

KARL FRIEDRICH JAHR und JOACHIM FUCHS

Zur Hydrolyse amphoterer Metallalkoxide, I

Allgemeine Grundlagen und Ergebnisse

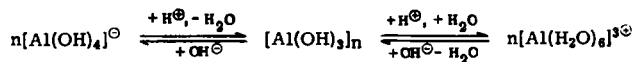
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 11. April 1963)

Bei vorsichtiger Hydrolyse eines im organischen Lösungsmittel gelösten amphoteren Metallalkoxides in Gegenwart von Anhydrobasen oder Anhydrosäuren entstehen Salze von — in der Regel mehrkernigen — Säuren oder Basen. Die Reaktionen verlaufen übersichtlicher als entsprechende Hydrolysen- und Kondensationsreaktionen im wäßrigen Medium, weil das Wasser nur als Reagenz, *nicht* als Solvens fungiert. — Die Verwendung der Hydrolysenreaktionen für analytische und präparative Zwecke, sowie ihre Bedeutung bei der Konstitutionsaufklärung von polykondensierten Ionen wird diskutiert.

Die Hydrolyse eines amphoteren Metallalkoxides führt in der Regel zur Bildung eines Hydroxides bzw. Oxidhydrates. Aus dem monomolekularen Alkoxid entsteht ein hochmolekulares, unlösliches Reaktionsprodukt. Der Hydrolyse überlagert sich also eine Kondensation.

Ziel der folgenden Untersuchungen ist es, bei diesem Kondensationsvorgang definierte, niedrig kondensierte Zwischenverbindungen durch Einhalten geeigneter Reaktionsbedingungen zu fassen. In wäßriger Lösung steht ein amphoterer Metallalkoxid bzw. Oxidhydrat in einem pH-abhängigen Gleichgewicht einerseits mit einem ein-kernigen Metallation, andererseits mit einem hydratisierten Metallkation (evtl. auch Oxo- oder Dioxometallion, z. B. SbO^{3+} oder UO_2^{2+}). Beispielsweise bestehen für das Aluminiumhydroxid die Gleichgewichte:

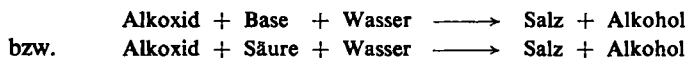


Die Reaktion vom monomeren Anion oder Kation zum Hydroxid oder Oxidhydrat erfolgt bei einigen Elementen ohne erkennbaren Übergang. Bei anderen dagegen lassen sich deutlich niedermolekulare Zwischenstufen, Polyanionen oder Polykationen, mit genau definiertem oder zumindest reproduzierbarem mittlerem Kondensationsgrad nachweisen. So existieren im obigen Gleichgewichtssystem im sauren Bereich zwischen pH ~ 5 und pH ~ 3.5 zweifellos Polykationen; dagegen sind Polyaluminationen in alkalischen Lösungen, also im Übergangsgebiet zwischen $[\text{Al}(\text{OH})_4]^\ominus$ und $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, nicht existenzfähig¹⁾. Der Kondensationsgrad eines Polyions in wäßriger Lösung gegebener Konzentration hängt von der Wasserstoffionenkonzentration $[\text{H}^\oplus]$ ab. Die Erfahrung hat jetzt gezeigt, daß auch der Kondensationsvorgang bei der Hydrolyse eines amphoteren Metallalkoxides im organischen Medium durch die

¹⁾ I. PERNOLL, Dissertat. Freie Universität Berlin 1962.

Anwesenheit von Basen und Säuren wesentlich beeinflußt wird. Die bis jetzt durchgeführten Untersuchungen lieferten folgende Ergebnisse: 1. Bei vorsichtiger Hydrolyse eines im organischen Lösungsmittel gelösten amphoteren Metallalkoxides lassen sich niedrig kondensierte Zwischenprodukte erhalten, wenn bei der Reaktion eine geeignete Base oder Säure zugegen ist. 2. Der Kondensationsgrad des Reaktionsproduktes hängt im wesentlichen vom pK -Wert der anwesenden Base oder Säure ab. 3. Ein amphoterer Metallalkoxid kann bei der Hydrolyse als Säurebildner (Metallsäureester) oder als Basebildner (Alkoholat) fungieren.

Die Reaktionen



lassen sich im allgemeinen so lenken, daß sie quantitativ zu Gunsten der Reaktionspartner der rechten Seite verlaufen, wenn man ein Lösungsmittel benutzt, in dem das gebildete Salz unlöslich ist, und wenn Alkoxid und Base (bzw. Säure) im Überschuß vorhanden sind. 4. Die Reaktionsprodukte sind stets frei von Kristallwasser, enthalten aber oft an dessen Stelle organische Lösungsmittel. 5. In den entstandenen Salzen liegen in der Regel Polyionen mit den gleichen Kondensationsgraden vor, wie sie in wäßriger Lösung auftreten; der Chemismus von Hydrolyse und Kondensation ist also der gleiche.

Auf Grund dieser allgemeinen Reaktionsbedingungen ergeben sich einige interessante praktische Anwendungsmöglichkeiten für die Hydrolysenreaktionen: 1. Dadurch, daß die Reaktionsprodukte kristallwasserfrei sind, läßt sich ihr Konstitutionswassergehalt leicht bestimmen. Dies ermöglicht Rückschlüsse auf den Konstitutionswassergehalt der Polyionen, die diese Verbindungen aufbauen. 2. Die Hydrolysenreaktionen erlauben eine Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln, wenn sie quantitativ zu Gunsten der Salzbildung verlaufen. Ein analytisches Verfahren auf der Grundlage einer derartigen Reaktion, nämlich die Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln durch Verseifung von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart von Ammoniak²⁾, haben wir bereits ausgearbeitet. 3. Da die Reaktionen im organischen Lösungsmittel ablaufen, in dem Wasser nur in Spuren zugegen ist, sind sie zur präparativen Darstellung hydrolysenempfindlicher Substanzen geeignet.

Die folgenden Untersuchungen über die Hydrolyse amphoterer Metallalkoxide, die in einer Reihe von Mitteilungen veröffentlicht werden sollen, dienen in der Hauptsache der Ermittlung des Konstitutionswassergehaltes von Polyionen. Für die Strukturaufklärung von Polyionen ist die Kenntnis ihres Konstitutionswassergehaltes unerläßlich. Da jedoch noch keine Möglichkeit besteht, den Konstitutionswassergehalt eines Polyions in wäßriger Lösung zu bestimmen, ist man auf die Untersuchung der aus wäßriger Lösung kristallisierten Salze von Polysäuren bzw. Polybasen angewiesen. Aus dem maximalen Base-Säure-Verhältnis läßt sich nicht zwangsläufig auf ihren Konstitutionswassergehalt schließen, weil Polyionen oftmals OH-Gruppen besitzen, deren Wasserstoff nicht durch Metall ersetzbar ist. Da sich die Salze aus wäßriger Lösung fast immer mit hohem Kristallwassergehalt abscheiden, besteht die Aufgabe

²⁾ K. F. JAHR und J. FUCHS, Z. Naturforsch. 14b, 470 [1959]; Z. analyt. Chem. 176, 269 [1960].

in der Unterscheidung zwischen Konstitutions- und Kristallwasser. Die hierfür geeigneten Verfahren (z. B. Thermogravimetrie, isothermer Abbau, IR-Spektrographie) liefern bei der Kompliziertheit der untersuchten Systeme nur selten eindeutige Ergebnisse. In vielen Fällen lassen sich die Methoden überhaupt nicht anwenden. So führt z. B. der thermische Abbau eines Polyvanadates zu keinem eindeutigen Ergebnis, weil vor der Abgabe der letzten Kristallwassermoleküle bereits unter Reduktion des Vanadins Sauerstoff frei wird. Die Abbauverfahren sollten ohnehin nicht die einzige Stütze für eine Konstitutionswasserbestimmung bilden. Diese Verfahren geben zwar exakt Auskunft darüber, wie leicht bzw. wie schnell die untersuchte feste Phase Wassermoleküle abgibt. Diese Aussage gestattet aber durchaus nicht immer eine sichere Entscheidung, ob die Wassermoleküle als Kristall- oder Konstitutionswasser gebunden waren. Unser neues Verfahren der Alkoxidhydrolyse beruht auf einer gänzlich anderen Grundlage und bietet somit eine wertvolle Ergänzung und Vergleichsmöglichkeit. Ein praktischer Vorteil des Hydrolysenverfahrens besteht darin, daß die schwierige Unterscheidung zwischen Kristall- und Konstitutionswasser entfällt, da das Wasser im Reaktionsprodukt ausschließlich Konstitutionswasser ist. Für dessen Bestimmung stehen prinzipiell zwei Methoden zur Verfügung: Eine genaue Analyse sämtlicher Bestandteile des Reaktionsprodukts oder die Bestimmung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse. Die zweite Methode ist bequemer und genauer. Sie versagt nur, wenn die Hydrolyse nicht vollständig verläuft, z. B. wenn das Reaktionsprodukt aus dem organischen Lösungsmittel nicht quantitativ ausfällt. In diesem Falle muß auf die erste Methode zurückgegriffen werden.

Beim Ablauf von Hydrolysen- und Kondensationsreaktionen in wäßriger Lösung fungiert das Wasser nicht nur als Reagenz, sondern auch als Lösungsmittel. Bei der Hydrolyse von Alkoxiden in organischen Lösungsmitteln, die Wasser in beträchtlichem Unterschuß enthalten, übt das Wasser *nur* die Funktion des Reagenzes aus. Weil die oft unübersichtlich verlaufenden Hydratationsvorgänge entfallen, wird die Interpretation der Beobachtungen sehr erleichtert.

Die Durchführung der Untersuchungen ist durch die Gewährung von ERP-MITTELN und von Mitteln der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT wesentlich gefördert worden. Die Verfasser danken dafür sehr herzlich.