxyden ist durch Messung des Infrarotspektrums oder der kernmagnetischen Resonanz möglich, und zwar auch an Pulvern und ohne genaue Kenntnis der Struktur.

α) Infrarotspektren¹⁵⁸⁾

Im IR-Spektrum von Aquoxyden können verschiedene Absorptionsbanden auftreten. Wir müssen uns daher mit der Frage befassen, wie diese Banden zu deuten sind und was man daraus über den Aufbau einer Verbindung entnehmen kann: ob sie OH-Gruppen, Kristallwasser oder H_2O -Gruppen, oder diese nebeneinander oder vielleicht dazu noch bewegliches Wasser (Adsorptions- bzw. Kapillarwasser) enthält.

OH-Gruppen

Eine freie OH-Gruppe gäbe als zweiatomiger Oszillator eine einzige Grundfrequenz, nämlich die Valenzfrequenz ν_{OH} . Befindet sich aber die OH-Gruppe im Gitter eines Hydroxyds, so sind nicht nur die Schwingungen der OH-Gruppe, die sogenannten „inneren Schwingungen“, sondern auch Gitterschwingungen, Bewegungen der X^+ - und OH^- -Ionen (X-Atome und OH-Gruppen) zueinander, zu erwarten. Es treten dynamische Wechselwirkungen der OH-Gruppe mit dem Gitter auf, die eine Kopplung der Valenzschwingung ν_{OH} mit den Schwingungen des Gitters verursachen, so daß Kombinationsbanden im Spektrum erscheinen. Die Kopplung kann sowohl über Wasserstoff-Brücken der Art $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, wie auch durch die Bindung des Hydroxyl-Sauerstoffs an die X-Atome, durch Kräfte zwischen nicht nächsten Nachbarn und sog. Mehrkörperkräfte erfolgen. Andererseits wirkt sich die Umgebung der OH-Gruppe in einer Intensitäts- und gegebenenfalls Lageänderung von ν_{OH} aus, wie weiter unten dargelegt wird.

Bei den Hydroxyden sind die IR-Spektren der Alkalien und Erdalkalihydroxyde am besten untersucht. Bei größerer Auflösung erscheint bei diesen Verbindungen eine Reihe von Banden, die auf Grund einer sorgfältigen Analyse den möglichen Kombinationen von ν_{OH} mit Gitterschwingungen zugeordnet werden. Man betrachtet die Symmetrieverhältnisse der Elementarzelle und vergleicht die daraus abzuleitenden Eigenschwingungen des Gitters mit den beobachteten Lagen der Infrarot- und Raman-Banden. So war es bei LiOH möglich, die beobachteten Banden zuzuordnen. Da keine merkliche Wasserstoff-Brückenbindung und kaum kovalente Bindung zwischen Li und O vorliegen kann, wird die Kopplung von ν_{OH} an das übrige Gitter durch elektrostatische Kräfte (Polarisationswechselwirkungen) einge-

¹⁵⁸⁾ In einigen Fällen wurden zur Lösung der hier vorliegenden Probleme auch Raman-Spektren herangezogen; sie sind in dieser Abhandlung nicht berücksichtigt. Gelegentlich sind Raman-Spektren in Ergänzung zu den IR-Spektren gemessen worden, um über die Symmetrieverhältnisse im Gitter von Hydroxyden Aussagen zu erhalten (B. A. Phillips u. W. R. Busing, J. physic. Chem. 61, 502 [1957]; D. Krishnamurti, Proc. Indian Acad. Sci. 50A, 223 [1959]).

schlossen) bewirkt¹⁵⁹). Neben der Kombination mit Gitterschwingungen wird auch die weniger einleuchtende Möglichkeit diskutiert¹⁶⁰), daß die zahlreichen im IR-Spektrum von LiOH festgestellten Banden Kombinationen von ν_{OH} mit einer gehinderten Rotation der OH-Gruppe sind.

Ähnliche Verhältnisse wie bei LiOH liegen bei NaOH¹⁶¹, Mg(OH)₂¹⁶² und Ca(OH)₂¹⁶³) vor. Auch bei diesen Hydroxyden ist die Wasserstoff-Brückenbindung zu vernachlässigen. Dagegen findet man in KOH Wasserstoff-Brücken¹⁶⁴), die eine dynamische Kopplung zwischen den OH-Gruppen ergeben.

Sind Wasserstoff-Brücken zwischen den OH-Gruppen vorhanden und/oder treten kovalente Bindungen zwischen X und O in der Gruppe XOH auf, dann werden besonders starke Kopplungen in bestimmten Schwingungsrichtungen wirksam, so daß die Anordnungen der Abb. 10 gesondert betrachtet werden können.

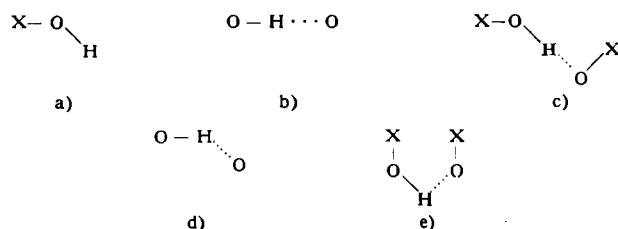


Abb. 10. Mögliche Anordnungen der OH-Gruppe in Wasserstoffbrücken und/oder bei kovalenter Bindung zwischen X und O in der Gruppe XOH

Neben der OH-Valenzschwingung, die bei starker Kopplung der OH-Gruppe nur noch ungefähr längs der O-H-Bindungsrichtung erfolgt, werden in den oben betrachteten Fällen Deformationsschwingungen des Wasserstoffs sichtbar¹⁶⁵), bei denen die Schwingungsrichtung des H-Atoms sowohl senkrecht zur Bindungsrichtung in der X-OH-Ebene (δ_{OH})¹⁶⁶), als auch in einer Ebene senkrecht zu dieser (γ_{OH})¹⁶⁷ verläuft. Im Fall a) ist δ_{OH} nur bei stark kovalenter X-O-Bindung beobachtbar, was jedoch in Hydroxyden ohne H-Brückenbindung selten vorkommen wird. γ_{OH} ist dann noch bedeutend langwelliger und hat für unsere Betrachtung keine Bedeutung. Die Kopplung der OH-Gruppe an das übrige Gitter wirkt sich also auf die Valenz- und Deformationsschwingung aus. Aus dem Studium dieser beiden Schwingungsformen lassen sich daher, wie wir sehen werden, oft weitreichende Schlüsse auf Struktur und Bindungsart der betrachteten Stoffe ziehen¹⁶⁸.

Für durch Wasserstoffbrücken praktisch ungestörte OH-Gruppen liegt die Absorptionsbande von ν_{OH} oberhalb etwa 3600 cm⁻¹. In vielen Gittern, auch in flüssigem Wasser und Eis, bilden sich Wasserstoff-Brücken der Art O_I—H···O_{II}—H aus, wodurch der O_I···O_{II}-Abstand verkürzt wird¹⁶⁹): Unter dem Einfluß von O_{II} erfährt das Wasserstoff-Atom eine zusätzliche Kraft, die es von O_I etwas abzieht. Dadurch gewinnt das H-Atom eine flachere Potenz-

¹⁵⁹⁾ K. A. Wickersheim, J. chem. Physics 31, 863 [1959].

¹⁶⁰⁾ R. M. Hexter, J. opt. Soc. America 48, 770 [1958]; J. chem. Physics 34, 941 [1961].

¹⁶¹⁾ W. R. Busing, J. chem. Physics 23, 933 [1955]; R. A. Buchanan, ebenda 31, 870 [1959].

¹⁶²⁾ R. M. Hexter, J. opt. Soc. America 48, 770 [1958]; R. T. Mara u. G. B. B. M. Sutherland, ebenda 43, 1100 [1953].

¹⁶³⁾ W. R. Busing u. H. W. Morgan, J. chem. Physics 28, 998 [1958].

¹⁶⁴⁾ J. A. Ibers, J. Kumamoto u. R. G. Snyder, ebenda 33, 1164, 1171 [1960]; R. A. Buchanan, ebenda 31, 870 [1959].

¹⁶⁵⁾ Auch Knickschwingungen genannt.

¹⁶⁶⁾ Bei Hydroxyden erstmalig nachgewiesen von E. Hartert u. O. Glemser, Naturwissenschaften 40, 552 [1953].

¹⁶⁷⁾ Im Falle einer linearen Wasserstoff-Brückenbindung mit nicht-kovalenter Bindung des Sauerstoffs der XOH-Gruppe an das X-Atom tritt durch Entartung nur eine Deformationsschwingung auf. γ_{OH} in B(OH)₃ zugeordnet von D. E. Bethell u. N. Sheppard, Trans. Faraday Soc. 51, 9 [1955]; vgl. auch Chr. Cabannes-Ott, C. r. hebdo. Séances Acad. Sci. 242, 2825 [1956].

¹⁶⁸⁾ V. A. Kolesova u. Ia. I. Ryskin, Optics and Spectroscopy 7, 165 [1960] und Chr. Cabannes-Ott, Ann. Chimie XII 5, 905 [1960] schließen aus dem Auftreten von δ_{OH} auf die Kovalenz der Bindung X—O der Gruppe X—OH. Dies braucht nicht zuzutreffen, da δ_{OH} auch von der Wasserstoff-Brückenbindung abhängt.

¹⁶⁹⁾ Im Eis sind die O—H···O—H-Brücken gewinkelt (R. Chidambaram, Acta crystallogr. [Copenhagen] 14, 467 [1961]).

tialmulde für die Valenzschwingung, d. h. die O—H-Valenzbande ist nach längeren Wellen hin verschoben. Je stärker die Wasserstoff-Brückenbindung ist, um so kürzer wird der O···O-Abstand und um so langwelliger muß die OH-Valenzbande liegen. Auch die Form der OH-Valenzbande, bei der ungestörten OH-Gruppe schmal, wird (bei nicht zu hoher Auflösung) mit abnehmendem O···O-Abstand im allgemeinen breiter¹⁷⁰). Die Deformationsfrequenz wird ebenfalls von der Stärke der Wasserstoff-Brückenbindung beeinflußt. Je stärker diese ist, um so starrer wird die OH-Bindung gerichtet, d. h. um so höher frequent wird die Deformationsschwingung werden. Im Gegensatz zur Valenzbande wird die Deformationsbande daher bei starker Wasserstoff-Brückenbindung nach kürzeren Wellen verschoben, bei vielen Hydroxyden mit Wasserstoff-Brücken wurde sie im Bereich von 1200 bis 700 cm⁻¹ beobachtet^{166, 171}.

Bei zahlreichen Hydroxyden wurde nun eine enge Beziehung zwischen der Lage der ν_{OH} -Bande und dem O···O-Abstand der Wasserstoff-Brücke nachgewiesen¹⁷²). Unabhängig davon wurden zur gleichen Zeit^{173, 174} und später¹⁷⁵) ähnliche Zusammenhänge veröffentlicht, denen Meßwerte sehr verschiedener Verbindungen mit Wasserstoff-Brücken zugrunde liegen. Es zeigte sich aber, daß die Ergebnisse teilweise stark voneinander abweichen¹⁷⁶). Um eine Klärung der hier obwaltenden Verhältnisse herbeizuführen, wurden neuere IR-Absorptionsmessungen von Hydroxyden herangezogen und in vielen Fällen die alten Werte durch neue, genauere ersetzt¹⁷⁸). Für die O···O-Abstände der Wasserstoff-Brücke einzelner Verbindungen konnten weiterhin genaue Daten von inzwischen erschienenen Arbeiten mitverwendet werden.

Für Hydroxyde mit Wasserstoff-Brückenbindung ergab sich der in Abbildung 11 gegebene Zusammenhang zwischen der Lage der ν_{OH} -Bande und dem O···O-Abstand der Wasserstoff-Brücke.

Im Falle b) der Abb. 10 ist klar, daß ν_{OH} eine stetige Funktion des O···O-Abstandes sein muß. Die zusätzliche Kraft, die das H-Atom in der Brücke erfährt, hängt ja stetig vom H···O, also auch vom O···O-Abstand ab und das gleiche gilt für die Frequenz der Valenzschwingung. Die Kurve der Abbildung 11 zeigt aber, daß auch in Hydroxyden, in denen man durch die verschiedenen starken kovalenten Bindungen zu den Metallatomen unterschiedliche negative Ladungen auf den Sauerstoff-Atomen erwarten sollte, diese Gesetzmäßigkeit erhalten bleibt¹⁷⁷.

¹⁷⁰⁾ Die Breite der ν_{OH} -Bande einer H-Brücke bei geringer Auflösung hat zwei hauptsächliche Ursachen: Einmal nimmt die Intensität der Bande zu, weil in der Brücke kleine Längsverschiebungen des Protons stärkere Dipolmomentänderungen hervorrufen als in der freien OH-Gruppe. Viel größeren Einfluß hat jedoch die Zunahme der Anharmonizität des OH-Oszillators beim Übergang zur H-Brückenbindung. Dem entspricht eine Verstärkung der Fermi-Resonanz, welche die Kombinationen der Valenzschwingung mit einer großen Zahl anderer Gitterschwingungen neben ν_{OH} hervortreten läßt. Siehe die entsprechenden Arbeiten in D. Hadzi: Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London-New York-Paris 1959; R. S. McDowell, J. chem. Physics 34, 1065 (1961); H. L. Frisch u. G. L. Vidale, ebenda 25, 892 [1956]; S. Bratoz u. D. Hadzi, ebenda 27, 991 [1957].

¹⁷¹⁾ E. Hartert u. O. Glemser, Z. Elektrochem. 60, 746 [1956].

¹⁷²⁾ E. Hartert u. O. Glemser, Naturwissenschaften 40, 199 [1953]; O. Glemser u. E. Hartert, Z. anorg. allg. Chem. 283, 111 [1956].

¹⁷³⁾ R. E. Rundle u. M. Parasol, J. chem. Physics 20, 1487 [1952]. Die Ergebnisse wurden später erweitert und verbessert von K. Nakamoto, M. Margoshes u. R. E. Rundle, J. Amer. chem. Soc. 77, 6480 [1955]. Die Verf. beobachteten für den O···O-Abstand in einer Wasserstoff-Brücke unterhalb 2,7 Å einen linearen Zusammenhang zwischen ν_{OH} und diesem Abstand.

¹⁷⁴⁾ R. C. Lord u. R. E. Merrifield, J. chem. Physics 21, 166 [1953].

¹⁷⁵⁾ G. C. Pimentel u. C. N. Sederholm, ebenda 24, 639 [1956].

¹⁷⁶⁾ E. Schwarzsman, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

¹⁷⁷⁾ Im Gegensatz zu den untersuchten festen Hydroxyden ist bei sehr verdünnten, in indifferenten Solventien gelösten Verb. d. Art $(C_6H_5)_3XOH$ (X = Element der IV. Hauptgruppe des Periodens-Systems) die OH-Valenzschwingung um so niedriger frequent, je höher die Elektronegativität von X ist (R. West u. R. H. Baney, J. phys. Chem. 64, 822 [1960]). Hierbei zeigt sich der erwartete Zusammenhang: Hohe Ladung auf dem Acceptor-Atom führt über starke H···O-Wechselwirkung zu kurzem Abstand und großer Frequenzverschiebung. In den kristallinen Hydroxyden ist einmal der Brückenabstand nicht allein durch die H···O- und O···O-Wechselwirkung bestimmt, sondern auch durch die übrigen Gitterkräfte. Zum anderen kompensiert sich teilweise das Feld der Ladungen auf den OH-Gruppen und den Metallatomen, das im Innern des Gitters auf ein H-Atom wirkt, und die positive Ladung des H-Atoms, von der die Stärke der H···O-Wechselwirkung entscheidend abhängt, geht mit steigender negativer Ladung auf den OH-Gruppen etwas zurück. Dadurch können die Ladungen auf O und Metall in kristallinen Hydroxyden nicht entscheidend über die H···O-Wechselwirkung bzw. die Frequenz ν_{OH} zum Ausdruck kommen.

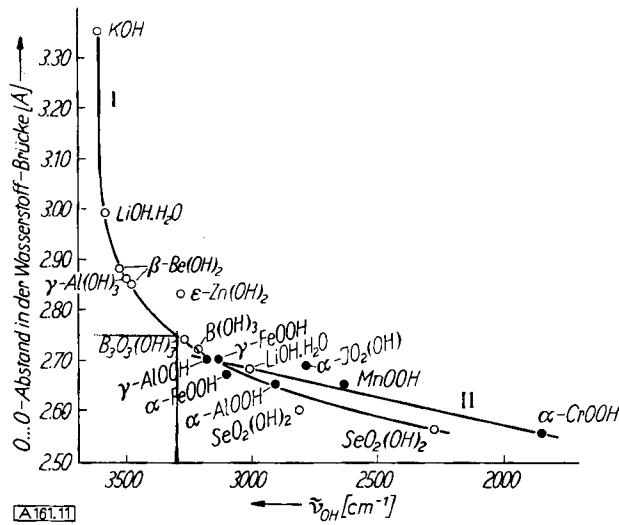


Abb. 11. Zusammenhang zwischen Wellenzahl der OH-Valenzschwingung und O...O-Abstand in der Wasserstoffbrücke^{177a}

Wie stellt man sich die Wasserstoffbrückenbindung vor? Nach Hofacker¹⁷⁸) stammt der Hauptteil der Brückenbindungsenergie von der Wechselwirkung der O_I-H-Gruppe, vor allem der positiven Restladung auf dem H-Atom, mit O_{II}. So ist es verständlich, daß für wenig durch Gittereinflüsse gestörte, ungefähr lineare Wasserstoffbrücken der Art OH...OH die Verschiebung ν_{OH} überwiegend durch die Ladungen auf den OH-Gruppen – die dann weiter die Restladungen auf den O- und H-Atomen, sowie den Hybridcharakter der einsamen Elektronenpaare festlegen – bestimmt ist.

Hängt auch der O_I...O_{II}-Abstand allein von den Ladungen auf den OH-Gruppen ab, dann kann man eine stetige Beziehung zwischen dem Abstand O...O und ν_{OH} finden.

Aus dem Verlauf der Kurve lassen sich verschiedene Folgerungen ableiten. Wenn Wasserstoff-Brückenbindung auftritt (größter bisher beobachteter O...O-Abstand einer Wasserstoff-Brücke ist 3,35 Å, gefunden in KOH bei Raumtemperatur), verkürzt sich die Wellenzahl der OH-Valenzschwingung (in KOH bei Raumtemperatur 3600 cm⁻¹) mit abnehmendem O...O-Abstand der Wasserstoff-Brücke. Der kürzeste O...O-Abstand in einer solchen Brücke wird zu 2,4 bis 2,5 Å extrapoliert¹⁷⁹). In Natriumhydrogendiacetat¹⁸⁰) wurde der kürzeste O...O-Abstand zu 2,41 Å gefunden.

Von besonderem Vorteil ist, daß aus der Lage der Valenzbande O...O-Abstände in Wasserstoff-Brücken unter etwa 3,3 Å entnommen werden können, ohne daß man die Struktur der Verbindung zu kennen braucht¹⁸¹).

^{177a)} In Abb. 11 sind Hydroxyde mit OH...OH- und solche mit OH...O-Brücken getrennt aufgeführt. (Leere Kreise OH...OH-Brücken, Kurve I; volle Kreise OH...O-Brücken, Kurve II). Dies erscheint zweckmäßig, da man bei OH...OH-Brücken einen eindeutigeren Zusammenhang zwischen ν_{OH} und dem O...O-Abstand in der Wasserstoffbrücke findet als bei OH...O-Brücken. Vgl.¹⁷⁸), wo auch eine Erklärung für das Herausfallen von $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ aus der Kurve gegeben wird.

¹⁷⁸⁾ L. Hofacker u. O. Glemser, Naturwissenschaften 42, 369 [1955]; L. Hofacker, Z. Elektrochem. 61, 1048 [1957]; L. Hofacker, in D. Hadži: Hydrogen Bonding, Pergamon Press, London-New York-Paris 1957, S. 375. L. Hofacker, Z. Naturforsch. 13a, 1044 [1958].

¹⁷⁹⁾ Damit soll nur die mögliche Größenordnung der O...O-Abstände von Wasserstoff-Brücken in Hydroxyden abgeschätzt werden.

¹⁸⁰⁾ Siehe bei R. Blinc, D. Hadži u. A. Novak, Z. Elektrochem. 64, 567 [1960].

¹⁸¹⁾ N. Albert u. R. M. Badger, J. chem. Physics 29, 1193 [1958], zweifeln die Beziehung zwischen ν_{OH} und OH...O-Abstand für sehr kurze OH...O-Brücken an. Ebenso wird diese kritisch beleuchtet von W. Fuller, J. physic. Chem. 63, 1705 [1959], und von R. Blinc, D. Hadži u. A. Novak, Z. Elektrochem. 64, 567

Aus den O...O-Abständen und den durch Neutronenbeugung bestimmten Wasserstoff-Lagen einiger Verbindungen läßt sich weiterhin eine Kurve aufstellen, die zur Ermittlung von O-H-Abständen aus den O...O-Abständen dienen kann, wenn die Wasserstoff-Brücken linear sind¹⁷⁸). Auch theoretisch ist von verschiedenen Autoren eine Beziehung zwischen der O-H-Bindungslänge und dem O...O-Abstand abgeleitet worden¹⁸²).

Bernal und Megaw¹⁸³) führten für die Wasserstoff-Brückenbindung zwischen OH-Gruppen die Bezeichnung „Hydroxyl-Bindung“ ein. Da die Wasserstoff-Brücken OH...OH, wie man heute weiß, nicht prinzipiell von denen der Art O-H...O verschieden sind, erübrigt sich diese Begriffsbildung¹⁸⁴).

Neben den genannten Hydroxyden gibt es auch Hydroxyde ohne Wasserstoff-Brückenbindung, z. B. LiOH, NaOH, La(OH)₃, Nd(OH)₃, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ und vermutlich auch Ni(OH)₂ und Cd(OH)₂, die im CdJ₂-Typ auftreten.

Oft macht sich der Einfluß der Wasserstoffbrückenbindung in charakteristischer Weise bemerkbar. So sind im Gitter des ZnO (Wurtzit-Typ) ZnO₄-Tetraeder, im Gitter des $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ Zn(OH)₄-Tetraeder vorhanden. Beide Strukturen zeigen nahezu den gleichen Zn-O-Abstand von \approx 1.95 Å. Im dreidimensionalen Netzwerk der Zn(OH)₄-Tetraeder des $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ ist aber in Richtung der c-Achse eine zick-zackförmige Anordnung der Tetraeder als Folge der auftretenden Wasserstoffbrückenbindung zu beobachten (Abb. 12).

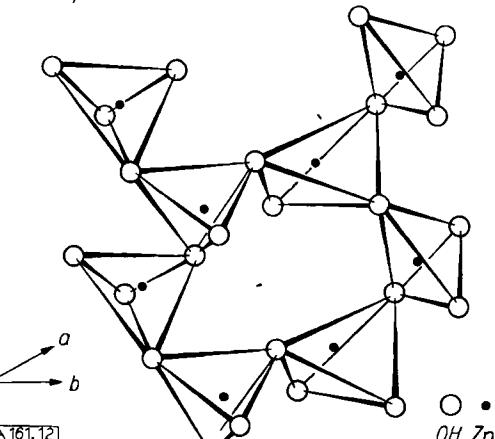


Abb. 12. Struktur von $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$

Die Deformationsfrequenz δ_{OH} hängt nun nicht nur wie oben beschrieben, von der Stärke der Wasserstoff-Brückenbindung ab, sondern auch von der Größe des kovalenten Anteils bei der Bindung der O-H-Gruppe an das Atom X der Gruppe X-OH¹⁷¹). δ_{OH} ist um so höher frequent, je fester die Wasserstoff-Brückenbindung einerseits und je

[1960]. Letztere lehnen die Benutzung der Kurve zur Ermittlung des OH...O-Abstandes aus den Frequenzverschiebungen und umgekehrt ab. Ihre Untersuchungen stützen sich auf zahlreiche Substanzen mit OH...O-Brücken \leq 2,7 Å. Wie schon bemerkt, darf man in komplizierteren Fällen keinen einfachen Zusammenhang zwischen Frequenzverschiebung und Abstand mehr erwarten. So verwundert es nicht, daß bei Wasserstoff-Brücken zwischen oder in Molekülen sowie im Falle extrem kurzer Abstände Effekte eine Rolle spielen, die man charakterisieren kann durch den Einfluß der Ladung auf dem Acceptoratom O_{II}, den Hybridcharakter der einsamen Elektronenpaare auf O_{II} und deren Ionisierungsenergie, Resonanz bei cyclischen Brückensystemen und Verlauf des zwischenmolekularen Abstoßungspotentials.

¹⁸²⁾ H. Feilchenfeld, J. physic. Chem. 62, 117 [1958]; H. K. Welsh, J. chem. Physics 26, 710 [1957]; E. R. Lippincott u. R. Schroeder, ebenda 23, 1099 [1955]. In diesem Zusammenhang ist die Kritik der Beziehung zwischen ν_{OH} und OH...O-Abstand zu beachten¹⁸¹). Die Werte für die OH-Abstände sind als Anhaltspunkte zu betrachten.

¹⁸³⁾ J. D. Bernal H. u. D. Megaw, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A. 157, 384 [1935].

¹⁸⁴⁾ Vgl. die Diskussionsbemerkung von M. Ubbelohde bei J. D. Bernal, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 50, C 12 [1953].

stärker die Richtungsabhängigkeit der X-OH-Bindungsenergie andererseits ist (Abb. 13). Ein Maß für die Stärke der Wasserstoff-Brückenbindung gibt die Verschiebung der

sprechende Bande bei 2222 cm^{-1} . Diese Bande wird wahrscheinlich durch eine Kombinationsschwingung von δ_{HOH} mit einer gehinderten Rotation des H_2O hervorgerufen¹⁹⁰⁾.

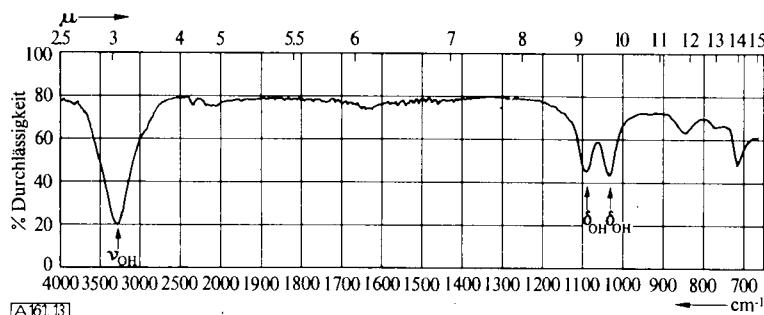


Abb. 13. IR-Spektrum von ϵ -Zn(OH)₂; Einbettmittel KBr¹⁸⁴⁾

ν_{OH} -Frequenz, ein Maß für die Stärke der X-OH-Bindung der X-OH-Abstand bzw. $r_{(\text{K})}\text{OH}$ ¹⁸⁵⁾. Es war möglich, für die hier augenscheinliche Beziehung zwischen ν_{OH} , δ_{OH} und $r_{(\text{K})}\text{OH}$ näherungsweise die folgende lineare Funktion aufzustellen^{186, 171)}:

$$r_{(\text{K})}\text{OH} = 8,9 \cdot 10^{-4} (4720 - \delta - 0,7 \nu), \quad \nu \text{ und } \delta \text{ in } \text{cm}^{-1}; \quad r_{(\text{K})}\text{OH} \text{ in } \text{\AA}$$

Tabelle 7 enthält einige röntgenographisch ermittelte und aus IR-Messungen entnommene $r_{(\text{K})}\text{OH}$ -Werte. Sind bei Hydroxyden die ν_{OH} - und δ_{OH} -Schwingungen einer IR-Bande eindeutig zuzuordnen, dann hat man in günstigen Fällen neben O...O-Abständen in Wasserstoff-Brücken auch Hinweise für X-OH-Abstände¹⁸⁷⁾.

Hydroxyd	$r_{(\text{K})}\text{OH} [\text{\AA}]$ Röntgenogr.	$r_{(\text{K})}\text{OH} [\text{\AA}]$ IR-spektr.	Hydroxyd	$r_{(\text{K})}\text{OH} [\text{\AA}]$ Röntgenogr.	$r_{(\text{K})}\text{OH} [\text{\AA}]$ IR-spektr.
$\text{B}(\text{OH})_3$	1,15	1,12	$\gamma\text{-FeOOH}$	1,35	1,33
$\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$	1,22	1,21	$\alpha\text{-AlOOH}$	1,45	1,47
	1,27	1,22		1,55	1,57
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	1,16	1,22	$\alpha\text{-FeOOH}$	1,51	1,53
				1,59	1,63

Tabelle 7. Röntgenographisch und IR-spektroskopisch bestimmte $r_{(\text{K})}\text{OH}$ -Werte

Kristallwasser

Das freie Wassermolekül zeigt 3 Grundschatzungen, und zwar je eine symmetrische (ν_1 bei $3651,7\text{ cm}^{-1}$) und antisymmetrische (ν_3 bei $3755,8\text{ cm}^{-1}$) Valenzschwingerung sowie eine Deformationsschwingung ν_2 (oder δ) bei $1595,0\text{ cm}^{-1}$. Geht man zu flüssigem Wasser über, dann tritt eine zwischenmolekulare Wechselwirkung der Wassermoleküle durch Wasserstoff-Brückenbindung auf. Man beobachtet nur noch eine¹⁸⁸⁾ breite, infolge der Wasserstoff-Brückenbindung nach längeren Wellen verschobene Valenzbande ν_{As} bei 3428 cm^{-1} , während (durch dieselbe Ursache bewirkt) die Deformationsbande nach kürzeren Wellen verschoben bei 1637 cm^{-1} erscheint¹⁸⁹⁾. Im Eis liegt die letztere Bande bei 1644 cm^{-1} , die Valenzbande bei 3256 cm^{-1} . Im flüssigen Wasser findet man eine weitere, gegenüber den anderen schwächere Bande bei 2110 cm^{-1} , beim Eis die ent-

¹⁸⁴⁾ In Abb. 13 werden eine ν_{OH} -Bande und zwei δ_{OH} -Banden beobachtet. Bei hoher Auflösung müssten infolgedessen auch zwei ν_{OH} -Banden erscheinen.

¹⁸⁵⁾ Addiert man zu $r_{(\text{K})}\text{OH}$ den Ionenradius von X, dann erhält man den Abstand X-OH.

¹⁸⁶⁾ Nach P. Tarte (Spectrochim. Acta 13, 107 [1958]) ist die Beziehung zwischen ν_{OH} , δ_{OH} und $r_{(\text{K})}\text{OH}$ nicht so einfach, wie in der linearen Funktion angegeben. Der Autor arbeitete mit basischen Kupfer-Salzen, von denen bekannt ist, daß verschiedene Strukturen nicht mit genügender Sicherheit bestimmt, d.h. die für die obige Gleichung maßgebenden Abstände nicht genau genug sind (Privatmitteilung von Dr. G. Gattow, Göttingen).

¹⁸⁷⁾ Sind mehrere X-OH-Abstände in der Elementarzelle vorhanden, dann sind weitere δ_{OH} -Frequenzen möglich.

¹⁸⁸⁾ Deutung dieses Effekts bei E. Greinacher, W. Lüttke u. R. Mecke, Z. Elektrochem. 59, 23 [1955].

¹⁸⁹⁾ Meßwerte entnommen aus E. Greinacher, W. Lüttke u. R. Mecke¹⁸⁸⁾.

Ist Wasser im Gitter als Kristallwasser eingebaut, treten im Prinzip dieselben Möglichkeiten auf, wie sie bei der OH-Gruppe beschrieben wurden. Auch hier ergibt die Wechselwirkung mit dem Gitter, z.B. durch Wasserstoff-Brückenbindung, eine Verschiebung der Frequenzen der Grundschwingungen. Dies tritt in ν_{OH} verständlicherweise stärker hervor als in δ_{OH} ^{191, 192)}. Beispielsweise finden wir beim $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ eine breite ν_{OH} -Bande mit einem Maximum der Absorption bei etwa 3000 bzw. 3200 cm^{-1} und eine nur wenig verschobene δ_{OH} -Bande bei 1586 bzw. 1629 cm^{-1} .

Die erwähnte schwache Kombinationsbande, im flüssigen Wasser bei 2110 cm^{-1} , wird in Hydraten umso mehr nach höheren Frequenzen verschoben, je fester die Wasserstoff-Brücken am H_2O -Molekül und je fester die O-Atome des H_2O an andere Gitterpartner, z.B. Metalle, gebunden sind.

Es wurde nun gefunden, daß die Deformationsbande des Wassers δ_{OH} umso breiter ist, je stärker unsymmetrisch das H_2O -Molekül durch Wasserstoff-Brücken verzerrt ist¹⁹³⁾. Der Nachweis von Kristallwasser ist daher nur dann eindeutig, wenn δ_{OH} scharf ist; ist δ_{OH} breit, kann die Bande sowohl von Kristallwasser als auch von beweglichem Wasser (adsorptiv oder kapillar enthaltenem Wasser) herführen.

Beispiel: In Abbildung 14 finden wir das IR-Spektrum von Molybdänphosphat, dessen Formel nach der Strukturbestimmung mit Röntgenstrahlen $\text{Mo}(\text{OH})_3\text{PO}_4$ sein sollte¹⁹⁴⁾. Die scharfe Bande bei 1620 cm^{-1} ist der δ_{OH} -Schwingung von Kristallwasser zuzuordnen, die angegebene Formel muß also revidiert werden¹⁹⁵⁾.

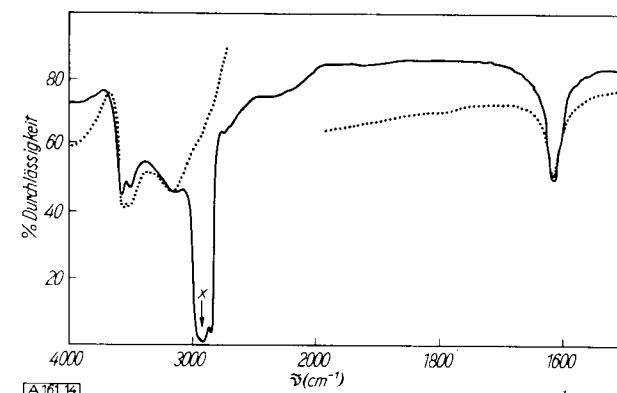


Abb. 14. IR-Spektrum von $\text{MoO}_2(\text{PO}_4\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$; Einbettmittel Nujol (ausgezogene Kurve) bzw. Fluorcarbon-Öl. Die Bande von Nujol ist mit X gekennzeichnet

¹⁹⁰⁾ J. Lecomte, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 50, C 54 [1953].

¹⁹¹⁾ Bezeichnung $\nu_{\text{HOH}} = \nu_{\text{OH}}$ des H_2O zur Unterscheidung von ν_{OH} der OH-Gruppen, vgl. L. H. Jones, J. chem. Physics 22, 217 [1954].

¹⁹²⁾ G. Sartori, Cl. Furlani u. A. Damiani (J. inorg. nucl. Chem. 8, 119 [1958]) errechnen für H_2O in Metallkomplexen eine Verschiebung von ν_{OH} 300 bis 400 cm^{-1} nach niederen, eine Verschiebung von δ_{OH} um einige 10 cm^{-1} nach höheren Frequenzen.

¹⁹³⁾ E. Hartert, Naturwissenschaften 43, 275 [1956]. Eine Verzerrung ist z.B. dann gegeben, wenn die Abstände nach den beiden nächsten O-Atomen, die für die H-Brücken mit dem H_2O -Molekül in Frage kommen, voneinander verschieden sind.

¹⁹⁴⁾ P. Kierkegaard, Acta chem. scand. 12, 1701 [1958].

¹⁹⁵⁾ Ein weiterer Beweis für Kristallwasser im Gitter dieser Verbindung wurde von O. Glemser, H. K. Hofmeister u. E. Schwarzmüller (Z. anorg. allg. Chem., im Druck) durch Messung der Protonenresonanz erbracht.

Für Salzhydrate ist eine einfache Beziehung zwischen dem $\text{H}_2\text{O}\text{-X}$ -Abstand ($\text{X} = \text{Halogen}, \text{O}$ u. a.) und der Verschiebung der ν_{OH} -Valenzschwingung des Wassermoleküls wenig wahrscheinlich^{196, 197}.

H_3O^+ -Gruppen

H_3O^+ ist mit NH_3 isoelektronisch und wie dieses pyramidal (Symmetrie C_{sv}) gebaut. Bei $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{NO}_3]^-$ ¹⁹⁸) wurden die IR-Banden wie folgt zugeordnet: Die starken Absorptionen bei 2650 und 3380 cm^{-1} sind ν_1 - und ν_3 -Banden, die breite Bande bei 1134 cm^{-1} röhrt von der ν_2 -Frequenz her, die starke Bande bei 1670 cm^{-1} von der ν_4 -Schwingung¹⁹⁹). Neuerdings wurde festgestellt²⁰⁰), daß das sogenannte Selensäure-monohydrat $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowohl im festen Zustand als auch in der Schmelze als Hydroniumhydrogenselenat $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{HSeO}_4]^-$ vorliegt. Da in der festen Verbindung der Wasserstoff der HSeO_4 -Gruppe am Sauerstoff sitzt, kann man diese Verbindung auch als Hydroniumhydroxyd bezeichnen.

3) Kernmagnetische Resonanz (Protonenresonanz)²⁰¹

Die Messung der Protonenresonanz läßt bei Aquoxyden, die als feste Stoffe sowohl OH-Gruppen, Kristallwasser und H_3O^+ -Ionen im Gitter als auch bewegliches Wasser enthalten können, verschiedene Absorptionskurven erwarten.

Betrachten wir Protonen ohne Wechselwirkung miteinander. Diese würden (gleicher Bindungszustand vorausgesetzt) bei der Messung eine einzige sehr scharfe Linie geben. Wenn aber, wie z. B. im Kristallgitter eines Hydroxyds, Protonen nahe beieinander sitzen, dann tritt eine Wechselwirkung zwischen ihnen auf, da jedes Proton als magnetischer Dipol am Ort der anderen Protonen ein magnetisches Feld zusätzlich zum angelegten äußeren Feld erzeugt. Dieses zusätzliche Feld, das die Wechselwirkung vermittelt, ist umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Protonen-Protonen-Abstandes. Als Folge tritt eine verbreiterte Absorptionskurve auf. Es ist nun möglich, daß durch Rotation oder Translation der die Protonen enthaltenden Gruppen Richtung und Größe des Störfeldes am Ort eines Kerns hinreichend rasch geändert werden, so daß der Kern im zeitlichen Mittel nur einem stark geglätteten Störfeld ausgesetzt ist. Diesen Fall finden wir beispielsweise beim flüssigen Wasser oder beweglichen Wasser in einem Kristallgitter; es resultiert wieder eine schmalere Absorptionslinie (Abbildung 15).

Wie verhält sich das Kristallwasser im Gitter eines Oxyhydrats? Wegen der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung muß eine verbreiterte Linie erscheinen. Wir müssen aber noch dazu berücksichtigen, daß die Wechselwirkung zwischen den Protonen ein und desselben H_2O -Moleküls wegen des relativ geringen H-H-Abstandes viel größer ist als die Wechselwirkung zwischen den Protonen verschiedener H_2O -Moleküle. Für solche Stoffe mit Paaren von Wasserstoff-Kernen (Zwei-Spin-System) tritt nach Pake²⁰²), der das Problem theoretisch bearbeitet hat, eine Kurve mit

zwei Maxima auf (Abbildung 15). Es läßt sich weiter zeigen, daß eine dreieckige Konfiguration von Protonen in einem Feststoff — z. B. H_3O^+ -Ionen — Absorptionskurven mit drei Maxima ergibt (Abbildung 15)²⁰³). Bei Rotation oder

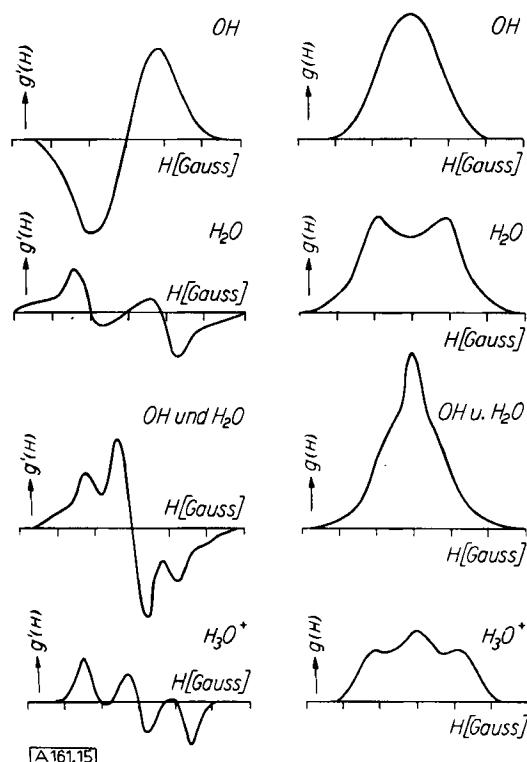


Abb. 15. Kernmagnetische Protonenresonanzspektren von OH-Gruppen, Kristallwasser, OH-Gruppen + Kristallwasser und H_3O^+ -Gruppen fester Aquoxyde

Die Kurven auf der linken Seite der Abbildung stellen die erste Ableitung der Resonanzkurve dar. Diese wird stets gemessen

Translationen von H_2O -Molekülen oder H_3O^+ -Ionen im Kristallgitter nimmt aus dem oben angeführten Grund die Breite der Absorptionslinie stark ab²⁰⁴.

Bei festen Stoffen mit ihren im Vergleich zu Flüssigkeiten sehr breiten Absorptionslinien — beispielsweise kann die Halbwertsbreite der Linie eines festen Stoffs 1000 mal größer sein als das gesamte Linienspektrum einer Flüssigkeit — müssen die Spektren anders interpretiert werden als bei Flüssigkeiten. Bei diesen kommt es hauptsächlich²⁰⁵) auf die sogenannte „chemische Verschiebung“, also die charakteristischen Lagen der Resonanzlinien etwa von Protonen funktioneller Gruppen, an. Hingegen sind bei festen Stoffen wesentliche Ergebnisse aus der Form der Absorptionslinie und dem sogenannten zweiten Moment (vgl. unten) zu gewinnen, da die bei Flüssigkeiten festgestellten Effekte (Linienverschiebung) nicht zur Gelung kommen.

Paramagnetische Atome können ebenfalls eine Verbreiterung der Absorptionskurve hervorrufen. Ihre störende Wirkung bewegt sich, wie Kroon kürzlich zeigte²⁰⁶), etwa in der Größenordnung der Verbreiterung durch Kern-Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Bei Feststoffen macht sich der Einfluß paramagnetischer Atome durch eine Asymmetrie der Absorptionslinie bemerkbar²⁰⁸). Auf diesem Gebiet sind weitere Erfahrungen notwendig, um das Verhalten paramagnetischer Atome in Feststoffen bei der Messung der Protonenresonanz noch besser kennenzulernen.

¹⁹⁸) O. Glemser u. E. Hartert, Naturwissenschaften 42, 534 [1955].

Vgl. auch E. Buchwald, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1961.

¹⁹⁹) Der für Hydroxyde gefundene Zusammenhang zwischen dem $\text{OH} \cdots \text{O}$ -Abstand und ν_{OH} gilt nicht für Salzhydrate, J. Fujita,

K. Nakamoto u. M. Kobayashi, J. Amer. chem. Soc. 78, 3963 [1956].

²⁰⁰) D. E. Bethell u. N. Sheppard, J. chem. Physics 21, 1421 [1953].

²⁰¹) Weitere Zuordnungen von IR-Banden der H_3O^+ -Gruppe: M. Falk u. P. A. Giguere, Canad. J. Chem. 35, 1195 [1957]; C. C. Ferriso u. D. F. Hornig, J. chem. Physics 23, 1464 [1955].

²⁰²) R. Paetzold u. H. Amoulong, Z. Elektrochem. 65, 708 [1961].

²⁰³) E. R. Andrew: Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge 1958;

K. H. Hauser, Angew. Chem. 68, 729 [1956].

²⁰⁴) G. E. Pake, J. chem. Physics 16, 327 [1948].

²⁰⁵) E. R. Andrew u. R. Bersohn, ebenda 18, 159 [1950].

²⁰⁶) H. S. Gutowsky u. G. E. Pake, ebenda 18, 162 [1950].

²⁰⁷) Wir wollen hier von der Feinstruktur der Linien durch Multiplettwechselwirkung absiehen.

²⁰⁸) D. J. Kroon, Philips Research Reports 15, 501 [1960].

Aus der Absorptionskurve der Protonenresonanz von Aquoxyden ist aber nicht nur die Bindung des Wassers abzuleiten, sondern es sind auch Aussagen über H—H-Abstände möglich. An Einkristallen von Hydraten berechnete Pake²⁰²⁾ den H—H-Abstand aus dem beobachteten Abstand der beiden Maxima. Für Absorptionskurven mit verschwommenen Maxima, z. B. von pulverförmigen Hydraten, aus denen der Dublettabstand nicht mehr mit Sicherheit zu entnehmen ist, wird die Breite der Absorptionskurve zur Bestimmung des H—H-Abstandes herangezogen. Van Vleck²⁰⁷⁾ zeigte nämlich, daß das Mittel des Quadrats der Breite der Absorptionskurve, das sogenannte „Zweite Moment“, zur Summe der Reziproken der sechsten Potenzen der Protonenabstände im Kristall in Beziehung steht. Aus dem durch die Messung bestimmten zweiten Moment kann man also H—H-Abstände und natürlich auch umgekehrt aus gegebenen H—H-Abständen das zweite Moment berechnen²⁰⁸⁾. Auf diese Weise ist aus Protonenresonanzmessungen beim Ein- und Zwei-Spin-Problem die Lage von Wasserstoff-Atomen festzustellen, wenn die der übrigen Atome aus der Röntgenanalyse bekannt ist. Im letzten Kapitel wird über die Lage der Wasserstoff-Atome in einem anderen Zusammenhang berichtet werden.

In Fällen unklarer Absorptionskurven kann mit der van Vleck'schen Beziehung auch der Verbindungstyp von Aquoxyden festgestellt werden. So werden, wie neueste Untersuchungen ergaben, die Struktur und Dimensionen von Kristallwassermolekülen in anorganischen Verbindungen sehr wenig oder nicht durch die Umgebung beeinflußt²⁰⁹⁾. Das heißt aber, daß die H—H-Abstände dieser H_2O -Moleküle nur wenig um einen Mittelwert schwanken können, der zu 1,595 Å bestimmt wurde. Ganz anders ausgedrückt: der Wert des zweiten Moments von etwa 22 Gauss^{2 210)}, der diesem Abstand entspricht, muß kennzeichnend für Hydrate sein.

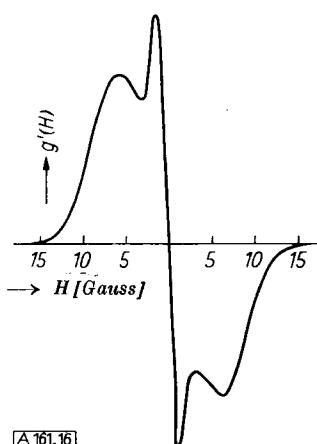


Abb. 16. Kernmagnetisches Protonenresonanzspektrum von wasserhaltigem Böhmit

lischen durch bewegliches Wasser verursacht) und eine breite Linie (hauptsächlich durch OH-Gruppen verursacht) überlagern²¹¹⁾. Das Absorptionsspektrum zeigt, daß der, bei dem untersuchten Hydroxyd γ -AlOOH durch chemische Analyse ermittelte, über der Zusammensetzung AlOOH liegende Wassergehalt von beweglichem Wasser her-

²⁰⁷⁾ J. H. van Vleck, Physic. Rev. 74, 1168 [1948].

²⁰⁸⁾ Wegen der thermischen Schwingungen muß ein Korrekturfaktor berücksichtigt werden. Lit. bei S. Maricic u. J. A. S. Smith, J. chem. Soc. [London] 1958, 886.

²⁰⁹⁾ J. W. McGrath u. A. A. Silvadi, J. chem. Physics 34, 322 [1961]. Das Kristallwassermolekül soll in festen Stoffen so orientiert sein, daß Wasserstoff-Brückebindungen zwischen dem O des H_2O und dem nächsten elektronegativen Element gebildet werden.

²¹⁰⁾ Wenn nur die Wechselwirkung zwischen den Protonen innerhalb eines starren Wassermoleküls berücksichtigt wird, beträgt der Wert 21,7 Gauss² für 1,595 Å. Sind ähnliche H—H-Abstände bei anderen Typen von Aquoxyden möglich, dann muß das IR-Spektrum zur Entscheidung herangezogen werden.

²¹¹⁾ O. Glemser, Nature [London] 183, 943 [1959].

röhrt²¹²⁾. Die Intensität der zweifach integrierten schmalen Komponente läßt sich messen und mit der Intensität der zweifach integrierten Hauptkomponente vergleichen. Die Flächen unter den Absorptionskurven sind ein angenehmeres Maß für die Zahl der absorbierenden Protonen. Da die schmale Komponente von beweglichem Wasser herrührt, ergibt sich ein relatives Maß für die Zahl von Protonen im beweglichen Wasser und damit eine Möglichkeit, den Wassergehalt dieser und ähnlicher Stoffe quantitativ zu bestimmen^{211, 213)}. Obwohl seit einiger Zeit bekannt, ist diese Methode noch recht wenig benutzt worden.

In Abbildung 17 finden wir weiter die erste Ableitung der Absorptionskurve für Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und darunter die

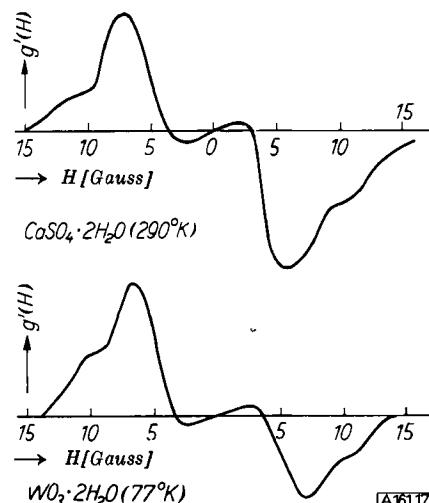


Abb. 17.
Kernmagnetisches
Protonenresonanz-
spektrum von
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
und $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

[A 617]

entsprechende Kurve von $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²¹⁴⁾. Beide Verbindungen zeigen eine Kurvenform, die für das Auftreten von Kristallwasser charakteristisch ist. $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat demnach Kristallwasser im Gitter, ist also ein echtes Oxyhydrat. In gleicher Weise wie für $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konnte für $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²¹⁵⁾ der Oxyhydrat-Typ bewiesen werden; für $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden damit die Messungen von Maricic und Smith²¹⁶⁾ bestätigt. Im festen Zustand gibt es also keine Verbindungen der Formel H_2WO_4 , H_2MoO_4 , HVO_3 und auch nicht $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sondern nur die entsprechenden Oxyhydrate.

Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, wenn wir die Bildung der Oxyhydrate aus wässriger Lösung in Betracht ziehen. Bei Vanadin, Molybdän und Wolfram sind vor der Fällung des Oxyhydrats Isopolyanionen in Lösung, die bei sinkendem pH durch Kondensation von OH-Gruppen unter H_2O -Austritt zu höher kondensierten Ionen aggregieren. Es wäre überraschend, wenn als Endprodukt dieses Prozesses plötzlich eine Verbindung auftreten würde, die weit mehr OH-Gruppen pro Metallatom enthielte als vorher.

Die Existenz von Oxyhydraten ist von grundsätzlicher Bedeutung für die Systematik von Verbindungen der Systeme Oxyd-Wasser und deren Nomenklatur. Da Oxyhydrate, also Hydrate von Oxyden, nun experimentell nachgewiesen sind, darf die Bezeichnung Oxyhydrate nur noch für diese Verbindungen verwendet werden und nicht

²¹²⁾ Der Beweis hierfür wird erst durch Messung des Kernresonanzspektrums bei hinreichend tiefen Temperaturen erbracht: die scharfe Linie muß praktisch verschwinden.

²¹³⁾ Neuere Untersuchungen von E. Schwarzmüller (unveröffentlicht) konnten diese Tatsache bestätigen.

²¹⁴⁾ E. Schwarzmüller u. O. Glemser, Angew. Chem. 73, 33 [1961]; Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²¹⁵⁾ Bei $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind bei 290 °C die H_2O -Moleküle beweglich⁽²¹⁴⁾.

²¹⁶⁾ S. Maricic u. J. A. S. Smith, J. chem. Soc. [London] 1958, 886; Acta crystallogr. [Copenhagen] 10, 853 [1957]; Acta chem. scand. 10, 1362 [1956].

für andere; z. B. ist die Bezeichnung „Aluminiumoxydhydrat“ oder „Tonerdehydrat“ für Aluminiumhydroxydfalsch.

γ) Nachweis der Art der Bindung des Wassers

In den vorhergehenden Abschnitten α) und β) wurden die IR-Schwingungen sowie die charakteristische Form der Absorptionslinie des Protonenresonanzspektrums bei Anwesenheit von OH-Gruppen, Kristallwasser, H_3O^+ -Gruppen und beweglichem Wasser abgehandelt. Damit sind wir in der Lage, in einer unbekannten Substanz den vorliegenden Typ (Hydroxyd, Oxydhydrat oder Hydronium-Verbindung) zu erkennen. Die aus wäßrigem Milieu gewonnenen künstlichen Aquoxyde enthalten mehr oder weniger bewegliches Wasser, dessen IR-Banden die Zuordnung der anderen Banden erschweren können.

Über die IR-Präparationstechnik informiert die Literatur²¹⁷⁾. Aquoxyde sind oft sehr empfindlich. Man sollte sich daher durch einen Probeversuch davon überzeugen, ob die Substanz sich nicht schon beim Zerkleinern durch Reiben im Mörser²¹⁸⁾ oder beim Herstellen von KBr-Pastillen²¹⁹⁾ verändert. Außerdem ist der Wasser gehalt des KBr zu berücksichtigen²²⁰⁾.

Die Zuordnung der in Frage kommenden Banden wird erleichtert, wenn Wasserstoff durch Deuterium ersetzt wird²²¹⁾. Die Banden werden dann im allgemeinen um den Faktor 1,3 bis 1,37²²²⁾ nach längeren Wellen verschoben²²³⁾.

Sind bei stöchiometrisch zusammengesetzten kristallisierten Verbindungen nur die ν_{OH} -Banden bzw. ν_{OH} -Kombinationsbanden zu finden, dann liegen OH-Gruppen im Gitter vor. OH-Gruppen neben beweglichem Wasser sind leicht zu unterscheiden, wenn neben einer sehr starken ν_{OH} -Bande schwache Banden des Wassers erscheinen oder die OH-Valenzbanden beider eine verschiedene Lage haben. Eine Unterscheidung beider ist in schwierigen Fällen dann sicher, wenn δ_{OH} -Banden festgestellt werden können²²⁴⁾. In Zweifelsfällen und zur Kontrolle wird die Messung der Protonenresonanz empfohlen, auch dann, wenn unterschiedliche Brechungsindizes von Substanz und Einbettmittel im kürzerwelligen IR eine starke Streustrahlung hervorrufen.

Über den Nachweis von Oxydhydraten und H_3O^+ -Gruppen kann alles notwendige aus den Abschnitten α) und β) entnommen werden.

Besondere Komplikationen werden im IR-Spektrum von Substanzen mit großer Oberfläche beobachtet. Eingehende Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Einfluß von Adsorbentien auf die IR-Banden der OH-Gruppen von Kieselgel^{225, 226)}. Die an der

²¹⁷⁾ Vgl. z. B. W. Brügel: Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 2. Aufl., Verlag Steinkopff, Darmstadt 1957.

²¹⁸⁾ Z. B. kann γ -FeOOH durch Reiben im Mörser in α -Fe₂O₃ verwandelt werden.

²¹⁹⁾ $WO_3 \cdot 2H_2O$ geht beim Herstellen der KBr-Pastille in $WO_3 \cdot H_2O$ über.

²²⁰⁾ Als Einbettmittel können Nujol (Paraffinöl) oder Fluorcarbonöl (Farbwerke Hoechst AG) dienen.

²²¹⁾ Geht der Austausch mit D_2O sehr langsam oder gar nicht vonstatten, dann muß bei der Synthese des Aquoxyds von vornherein mit deuterium-haltigen statt wasserstoffhaltigen Substanzen gearbeitet werden.

²²²⁾ $\nu_{OH}/\nu_{OD} = \sqrt{\frac{\mu'}{\mu}} = 1,37$; μ und μ' sind die reduzierten Massen: $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_O} + \frac{1}{m_H}$, $\frac{1}{\mu'} = \frac{1}{m_O} + \frac{1}{m_D}$

²²³⁾ Abweichungen von der Theorie, Anharmonizität, Einflüsse durch Wasserstoff-Brückenbindung und Kopplung der Schwingungen siehe Chr. Cabannes-Ott, Ann. Chimie XIII 5, 905 [1960].

²²⁴⁾ H. Scholze, Naturwissenschaften 47, 226 [1960], benutzt zum Nachweis von H_2O -Molekülen und OH-Gruppen in Gläsern und Mineralien die Kombinationsfrequenzen ν_{OH} und δ_{HOH} (ν_{OH} von H_2O) und δ_{OH} z. B. von SiOH-Gruppen. Es muß vorausgesetzt werden, daß ν_{OH} (von den SiOH-Gruppen) eine andere Lage hat als ν_{OH} (von H_2O). Im Falle starker Wasserstoff-Brückenbindungen wird die Kombinationsbande undeutlich. Wenn keine Besonderheiten vorliegen, sind zur Unterscheidung von H_2O und OH-Gruppen die Grundschwingungen vorzuziehen.

²²⁵⁾ R. S. McDonald, J. Amer. chem. Soc. 79, 850 [1957]; J. phys. Chem. 62, 1168 [1958].

²²⁶⁾ G. J. C. Frohnsdorff u. G. L. Kington, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 247, 469 [1958]; Trans. Faraday Soc. 55, 1173 [1959].

Oberfläche von Kieselgel sitzenden OH-Gruppen sind wegen ihrer Eigenschaft, Wasserstoff-Brücken zu bilden, zu charakteristischen Adsorptionen mit den verschiedensten Verbindungen befähigt, wobei eine Erniedrigung der ν_{OH} -Frequenz eintritt. Schon bei der Adsorption von O_2 und N_2 , noch mehr bei der Adsorption anderer Moleküle verändern sich Lage und Intensität der ν_{OH} -Frequenz. Bei der Adsorption verschiedener Moleküle, darunter auch Wasser, tritt neben der OH-Valenzbande eine neue Bande bei niedrigen Frequenzen auf, während die Intensität der ersten abnimmt. Ihre verbleibende Intensität ist ein Maß für die nach der Adsorption noch vorhandenen freien OH-Gruppen an der Oberfläche; der Frequenzunterschied der beiden Banden ist ein Maß für die Wechselwirkung der OH-Gruppen der Oberfläche und den adsorbierten Molekülen. Bei durchgehender monomolekularer Adsorptions schicht verschwindet sogar die ν_{OH} -Frequenz der ursprünglichen OH-Gruppen.

Adsorbiertes Wasser kann also bei Kieselgel und diesem ähnlichen Substanzen bei der Interpretation von IR-Spektren erhebliche Schwierigkeiten machen. Auch hier ist zur Klärung der Verhältnisse die Messung der Protonenresonanz anzuraten.

b) Einige spezielle Ergebnisse

Von sehr vielen Aquoxyden sind in den letzten Jahren IR-Spektren aufgenommen worden, bei einigen wurde auch die Protonenresonanz gemessen. Von besonderem Interesse sind dabei die Ergebnisse bei wasserhaltigen Aluminiumoxyden, Kieselsäuren bzw. Kieselgel und Eisenhydroxyden, über die nachstehend berichtet wird.

Wasserhaltiges Aluminiumoxyd

Bekanntlich sind manche Aluminiumoxyde sehr hydro skopisch und geben ihr restliches Wasser erst bei hohen Temperaturen ab. Ist dieses Wasser nur adsorbiert, wie häufig angenommen wird? Nach Wicke²²⁷⁾ sind charakteristische katalytische Eigenschaften solcher Aluminiumoxyde, z. B. für die Abspaltung von H_2O aus Alkoholen, durch OH-Gruppen in der Oberfläche zu deuten. De Boer und Houben²²⁸⁾ machten die bemerkenswerte Annahme, im γ -Oxyd²²⁹⁾ mit Spinellstruktur sei Wasser bis zur Grenzzusammensetzung $5 Al_2O_3 \cdot H_2O$ chemisch gebunden; es läge dann ein Wasserstoffspinell $Al_8[Al_{12}H_4]O_{32}$ vor²³⁰⁾. IR-spektroskopische Messungen an verschiedenen wasserhaltigen Aluminiumoxyd-Formen²³¹⁾ ergaben, daß der größte Teil des Wassers in Form von OH-Gruppen gebunden ist, und daß bei der Rehydratisierung OH-Gruppen in das Gitter eingebaut werden^{232, 233)}. Häufig wird bei der Entwässerung und anschließenden Bewässerung das Gitter der Oxydformen nicht geändert. Messungen der Protonenresonanz bestätigten dieses Ergebnis²³⁴⁾. Ähnliche Verhältnisse sind bei den Braunsteinen anzutreffen, wo durch Protonenresonanz²³⁵⁾ sowohl bei δ -MnO₂ wie γ -MnO₂²³⁶⁾ OH-Gruppen festgestellt werden konnten.

²²⁷⁾ E. Wicke, Angew. Chem. Ausg. A 59, 34 [1947].

²²⁸⁾ J. H. de Boer u. G. M. M. Houben, Proc. int. Symp. React. Solids 1952, Gothenburg 1954, Bd. I, S. 237.

²²⁹⁾ Auch häufig η -Oxyd genannt.

²³⁰⁾ Daß die Spinellform des Aluminiumoxyds nur in Gegenwart von chemisch gebundenem Wasser (OH-Gruppen) stabil sein könne, ist inzwischen durch Versuche widerlegt worden. Vgl. O. Glemser u. G. Rieck, Tercera Reunión Intern. Sobre Reactividad de los Sólidos, Madrid abril 1956 (Sección I, S. 361).

²³¹⁾ η -, χ -, δ - und θ -Oxydform, vgl. K. Torkar, H. Egghart, H. Krischner u. H. Worel, Mh. Chem. 92, 512 [1961]; O. Glemser u. G. Rieck, Angew. Chem. 67, 652 [1955].

²³²⁾ O. Glemser u. G. Rieck, Angew. Chem. 68, 182 [1956]; O. Glemser u. G. Rieck, Tercera Reunión Intern. Sobre Reactividad de los Sólidos, Madrid abril 1956 (Sección I, S. 361).

²³³⁾ W. J. B. Peri u. R. B. Hannan, J. phys. Chem. 64, 1526 [1960], haben neuerdings ebenfalls OH-Gruppen in Aluminiumoxyd mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen. Sie vermuten drei Typen von OH-Gruppen in diesem Oxyd.

²³⁴⁾ O. Glemser, unveröffentlicht. Auch Θ -Aerosil (Degussa) enthält OH-Gruppen, die durch kernmagnetische Protonenresonanz nachweisbar und bestimmbar sind.

²³⁵⁾ O. Glemser, Nature [London] 183, 943 [1959].

²³⁶⁾ Siehe die neuen Veröffentlichungen über Braunsteine von O. Glemser, G. Gattow u. H. Meissiek, Z. anorg. allg. Chem. 309, 1 [1961]; G. Gattow u. O. Glemser, ebenda 309, 20, 121 [1961].

Wasserhaltige Aluminiumoxyde oder wasserhaltige Braунsteine dürfen demnach als Hydroxyde im weiteren Sinne betrachtet werden. Wir bezeichnen derartige Hydroxyde als „nichtstöchiometrische Hydroxyde“, und zwar nichtstöchiometrisch in bezug auf den Gehalt an OH-Gruppen.

Kieselsäuren, Kieselgel

Im System $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ gibt es einige definierte Hydroxyde bzw. Kieselsäuren. Schwarz und Hennicke²³⁷⁾ gewannen aus $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ mit 80-proz. Schwefelsäure $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Schwarz²³⁸⁾ erhielt durch vorsichtige Hydrolyse aus SiS_2 neben anderen Säuren $\text{H}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$. Durch Ausfrieren und Wiederauftauen eines Kieselsäure-Sols isolierten Kautsky und Irnisch²³⁹⁾ blättchenförmiges $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Bei der Hydrolyse von SiCl_4 oder Kieselsäureestern sind definierte Verbindungen nicht zu fassen. Als Primärprodukt bildet sich wahrscheinlich $\text{Si}(\text{OH})_4$, das dann durch Kondensation unter Wasseraustritt über niederkondensierte „Oligokieselsäuren“ sich zu höherkondensierte Verbindungen umsetzt²⁴⁰⁾. Das Endprodukt „Kieselgel“ ist als hochkondensierte Kieselsäure aufzufassen²⁴¹⁾.

Bei diesen Verbindungen des Systems $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$ lassen sich die OH-Gruppen IR-spektroskopisch nachweisen²⁴²⁾. Tritt neben den OH-Gruppen noch adsorbiertes Wasser auf oder sind andere Moleküle adsorbiert, dann muß, wie bereits dargelegt wurde, mit Komplikationen gerechnet werden.

Bei Präparaten des Systems $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$, die bekanntlich auch technisch interessant sind, ist die quantitative Erfassung der OH-Gruppen neben H_2O das Ziel vieler Untersuchungen. Bislang sind hierfür ausschließlich chemische Umsetzungen verwendet worden, z.B. die Reaktion mit B_2H_6 , das nur von H_2O zersetzt wird²⁴³⁾, mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, das mit den OH-Gruppen $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, mit H_2O aber flüchtiges $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ gibt²⁴⁴⁾, Veresterung der OH-Gruppen mit Diazomethan²³⁷⁾ oder mit primären Alkoholen²⁴⁵⁾, Umsetzung der OH-Gruppen mit SOCl_2 ²⁴⁶⁾, Titration der OH-Gruppen mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ²⁴⁷⁾ oder Titration mit Karl-Fischer-Reagens²⁴⁸⁾, das schnell mit H_2O , aber nur langsam mit den OH-Gruppen reagiert.

Wie zu erwarten, ist bei diesen Methoden in den meisten Fällen nur ein kleiner Teil der OH-Gruppen oder von H_2O bestimmbar. Und können bei diesen Verfahren Veränderungen der Oberfläche und des Kondensationsgrades, d.h. Veränderungen des Gehaltes an OH-Gruppen, ausgeschlossen werden? Chemische Methoden sind daher keinesfalls geeignet, qualitative oder gar quantitative Aussagen über den Gehalt an OH-Gruppen und/oder Wasser zu machen. Dies schließt nicht aus, daß die eine oder andere chemische Methode für technische Belange brauchbare Aussagen machen kann²⁴⁹⁾. Sie müßte aber stets durch eine physikalische Methode überprüft werden. Als solche kann hier die Messung der Protonenresonanz herangezogen werden.

²³⁷⁾ R. Schwarz u. H. W. Hennicke, ebenda 283, 346 [1956].

²³⁸⁾ R. Schwarz, ebenda 276, 33 [1954].

²³⁹⁾ H. Kautsky u. R. Irnich, ebenda 295, 193 [1958].

²⁴⁰⁾ R. Schwarz u. K. G. Knauff, ebenda 275, 176 [1954].

²⁴¹⁾ Daß im Kieselgel die Dikieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ mit einem Schichten-Gitter vorliegen soll, wie aus den Versuchen von Kautsky u. Irnisch über Kieselsäure-Sole geschlossen wird (Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 47.–56. Aufl., De Gruyter, Berlin 1960, S. 338), ist experimentell nicht bewiesen.

²⁴²⁾ A. Chevet, J. Physique Radium 14, 493 [1953]; O. Glemser u. G. Rieck, Z. anorg. allg. Chem. 297, 175 [1958]; G. J. Young, J. Colloid Sci. 13, 67 [1958]; H. A. Benesi u. A. C. Jones, J. physic. Chem. 63, 179 [1959] u.a.

²⁴³⁾ I. Shapiro u. H. G. Weiß, J. physic. Chem. 57, 219 [1953]; H. G. Weiß, J. A. Knight u. I. Shapiro, J. Amer. chem. Soc. 81, 1823 [1959].

²⁴⁴⁾ H. W. Kohlshütter, P. Best u. G. Wirzing, Z. anorg. allg. Chem. 285, 236 [1956].

²⁴⁵⁾ W. Stöber, G. Bauer u. K. Thomas, Liebigs Ann. Chem. 604, 106 [1957].

²⁴⁶⁾ H. Deuel u. G. Huber, Helv. chim. Acta 34, 1687 [1951].

²⁴⁷⁾ H.-P. Boehm u. M. Schneider, Z. anorg. allg. Chem. 307, 326 [1959].

²⁴⁸⁾ W. Noll, K. Damm u. R. Fauss, Kolloid-Z. 169, 18 [1960].

²⁴⁹⁾ Vgl. die unterschiedliche Beurteilung der Reaktion mit SOCl_2 durch R. Schwarz u. H. W. Hennicke²³⁷⁾ sowie H.-P. Boehm und M. Schneider²⁴⁷⁾. Erstere fanden bei $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ keine Reaktion, letztere nehmen bei Aerosil mit SOCl_2 einen quantitativen Umsatz an.

Eisenhydroxyde

Im System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ gibt es vier definierte Oxydhydroxyde: $\alpha\text{-FeOOH}$ (Nadel Eisenerz oder Goethit), $\beta\text{-FeOOH}$ ²⁵⁰⁾, $\gamma\text{-FeOOH}$ (Rubinglimmer oder Lepidokrokit) und ferromagnetisches $\delta\text{-FeOOH}$ ²⁵¹⁾. Über die Natur der braunen Produkte, die aus Eisen-(III)-salzlösungen mit OH-Ionen gefällt werden, sind schon viele Ansichten geäußert worden. Sicher ist jedenfalls, und dies sei vorweg genommen, daß die Niederschläge nicht als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formuliert werden dürfen. In manchen Arbeiten wurde die Meinung vertreten, in den röntgenamorphen Präparaten liege ein großeroberflächiges Eisenoxyd mit adsorptiv bzw. kapillar gebundenem Wasser vor²⁵²⁾. Aus experimentellen Befunden über die Bestimmung des beweglichen Wassers kann aber geschlossen werden, daß größere Beträge ortsfest gebundenen Wassers auftreten⁶⁾.

IR-Untersuchungen²⁵³⁾ und Messungen der kernmagnetischen Resonanz²⁵⁴⁾ (vgl. Abb. 18) lassen in den Präparaten OH-Gruppen erkennen, es liegen demnach Hydroxyde vor. Man kann annehmen, daß beim Primärakt der Fällung

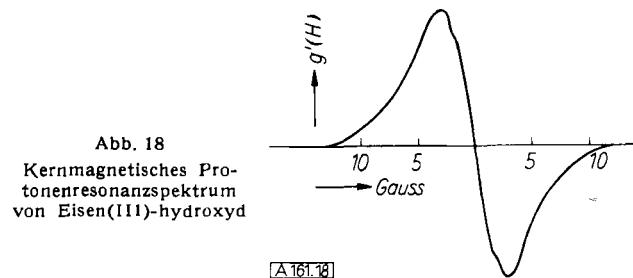


Abb. 18
Kernmagnetisches Protonenresonanzspektrum von Eisen(III)-hydroxyd

Fe(OH)₃ gebildet wird. Durch Kondensation unter Wasseraustritt entstehen Produkte mit weniger OH-Gruppen. Diese Kondensation schreitet durch Alterung oder Erhitzung über wasserärmere Produkte fort; bis als Endprodukt wasserfreies $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) vorliegt.

Dieses braune Eisen(III)-hydroxyd ordnen wir einer neuen Gruppe von Hydroxyden, den „kondensierten Hydroxyden“, zu. Kondensierte Hydroxyde sind Verbindungen, die aus einem Primärtyp, der monomolekular (z. B. $\text{Si}(\text{OH})_4$) sein kann, durch Kondensation unter Wasseraustritt entstehen.

Zu dieser neuen Gruppe gehören auch die kondensierten Phosphorsäuren und Verbindungen, die früher als Titandioxyd-aquate bezeichnet wurden. Bei letzteren wurde IR-spektroskopisch²⁵⁵⁾ und durch Messung der Protonenresonanz²⁵⁶⁾ festgestellt, daß der Rest an Wasser, der als ortsfest gebunden ermittelt wurde²⁵⁷⁾, in Form von OH-Gruppen vorliegt.

2. Zur Struktur von festen Aquoxyden

Ist die Bindung des Wassers in einem festen Aquoxyd und damit der Typ der Verbindung bekannt, so ist doch das Ziel einer Untersuchung erst dann erreicht, wenn die Struktur aufgeklärt ist, also die Position der Metall- bzw. Nichtmetall-Atome, der Sauerstoff- und der Wasserstoff-Atome im Gitter bestimmt sind.

²⁵⁰⁾ H. B. Weiser u. W. O. Milligan, J. Amer. chem. Soc. 57, 238 [1935]; O. Kratky u. H. Nowotny, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 100, 356 [1938]; D. R. Dasgupta u. A. L. Mackay, J. physic. Soc. Japan 14, 932 [1959].

²⁵¹⁾ O. Glemser u. E. Gwinner, Z. anorg. allg. Chem. 240, 161 [1939]. Das für $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gehaltene Präparat ist jetzt als Hydroxyd erkannt worden. Siehe auch Kap. V, 2.

²⁵²⁾ H. B. Weiser u. W. O. Milligan, J. physic. Chem. 44, 1081 [1940]; O. Glemser, Fortschr. chem. Forsch., 2, 273 [1951].

²⁵³⁾ O. Glemser u. G. Rieck, Z. anorg. allg. Chem. 297, 175 [1958]; O. Glemser, Nature [London] 183, 1476 [1959].

²⁵⁴⁾ O. Glemser, Nature [London] 183, 943 [1959].

²⁵⁵⁾ D. J. C. Yates, J. physic. Chem. 65, 746 [1961].

²⁵⁶⁾ O. Glemser u. E. Schwarzm., unveröffentlicht.

²⁵⁷⁾ O. Glemser, Z. Elektrochem. 45, 820 [1938].

Für diese Aufgabe kommt in erster Linie die Röntgenstrukturanalyse in Betracht²⁵⁸⁾. Wie weit geht die Information mit dieser Methode? Diese Frage sei an Hand der Struktur von $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ ²⁵⁹⁾ und von $\text{H}_3\text{PO}_{\text{fest}}$ ²⁶⁰⁾ beantwortet (Abb. 19 und 20).

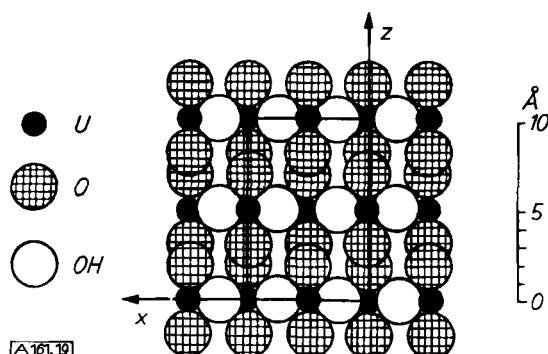
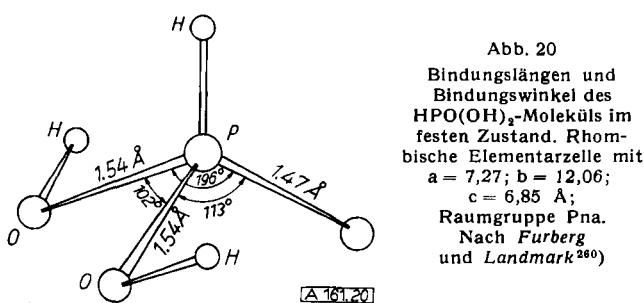


Abb. 19. Struktur von $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ projiziert auf die xz-Ebene. Rhomb. Elementarzelle mit $a = 6,295$; $b = 5,636$; $c = 9,92$ Å; Raumgruppe Fmmm. Nach Bergström und Lundgren²⁵⁹⁾



$\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$ ist aufgebaut aus pseudotetragonalen $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ -Schichten mit linearen UO_2^{2+} -Gruppen senkrecht zu den Schichten. Jede von diesen Gruppen ist mit der anderen durch Sauerstoff-Atome verknüpft; 2 UO_2^{2+} -Ionen haben ein gemeinsames Sauerstoffatom. Die Schichten liegen senkrecht zur c-Achse, sie sind untereinander durch van der Waalssche Kräfte verbunden. Die Lagen der Sauerstoff-Atome stammen aus geometrischen Überlegungen und Vergleichen über die Stärke der U–O-Bindung in anderen Verbindungen des sechswertigen Urans mit Sauerstoff, die röntgenographisch gut untersucht sind.

Das Gitter von $\text{H}_3\text{PO}_{\text{fest}}$ enthält die Moleküle $\text{HPO}(\text{OH})_2$. Der Abstand des Phosphors zu dem „einsamen“ O-Atom ist mit 1,47 Å kürzer als die Abstände zu den beiden O-Atomen der OH-Gruppen mit je 1,54 Å. Vier O–O-Abstände von 2,58; 2,59; 2,60 und 2,63 Å lassen auf Wasserstoff-Brücken schließen. Die Lage der H-Atome ergibt sich näherungsweise aus der Richtung der jeweiligen Wasserstoff-Brückenbindung.

Die Bestimmung der Struktur der beiden Aquoxyde macht deutlich, wo die Grenzen der Röntgenmethode liegen. Enthält die Verbindung schwere Atome, wie Uran in $\beta\text{-UO}_2(\text{OH})_2$, dann kann man aus den Interferenzen exakt die Lage der Uran-Atome berechnen. Die Lage der Sauerstoff-Atome würde in diesem Hydroxyd nicht genau ermittelt, sie könnte aber durch Differenz-Fouriersynthese genauer abgeleitet werden²⁶¹⁾. Bei Verbindungen mit leichteren Atomen, wie $\text{H}_3\text{PO}_{\text{fest}}$, sind sowohl die Phosphor- als auch die Sauerstoff-Positionen eindeutig festzulegen.

²⁵⁸⁾ Sehr viel seltener wird die Elektronenbeugung benutzt.

²⁵⁹⁾ G. Bergström u. G. Lundgren, Acta chem. scand. 10, 673 [1956]. J. K. Dawson, E. Wait u. K. Alcock (J. chem. Soc. [London] 1956, 3539) haben eine ähnliche Elementarzelle angegeben.

²⁶⁰⁾ S. Furberg u. P. Landmark, Acta chem. scand. 11, 1505 [1957].

²⁶¹⁾ Außer der Differenzmethode kommt u. U. die Methode des isomorphen Ersatzes in Frage; G. Gattow, Göttingen, Privatmitteilung.

Dagegen sind die Lagen der Wasserstoff-Atome bei leichten Atomen äußerst schwierig, bei schweren Atomen praktisch nicht zu bestimmen.

Im Falle fester Aquoxyde wird es daher vorteilhaft sein, wenn vor Beginn der Röntgenstrukturanalyse die Bindung des Wassers durch Messung des IR-Spektrums und/oder der kernmagnetischen Protonenresonanz gesichert ist. Darüberhinaus sind aus den Messungen unter Umständen auch Hinweise auf O–O-Abstände in Wasserstoff-Brücken, Metall–OH- oder H–H-Abstände zu entnehmen, die zur Unterstützung und Kontrolle der röntgenographisch berechneten Daten dienen können.

Zum Beispiel gaben Reichert und Yost²⁶²⁾ in ihrer Röntgenanalyse von Böhmit den ungewöhnlich kurzen OH···O-Abstand von 2,47 Å an. Aus der Verschiebung der νOH-Bande wäre dagegen ein O–O-Abstand in der Wasserstoff-Brücke von 2,71 Å zu erwarten, was Milligan und McAtee^{263, 264)} auch kürzlich bestätigten. Wenig gesichert ist die Struktur von CoOOH ²⁶⁵⁾, das dem Mineral Stainierit entsprechen soll, mit dem extrem kurzen OH···O-Abstand von 2,36 Å, der wenig wahrscheinlich ist. Die früher als $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ formulierte ferromagnetische Verbindung²⁶⁶⁾ wird neuerdings wegen der strukturellen Ähnlichkeit mit $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ²⁶⁷⁾ und $\alpha\text{-FeOOH}$ als Hydroxyd $\delta\text{-FeOOH}$ betrachtet^{268–270)}, in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum²⁷¹⁾.

Als Beispiel der Kontrolle einer Strukturbestimmung durch Messung der kernmagnetischen Protonenresonanz diene das oben schon zitierte Oxyhydrat $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das nach der Röntgenanalyse als $[\text{H}_4\text{O}]^{2+}[\text{MoO}_4]^{2-}$ formuliert wurde²⁷²⁾. Außerdem wird an Molybdänphosphat $2\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erinnert, das auf Grund der Messung der kernmagnetischen Protonenresonanz und des IR-Spektrums als $\text{MoO}_3[\text{PO}_3(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorliegt und nicht ein Hydroxydophosphat $\text{Mo}(\text{OH})_3\text{PO}_4$ ist²⁷³⁾.

In diesem Zusammenhang ist eine Untersuchung über die Struktur von KOH_{fest} durch Röntgenstrahlen und Aufnahme des IR-Spektrums bemerkenswert, durch die die Vorteile einer Kombination beider Methoden für Strukturaufklärungen aufgezeigt werden²⁷⁴⁾. Bei Raumtemperatur ist die Struktur von KOH nicht identisch mit der von NaOH, wie früher angenommen wurde²⁷⁵⁾. Sie kann als verzerrte NaCl-Struktur aufgefaßt werden, in der die K-Atome von einem verzerrten Oktaeder von O-Atomen und die O-Atome von einem verzerrten Oktaeder von K-Atomen umgeben

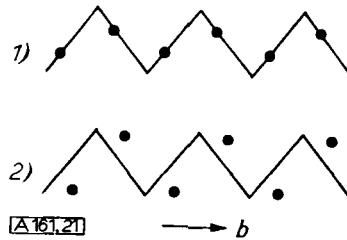


Abb. 21. Mögliche Wasserstoff-Atomlagen in der zickzack-förmigen Sauerstoff-Kette von KOH_{fest}. 1) Lineare, 2) gewinkelte Wasserstoff-Brücke. Nach Ibers u. Mitarb.²⁷⁴⁾

²⁶²⁾ P. P. Reichert u. W. J. Yost, J. chem. Physics 14, 495 [1946].

²⁶³⁾ W. O. Milligan u. J. L. McAtee, J. physic. Chem. 60, 273 [1956].

²⁶⁴⁾ Nach Messungen der kernmagnetischen Protonenresonanz (C. H. Holm, C. R. Adams u. J. A. Ibers, ebenda 62, 992 [1958]) muß beim Böhmit auf eine nichtzentrierte Raumgruppe geschlossen werden, während Milligan u. McAtee und Reichert u. Yost die zentrierte Raumgruppe D_{2h}^{17} angeben.

²⁶⁵⁾ D. Kondrashew u. N. N. Federowa, Doklady Akad. Nauk (SSSR) 94, 229 [1954].

²⁶⁶⁾ O. Glemser u. E. Gwinner, Z. anorg. allg. Chem. 240, 161 [1939].

²⁶⁷⁾ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ kristallisiert im CdJ_2 -Typ ($a = 3,262$; $c = 4,596$ Å), FeOOH in einem ungeordneten CdJ_2 -Typ ($a = 2,941$; $c = 4,49$ Å).

²⁶⁸⁾ W. Feitknecht, Z. Elektrochem. 63, 34 [1959].

²⁶⁹⁾ J. D. Bernal, D. R. Dasgupta u. A. L. Mackay, Clay Mineral. Bull. 4, 15 [1959].

²⁷⁰⁾ M. H. Francombe u. H. P. Rooksby, ebenda 4, 1 [1959].

²⁷¹⁾ O. Glemser u. P. Naumann, unveröffentlicht.

²⁷²⁾ I. Lindquist, Acta chem. scand. 4, 650 [1950]. Später wurden diese Angaben berichtigt, vgl. I. Lindquist, ebenda 10, 1362 [1956].

²⁷³⁾ O. Glemser, H. K. Hofmeister u. E. Schwarzmüller, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²⁷⁴⁾ J. A. Ibers, J. Kumamoto u. R. G. Snyder, J. chem. Physics 33, 1164 [1960]; R. G. Snyder, J. Kumamoto u. J. A. Ibers, ebenda 33, 1171 [1960].

²⁷⁵⁾ Th. Ernst, Angew. Chem., Ausg. A 60, 77 [1948]. Die Struktur von KOH ist auch verschieden vom LiOH und CsOH; von letzterem sind bislang nur Pulverdiagramme bekannt.

sind. Röntgenographisch ist zwischen den beiden möglichen Raumgruppen P_{2_1}/m und P_{2_1} nicht zu entscheiden, wohl aber auf Grund IR-spektroskopischer Daten²⁷⁶). Im Gitter von KOH verläuft parallel der c-Achse eine zick-zackförmige Wasserstoffbrücken-Kette mit einem O—O-Abstand in der Brücke von 3,35 Å; die H-Atome befinden sich auf oder zumindest sehr nahe der O_I — O_{II} -Verbindungsleitung (Abbildung 21).

Die Kombination von Röntgenanalyse und IR-Spektroskopie hat uns im Falle des KOH dem Ziele der Bestimmung der Lagen der Wasserstoff-Atome sehr nahe gebracht. Die Methode kann verfeinert werden, wenn das IR-Spektrum an Einkristallen statt an Pulvern aufgenommen wird²⁷⁷). Ta²⁷⁸) fand z. B. an Brucit-Platten²⁷⁹), daß die c-Achse die Richtung der OH-Achse ist. Weitere Vorteile bringen Aufnahmen der Spektren von Einkristallen mit polarisierter IR-Strahlung, weil bei diesem Verfahren die Orientierung der Atomgruppen OH, H_2O und H_3O^+ erhalten wird. Doch sind auch auf diese Weise die Atomlagen des Wasserstoffs nicht genau festzulegen.

Sie können jedoch, wenn die Lagen der anderen Atome fixiert sind, manchmal durch Messung der kernmagnetischen Protonenresonanz mit Hilfe des zweiten Moments lokalisiert werden, speziell dann, wenn nur ein Parameter unbekannt ist. Beispielsweise ist in einem Aquoxydgitter mit H_3O^+ -Ionen, in dem die Atomlagen von Sauerstoff und die der anderen noch vorhandenen Atome fixiert sind, nur noch der O—H-Abstand zu bestimmen, allerdings unter der Voraussetzung, daß im pyramidalen H_3O^+ -Ion die Wasserstoff-Atome die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks besetzen. Für Hydroniumperchlorat $H_3O^+ClO_4^-$ ermittelten Richards und Smith²⁸⁰) aus der Absorptionskurve für das zweite Moment den Wert von 29,8 Gauss². Wählt man aus verschiedenen H—H-Abständen 1,72 Å aus, dann berechnet man für das vorgegebene Modell unter Berücksichtigung einiger Korrekturfaktoren 29,9 Gauss², ein Wert, der mit dem experimentellen vorzüglich übereinstimmt. Der gesuchte O—H-Abstand beträgt dann 1,02 Å. Auf ähnlichem Wege fanden Elleman und Williams²⁸¹) in $Mg(OH)_2$ mit dem aus dem Protonenresonanzspektrum abgeleiteten O—H-Abstand von 0,98 Å die Lagen der Wasserstoff-Atome.

Durch zusätzliche Messung der kernmagnetischen ^{17}O -Resonanz von Aquoxyden wird man in naher Zukunft wesentlich erweiterte Aussagen hinsichtlich der Wasserbindung und Struktur von Aquoxyden machen können, als dies mit der kernmagnetischen Protonenresonanz allein möglich ist²⁸²). Untersuchungen in dieser Richtung sind in Vorbereitung²⁸³).

Eine vollständige Bestimmung der Struktur von Aquoxyden einschließlich der Lokalisierung der Wasserstoff-Atome ist durch Neutronenbeugung²⁸⁴) an Pulvern und Einkri-

²⁷⁶) Beobachtet wurden zwei ν_{OH} -Banden bei 3556 und 3533 cm⁻¹ ($-180^\circ C$); zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle ($Z = 2$) führen bei P_{2_1}/m zu einer ν_{OH} -Bande, bei P_{2_1} aber zu einer Doppelbande.

²⁷⁷) Die Zuordnung wird durch Einkristall- und Isotopenspektren sehr erleichtert, siehe das Beispiel $B_3O_5(OH)_3$ bei J. L. Parsons, J. chem. Physics 33, 1860 [1960].

²⁷⁸) Y. Ta, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 211, 467 [1940].

²⁷⁹) Brucit, $Mg(OH)_2$, kristallisiert im CdJ_2 -Typ.

²⁸⁰) R. E. Richards u. J. A. S. Smith, Trans. Faraday Soc. 47, 1261 [1951].

²⁸¹) D. D. Elleman u. D. Williams, J. chem. Physics 25, 742 [1956].

²⁸²) Untersuchungen über die Hydratation in wässrigen Lösungen mit Hilfe der Messung der kernmagnetischen ^{17}O -Resonanz: J. A. Jackson, J. F. Lemons u. H. Taube, J. chem. Physics 32, 553 [1960]; R. E. Connick u. R. E. Poulsen, ebenda 30, 759 [1959]; R. G. Shulman u. B. J. Wyluda, ebenda 30, 335 [1959].

²⁸³) Im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen.

²⁸⁴) Vgl. S. Batke u. G. Lutz, Chemie-Ing.-Techn. 32, 651 [1960]; H. A. Levy u. S. W. Peterson, Rev. mod. Physics 30, 101 [1958]. Bei der Neutronenbeugung ist zu beachten, daß der Wasserstoff ein ungünstiges Verhältnis von inkohärenter und kohärenter Streuamplitude besitzt. Da bei Deuterium dieses Verhältnis

stellen zu erzielen²⁸⁵). Diese Methodik wird, da nun auch in unserem Lande Reaktoren zur Verfügung stehen, in der Zukunft wesentlich an Bedeutung gewinnen.

An Hand der Struktur des Diaspors sei der ermöglichte Fortschritt aufgezeigt. Nach der Röntgenanalyse legte Hoppe²⁸⁶) die Aluminium- und Sauerstoff-Positionen fest; diese bleiben bei der Auswertung der Neutronenbeugung nach Busing und Levy²⁸⁷) praktisch unverändert. Die vorher aus den Sauerstoff-Lagen abgeleiteten Wasserstoff-Lagen sind jetzt fixiert. Die Struktur enthält zwei Arten von Sauerstoff-Atomen, O_I und O_{II} . Die Wasserstoff-Atome sind mit O_{II} verbunden, liegen aber nicht auf der Verbindungsleitung von O_{II} und O_I (Abstand 2,650 Å), sondern bilden einen Winkel von 12,1°, d. h. die hier auftretende Wasserstoff-Brücke ist nicht linear (Abb. 22). Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf die Abstoßung der Wasserstoff-Atome durch Al^{3+} -Ionen zurückzuführen.

[A 161.22]

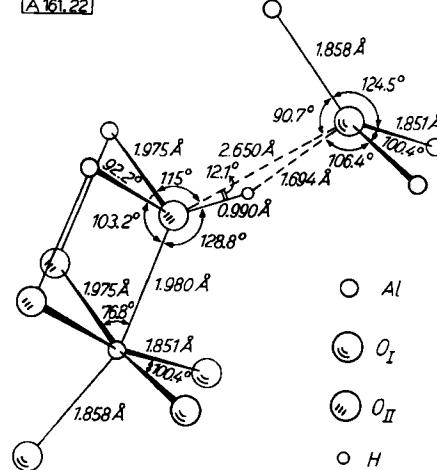


Abb. 22. Einige Bindungswinkel und zwischenatomare Abstände im Gitter des Diaspors. Nach Busing und Levy²⁸⁷)

Durch Neutronenbeugung sind z. B. auch die Strukturen von $Ca(OH)_2$ ²⁸⁸) und $LiOH$ ²⁸⁹) vollständig aufgeklärt worden.

Für Durchsicht eines Teils des Manuskripts danke ich Herrn Prof. Dr. W. Lüttke vom Organisch-chemischen Institut der Universität Göttingen. Danken möchte ich auch allen Mitarbeitern, die durch ihre Untersuchungen zur Entwicklung des vorliegenden Gebietes beigetragen haben. Dabei gilt mein besonderer Dank den Herren Dr. Hofmeister, Dr. Hofacker und Dr. Schwarzmann für wertvolle Hilfe und anregende Diskussionen.

Die Arbeiten meiner Forschungsgruppe wurden in dankenswerter Weise unterstützt durch den Herrn Bundesminister für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemie.

Eingegangen am 4. August 1961 [A 161]

wesentlich günstiger liegt, wird man in den zu untersuchenden Verbindungen den Wasserstoff möglichst durch Deuterium ersetzen.

²⁸⁵) Auch durch Elektronenbeugung ist gegebenenfalls eine Lokalisierung der Wasserstoff-Atome zu erreichen (R. E. Richards, Quart. Rev. (chem. Soc., [London]) 10, 482 [1956]).

²⁸⁶) W. Hoppe, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 103, 73 [1940]; 104, 11 [1942].

²⁸⁷) W. R. Busing u. H. A. Levy, Acta crystallogr. [Copenhagen] 11, 798 [1958].

²⁸⁸) W. R. Busing u. H. A. Levy, J. chem. Physics 26, 563 [1957].

²⁸⁹) H. Dachs, Z. Kristallogr. 112, 60 [1959].