

## 112. Arthur Rosenheim und Paul Frank: Über Salze des Zirkoniums.

[II. Mitteilung.]

(Eingegangen am 15. Februar 1907.)

Vor einiger Zeit wurde über Versuche berichtet, die darauf hielten, festzustellen<sup>1)</sup>, wie die Salze des Zirkoniums sich in wäßrigen und alkoholischen Lösungen verhalten, und bei denen es gelang, einige Komplexsalze des Zirkoniumchlorids, -bromids und -sulfats zu isolieren. In Fortsetzung dieser Untersuchungen wurden zunächst die aus den Lösungen einfacher Zirkoniumsalze sich ausscheidenden Verbindungen studiert.

Durch frühere Autoren ist schon festgestellt, daß im allgemeinen in wäßrigen Lösungen, selbst wenn dieselben sehr stark sauer sind, keine Verbindungen eines vierwertigen  $Zr^{IV}$ -Ions existenzfähig sind, sondern daß meist nur Zirkonylsalze des zweiwertigen  $ZrO^{II}$ -Ions entstehen. So konnte in neuerer Zeit Ruer<sup>2)</sup> in einer sehr gründlichen Untersuchung nachweisen, daß das Zirkonsulfat  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  in Wirklichkeit nicht das »normale« Sulfat des Zirkons sei, sondern sich wie eine komplexe Zirkonylschwefelsäure  $ZrO(SO_4H)_2 \cdot 3H_2O$  verhielt. Nur aus sehr stark salpetersauren Lösungen will Paykull<sup>3)</sup> ein »normales« Nitrat  $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  erhalten haben.

Die Angaben ferner über die aus neutralen Lösungen sich ausscheidenden sogenannten basischen Salze, die vielfach untersucht sind, lauten außerordentlich widerspruchsvoll.

Die erneute Untersuchung dieser Verhältnisse führte zu folgenden Ergebnissen.

Es wurden zunächst die aus stark mineralsauren Lösungen sich abscheidenden Stoffe studiert, wobei von den Phosphaten, die unlösliche, amorphe Niederschläge bilden, abgesehen wurde. Hierbei wurden im wesentlichen nur die älteren Angaben bestätigt. Aus salzsäuren und bromwasserstoffsäuren Lösungen schieden sich lediglich die schon bekannten Verbindungen  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  bzw.  $ZrOBr_2 \cdot 8H_2O$  ab.

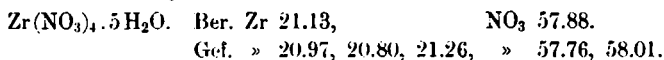
Anders verhielten sich die salpetersauren Lösungen. Auch hier kristallisierte zwar aus den in der Wärme eingeeugten Laugen lediglich das Zirkonylsalz  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  aus. Wurde jedoch eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung von frisch gefälltem Zirkoniumhydroxyd in Salpetersäure im Vakuum über Phosphorperoxyd

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 812 [1905].

<sup>2)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **42**, 87; **46**, 449.

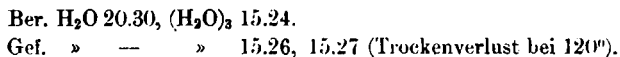
<sup>3)</sup> Oefvers Sv. Vetensk. Akad. Förh. **1873**, 22.

und Ätznatron bei ca. 15° eingedampft, so schieden sich aus der sirupösen Lauge schließlich große, wasserklare Prismen aus, die, auf der Zentrifuge von der Mutterlauge befreit, schnell analysiert wurden. Die Krystalle sind außerordentlich hygroskopisch und geben in trockner Atmosphäre unter Verwitterung schnell Salpetersäure ab. Es ist dies eine schon von Paykull beschriebene Verbindung.



Diese Verbindung wäre ihrer empirischen Zusammensetzung nach allerdings als Salz des  $\text{Zr}^{+++}$ -Ions aufzufassen; doch wäre es sehr leicht möglich, daß sie, analog dem Sulfat, als eine Zirkonylsalpetersäure  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu betrachten wäre. Versuche, diese Frage zu entscheiden, sind bisher infolge der großen Instabilität der Verbindung ergebnislos geblieben.

Das Zirkonsulfat ist, wie schon oben erwähnt, in neuester Zeit von Rürer gründlich studiert worden, und seine Beobachtungen wurden in allen Punkten vollständig bestätigt. Aus Lösungen der verschiedensten Schwefelsäurekonzentration scheidet sich dasselbe Sulfat  $\text{ZrO}(\text{SO}_4\text{H})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ab, dessen Verhalten als komplexe Zirkonylschwefelsäure Rürer einwandfrei erwiesen hat<sup>1)</sup>. Zwei Trockenversuche bei 100° und 120° ergaben in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen von Paykull, daß von den 4 Molekülen Wasser der Verbindung tatsächlich, dieser Annahme entsprechend, 1  $\text{H}_2\text{O}$  fest gebunden ist.



Daß die Zirkonylsalze in neutraler, wäßriger Lösung eine ziemlich schnell verlaufende Hydrolyse erleiden, die schließlich bis zum kolloidalen Zirkoniumhydroxyd führt, hat am Chloride Rürer<sup>2)</sup> exakt nachgewiesen. Es fragt sich nun, ob diese Hydrolyse direkt ohne Zwischenstufe verläuft, oder ob noch stärker basische Verbindungen als die Salze des  $\text{ZrO}^{++}$ -Ions existieren. Dafür, daß dies der Fall ist, spricht eine Beobachtung von Endemann<sup>3)</sup>, der aus absolut-alkoholischen Lösungen von Zirkonylchlorid durch Äther eine amorphe, leicht wasserlösliche Substanz der Zusammensetzung  $\text{Zr}_2\text{O}_3\text{Cl}_2 + aq$  ausfällte. Es bestand nun die Möglichkeit, daß diese Substanz nichts anderes als ein Gemenge von Zirkonylchlorid mit kolloidalem Zirkoniumhydroxyd sei; doch ist diese Annahme, die auch nach einigen qualita-

<sup>1)</sup> Die Frage nach der Konstitution dieser Verbindung, für die Rürer die Entscheidung zwischen den Formeln  $\text{ZrO}(\text{SO}_4\text{H})_2$  und  $(\text{ZrOSO}_4)\text{SO}_4\text{H}_2$  freiläßt, erscheint irrelevant und gegenwärtig kaum zu lösen.

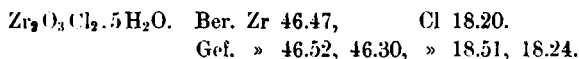
<sup>2)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **43**, 282.

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **11**, 219.

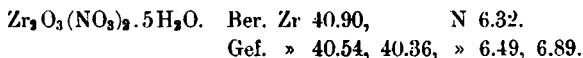
tiven Versuchen von Rürer nicht ganz auszuschließen wäre, nach den folgenden Beobachtungen sehr wenig wahrscheinlich.

Es wurden nämlich aus alkoholischen Lösungen des Nitrats und Rhodanids Substanzen ausgefällt, die im Verhalten und der Zusammensetzung dem Endemannschen Chloride ganz analog waren, und aus neutralen, wäßrigen Lösungen des Sulfats — von dem alkoholische Lösungen sich nicht darstellen lassen — wurden, wie in der ersten Mitteilung beschrieben ist, krystallisierte Kalium-, Rubidium- und Caesiumsalze gewonnen, die ebenfalls von einem  $Zr_2O_3$ -Radikal sich ableiten.

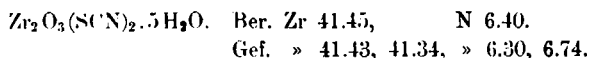
Das aus alkoholischen Lösungen von Zirkonoxychlorid durch Zusatz von Äther gefällte Pulver hatte lufttrocken die Zusammensetzung<sup>1)</sup>:



Zirkonylnitrat löst sich, fein gepulvert, nach längerem Kochen klar in absolutem Alkohol; auch aus dieser Lösung wird ein weißes, leicht wasserlösliches Pulver durch Äther ausgefällt.



Eine Lösung von frisch gefälltem Zirkonhydroxyd in 10-prozentiger Rhodanwasserstoffsäure wurde auf dem Wasserbade eingengt, bis ein gelblicher Sirup verblieb; dieser wurde in absolutem Alkohol aufgenommen und aus dieser Lösung durch Äther ein amorpher, in Wasser und Alkohol leicht löslicher, weißer Niederschlag ausgefällt. Derselbe zeigte lufttrocken die analoge Zusammensetzung, wie das eben erwähnte Nitrat und Chlorid.



Über die Bildung von Komplexsalzen der Zirkoniumhalogenide und des Zirkoniumsulfats ist schon in der ersten Mitteilung berichtet worden. Es wurden aus sauren, absolut-alkoholischen Lösungen des Chlorids und Bromids durch Zusatz von Pyridinium- und Chinolinumhalogeniden Verbindungen der Zusammensetzung  $R_2ZrCl_6$  bzw.  $R_2ZrBr_6$  gefällt.

Aus wäßrigen Lösungen des Sulfats wurden durch Zusatz von Kalium-, Rubidium- und Caesiumsulfat krystallinische Niederschläge der Zusammensetzung  $R_2Zr_2O_3(SO_4)_2 + aq$  erhalten. Diese letzteren Verbindungen sind, wie hier hinzugefügt werden möge, in reinem Wasser sehr leicht hydrolysierbar und müssen deshalb bei mittlerer

<sup>1)</sup> Durch Verbrennung wurde nachgewiesen, daß die Substanz keinen Alkohol oder Äther enthält.

Temperatur, unter möglichster Vermeidung des Siedens der Lösungen, aus verdünnten Alkalisulfatlösungen umkrystallisiert werden.

Aus einer mit Zirkoniumhydroxyd in der Siedehitze abgesättigten, wäßrigen Lösung von Kaliumhydrosulfat wurde ferner das in Blättchen (nicht wie früher angegeben in Nadeln) krystallisierende Salz  $Zr(SO_4K)_4 \cdot 3H_2O$  erhalten. Es gelang später, eine analoge, in Nadeln krystallisierende, leicht in Wasser lösliche Natriumverbindung darzustellen.

$Zr(SO_4Na)_4 \cdot 4H_2O$ . Ber. Zr 14.22, Na 14.44,  $SO_4$  60.19.  
Gef. » 14.23, 14.80, » 14.12, 14.10, » 59.80.

Vom Zirkoniumnitrat konnten dagegen bisher keine beständigen Doppelsalze erhalten werden. Es entspricht diese Tatsache der allgemein beobachteten geringen Neigung des Nitrations zur Komplexbildung.

Aus Lösungen von Zirkoniumhydroxyd in absolut-alkoholischer Rhodanwasserstoffsäure<sup>1)</sup> fallen bei Zusatz von Pyridinium- und Chinoliniumrhodanid gelblichweiße, krystallinische Niederschläge aus. Dieselben sind außerordentlich unbeständig, zerfließen an der Luft sehr schnell oder zersetzen sich unter Polymerisation der Rhodanwasserstoffsäure. Immerhin machen es die ausgeführten Analysen, die allerdings nur Näherungswerte ergaben<sup>2)</sup>, wahrscheinlich, daß hier homogene Verbindungen vorliegen, die in ihrer Zusammensetzung den Halogenverbindungen entsprechen:  $R_2Zr(SCN)_6$ .

Die Oxalate und Doppeloxalate des Zirkoniums sind schon mehrfach, zuletzt von Venable und Baskerville<sup>3)</sup>, sowie von A. Mandl<sup>4)</sup>, untersucht worden. Trotzdem sind die Angaben über ihre Bildungsvorgänge recht widerspruchsvoll.

<sup>1)</sup> Dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in eine alkoholische, 10-prozentige Ammoniumrhodanidlösung und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Ammoniumchlorids. Die Lösung enthielt einen geringen Überschuß von Ammoniumrhodanid und etwas Ammoniumchlorid.

<sup>2)</sup> Es wurden folgende Werte erhalten, die mit Vorbehalt angeführt sein mögen, da für die Reinheit der Substanzen nicht unbedingt gebürgt werden kann;

Pyridiniumsalz:

$(C_5H_5N)_2Zr(SCN)_6$ . Ber. Zr 15.15, N 18.74, SCN 58.13.  
Gef. » 14.00, 14.24, » 18.82, » 61.20, 61.22.

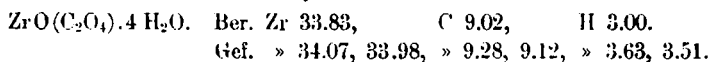
Chinoliniumsalz:

$(C_9H_7N)_2Zr(SCN)_6$ . Ber. Zr 12.98, N 16.01, SCN 49.83.  
Gef. » 13.52, 12.92, » 15.63, 15.07, » 50.95, 51.02.

<sup>3)</sup> Amer. Chem. Journ. **19**, 12 [1896].

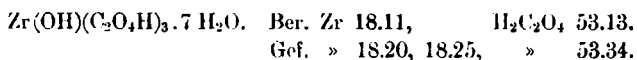
<sup>4)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **37**, 267 [1903].

Versetzt man eine wäßrige Lösung eines Zirkonylsalzes — des Chlorids und Nitrats — mit Oxalsäure, so entsteht ein gelatinöser, im Überschuß des Fällungsmittels löslicher Niederschlag. Da der Niederschlag zunächst unfiltrierbar sich ähnlich wie ein Kolloid verhielt, so wurde der Lösung eine verdünnte Natriumacetatlösung zugesetzt, die den Niederschlag zum Absetzen brachte. Die abfiltrierte, gründlich ausgewaschene und lufttrockne Verbindung war ein weißes, in kaltem Wasser unlösliches, durch heißes Wasser hydrolytisch zersetzbares Pulver. Ihre Analyse führte zu der Formel:



Venable und Baskerville beschreiben dieselbe Verbindung mit einem Gehalt von 1 Mol. Wasser.

Während diese Verbindung in ihrer Zusammensetzung den normalen Zirkonylsalzen entspricht, wird aus einer mit Zirkoniumhydroxyd in der Siedehitze abgesättigten, wäßrigen Oxalsäurelösung beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure ein stärker saures Zirkonoxalat erhalten, das in großen, klaren Prismen krystallisiert. Dieselben scheiden sich zugleich mit der in Nadeln krystallisierenden, überschüssigen Oxalsäure aus und werden von diesen mechanisch getrennt. Die Analyse der Substanz ergab Werte, die mit den Angaben von Venable und Baskerville übereinstimmten:



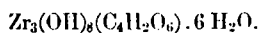
Die Konstitution dieser Verbindung läßt sich nicht mit Sicherheit ermitteln; es wäre möglich, daß ihr die verdoppelte Formel  $\text{Zr}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_6 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$  zuzuschreiben ist. Jedenfalls repräsentiert sie eine Sättigungsstufe des Zirkoniums, für die bei den mineralsauren Salzen des Elementes Analoga nicht erhalten wurden. Ihre Existenz ist jedenfalls der Neigung der Zirkonoxalsäure zur Komplexbildung zuzuschreiben, die schon von Paykull, sowie von Venable und Baskerville und von Mandl durch die Darstellung von Zirkoniumalkalioxalaten aus wäßrigen Lösungen erwiesen wurde. Auch hier konnten die Angaben der früheren Autoren bestätigt werden. Durch Absättigung von wäßrigen Lösungen der Alkalihydrooxalate mit Zirkoniumhydroxyd erhält man gut krystallisierende Zirkoniumalkalitetraoxalate; dargestellt wurde das Kaliumsalz:  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4\text{K})_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Das Zirkoniumtartrat beschreibt Hornberger<sup>1)</sup> als einen amorphen Niederschlag, der bei Zusatz von Weinsäure zu Lösungen von Zirkonylsalzen entstehe. Er findet, daß seine Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 188, 232.

der Formel  $ZrO(C_4H_4O_6)$  entspricht. Die erneute Untersuchung dieser Substanz ergab hiervon abweichende Resultate.

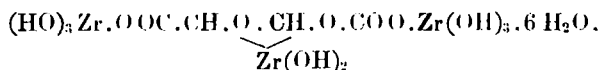
Der Niederschlag, der bei vorsichtigem Zusatz von Weinsäurelösung zu einer Lösung von Zirkonylchlorid entsteht, setzt sich — anders wie das oben beschriebene Oxalat — gut ab und ist gut filtrierbar. Lufttrocken ist er ein amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren und in Alkali. Aus letzteren Lösungen wird es durch Zusatz von Säuren unverändert wieder ausgefällt. Die Analysen verschiedener Darstellungen der Substanz führten zu der Formel:



Ber. Zr 41.09, C 7.25, H 2.64.

Gef. » 40.36, 40.70, 40.45, » 7.84, 7.48, 7.35, » 2.71, 2.96, 2.72.

Strukturell würde diese Verbindung durch folgende Formel erklärt werden:



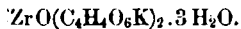
in der, wie bei vielen anderen Metalltartraten, der Ersatz der Hydroxylwasserstoffatome der Weinsäure durch Metall angenommen ist. Andere Zirkoniumtartrate konnten nicht erhalten werden. Aus den Lösungen obiger Verbindungen in Weinsäure krystallisierte die überschüssige Weinsäure unverändert aus, und Zirkoniumhydroxyd ist in wäßrigen und alkoholischen Weinsäurelösungen nicht wesentlich löslich.

Dagegen spricht die Löslichkeit dieses Salzes in Alkalien für die Existenz komplexer Alkalizirkoniumtartrate. Hiermit stimmt eine Beobachtung von Rimbach und Schneider<sup>1)</sup> überein, die feststellten, daß das optische Drehungsvermögen von alkalischen Weinsäurelösungen durch Zusatz von Zirkonylsalzen außerordentlich erhöht wird, ein Vorgang, der, wie in zahlreichen Fällen nachgewiesen ist, sehr häufig durch die Entstehung komplexer Tartrationen hervorgerufen ist. Mandl will denn auch aus Lösungen von Zirkoniumcarbonat in überschüssigem Kaliumhydrotartrat eine Verbindung der Zusammensetzung:  $K_1Zr_3(C_4H_4O_6)_1 \cdot 8 H_2O$  erhalten haben.

Während der drehungssteigernde Einfluß von Zirkonylsalzen auf Weinsäurelösungen den Beobachtungen von Rimbach und Schneider entsprechend sich vollständig bestätigte, konnte die von Mandl beschriebene Verbindung nicht erhalten werden. Kaliumhydrotartratlösungen nahmen nur sehr geringe Mengen Zirkoniumcarbonat — dargestellt nach den Angaben von Mandl — auf und gaben beim Konzentrieren nur unhomogene Gemenge.

<sup>1)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. **44**, 482.

Dagegen krystallisierten aus den Auflösungen des oben beschriebenen Zirkoniumtartrats in der zur Lösung gerade notwendigen Menge Ätzkali beim Einengen zur Sirupkonsistenz kleine, sehr leicht in Wasser lösliche, weiße Nadeln aus.



Ber. Zr 17.86, K 14.61, C 17.98, H 3.45.

Gef. » 18.37, 18.30, » 14.57, 14.28, » 18.45, 17.19, » 3.27, 3.07.

Dieselbe Verbindung wird aus Lösungen von 2 Mol. Weinsäure, 1 Mol. Zirkonylnitrat und 4 Mol. Ätzkali erhalten, nachdem zuerst das entstandene Kaliumnitrat auskrystallisiert ist. Aus natriumhaltigen Lösungen konnte dagegen ein analoges Natriumsalz nicht isoliert werden; sie trockneten, ohne zu krystallisieren, zu sirupösen Massen ein. Die Auflösung des Zirkoniumtartrats in Ammoniak endlich lieferte unter Abgabe des Ammoniaks beim Eindunsten wieder das angewandte Tartrat.

Das erhaltene Kaliumsalz ist in seiner Zusammensetzung den von Rosenheim und Davidsohn<sup>1)</sup> beschriebenen Thoriumalkalitartraten  $\text{ThO}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{R})_2 + \text{aq}$  vollkommen analog. Es ist, wie alle Reaktionen zeigen, das Kaliumsalz einer stark komplexen Zirkoniumweinsäure.

Nach Abschluß der vorstehenden Abhandlung erschien in allerletzter Zeit eine Arbeit von A. Müller<sup>2)</sup>: »Über Zirkoniumsalze und kolloidales Zirkoniumoxydhydrat«, in der der Verfasser nach sehr beachtenswerten Versuchen über die Darstellung von kolloidalem Zirkoniumhydroxyd, auf Grund der Feststellung, daß käufliche Präparate von Zirkonylnitrat nicht konstant zusammengesetzt sind und beim wiederholten Eindampfen ihrer wäßrigen Lösungen hydrolytisch Salpetersäure abspalten, zu dem Schlusse kommt<sup>3)</sup>: »Das Zirkoniumnitrat ist kein Salz von konstanter Zusammensetzung« und ferner »Alle Formeln für basische Zirkoniumnitrate sind aus der Literatur zu streichen«. Diese Folgerungen aus der übrigens schon längst bekannten leichten Hydrolysierbarkeit von Zirkoniumsalzen schießen weit über das Ziel hinaus. Das Zirkonylnitrat  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ist in gut krystallisierter Form darstellbar und verhält sich in frischer, wäßriger Lösung unzweifelhaft wie ein Elektrolyt, und das dem »Endemannschen Chloride« entsprechende Nitrat  $\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, und ist primär in diesen Lösungen sicher als Elektrolyt vorhanden. Daß in den Lösungen beider Stoffe sekundär hydrolytische Vorgänge eintreten, ebenso wie Rüter für die Chloride schon nachgewiesen hat und wie es in der

1) Ztschr. für anorgan. Chem. **35**, 438.

2) Ztschr. für anorgan. Chem. **52**, 316.

3) l. c., S. 322.

vorliegenden und folgenden Abhandlung für andere Zirkoniumsalze hervorgehoben ist, berechtigt keineswegs dazu, die Existenz dieser Stoffe als chemische Individuen summarisch zu leugnen. Dasselbe gilt für die analogen Annahmen Müllers über andere Verbindungen, wie das Zirkoniumoxalat, das er als Adsorptionsverbindung des Zirkoniumhydrogels auffassen will, eine Auffassung, die nach den vorliegenden Versuchen, bei denen aus Lösungen verschiedener Konzentration ein konstant zusammengesetzter Niederschlag erhalten wurde, nicht stichhaltig ist.

Andererseits soll nicht geleugnet werden — ja es ist sogar im Anfange dieser Abhandlung hervorgehoben —, daß manche ältere Angaben über basische Zirkoniumsalze unrichtig sind.

Wissenschaftl.-chem. Laboratorium, Berlin, N. 14. Februar 1907.

**113. Arthur Rosenheim und Julian Hertzmann:  
Zirkoniumtetrachlorid und kolloidales Zirkoniumhydroxyd.**

[III. Mitteilung.]

(Eingegangen am 15. Februar 1907.)

In der voranstehenden Untersuchung über die Bildung von Salzen des Zirkoniums in wäßriger und alkoholischer Lösung hat sich in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen ergeben, daß im allgemeinen unter diesen Bedingungen nur Verbindungen sauerstoffhaltiger Zirkoniumradikale entweder von  $ZrO^{\cdot\cdot}$  oder  $Zr_2O_3^{\cdot\cdot}$  entstehen. Nur in den Fällen, in denen ausgesprochene Neigung zur Komplexbildung besteht, bilden sich Verbindungen, in denen mehr als zwei Valenzen des Zirkoniums direkt durch saure Reste gebunden sind. Dieser maßgebende Einfluß hydrolytischer Vorgänge auf die Gestaltung dieser Stoffe ist bei den schwach elektropositiven Eigenschaften des Elementes ganz natürlich. Es war deswegen notwendig, zur Darstellung von Verbindungen des Elementes mit schwächeren organischen Säuren unter Bedingungen zu arbeiten, bei denen eine Hydrolyse ausgeschlossen war, und es wurden in dieser Richtung einige Reaktionen des wasserfreien Zirkoniumtetrachlorids untersucht.

Das Verhalten organischer Stoffe gegen Zirkonium hat eingehender nur Mandl<sup>1)</sup> studiert. Er arbeitete ausschließlich in wäßrigen Lösungen und konnte daher nur in den Fällen zu besser charakterisier-

<sup>1)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **37**, 252.