

## Sulfate von Metallen hoher Wertigkeitsstufe.

Von

**E. Hayek und A. Engelbrecht.**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

*(Eingelangt am 28. Febr. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1949.)*

Die Ladung alleinstehender Ionen in Kristallgittern oder hydratisierter Ionen in Lösungen findet mit dem positiven Wert 4 eine obere Grenze. Die polarisierende Wirkung eines hochgeladenen positiven Ions auf seine negativen Partner nimmt mit steigender Ladung so stark zu, daß auch die Bindung mit den elektronegativsten Elementen, Sauerstoff, Chlor und Fluor einen mit der Ladung zunehmend homöopolaren Charakter annimmt. Es würde z. B. ein isoliertes 7wertiges Manganion, in Wasser gebracht, sofort nach  $\text{Mn}^{7+} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_4' + 8 \text{H}^+$  reagieren. In dem so entstandenen Permanganation liegen zwar stark polarisierte Bindungen zwischen Mangan und Sauerstoff vor, aber keine Ionen. Die elektrochemische Wertigkeit 7 des Mangans entspricht seiner elektrochemischen Wirksamkeit, aber nicht dem physikalischen Zustand der Manganatome in dem Sinne, daß sie 7fache Ladung aufweisen.

Das Auftreten isolierter hochwertiger Ionen in obigem Sinne in Festkörpern wird am ehesten dann zu erwarten sein, wenn man diese Ionen abgeschlossenen Komplexen gegenüberstellt, welche nicht polarisierbar sind, die also zunehmend starker Polarisationswirkung ausgesetzt, annähernd unpolarisiert bleiben, bis sie schließlich in ihre Bestandteile zerfallen. Dies könnte bei den Salzen der stabilen Sauerstoffsäuren der Fall sein. Tatsächlich sind aber bisher von Metallen der Wertigkeit 5 und höher keine neutralen Sauerstoffsalze bekannt geworden. Definierte wasserfreie Oxysalze dieser Art sind auch nur in den Uranylsalzen bekannt.

Die Entstehung solcher Oxysalze kann man formal so ableiten, daß eine Konkurrenz des hochgeladenen Kations mit dem Zentralion des Säureanhydrids um Sauerstoffatome vor sich geht, welche erst dann zugunsten der Bildung des Anions aus dem Säureanhydrid entschieden

wird, wenn das Kation schon eine gewisse Sättigung erfahren hat. Es bildet sich also aus  $U^{6+} + UO_2^{++}$ , bevor die Salzbildung eintreten kann.

Man wird demnach, wenn man Reaktionen durchführt, bei denen die Bildung hochgeladener isolierter Kationen möglich wäre, wenn nicht solche entstehen, zumindest Oxyverbindungen erhalten können. In den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen wurden bisher unbekannte Salze, und zwar neutrale Sulfate mit isolierten Kationen, noch von 4wertigen Elementen erhalten, während 5- und 6wertige nur mehr Oxyverbindungen ergaben.

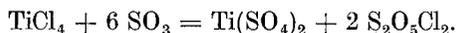
Für die Beurteilung der Stabilität der in Frage kommenden Neutralsalze sind außer der Polarisierung auch die räumlichen Verhältnisse wichtig. Unter Heranziehung der *Goldschmidtschen* Ionenradien ergibt sich für das Sulfat des Titans als kleinstem hier behandeltem Kation der Radienquotient 0,28, der noch eine Viererkoordination gestattet und einem Quarztyp entsprechen könnte. Auch bei den zu erwartenden Verbindungen vom Typ  $A_2B_5$  und  $AB_3$ , den Sulfaten 5- und 6wertiger Metalle, sinkt das Radienverhältnis nicht unter den Wert, der die Koordinationszahl 4 erlaubt, nur das Chrom-6-sulfat liegt mit 0,22 gerade an der Grenze. Für Verbindungen dieser Typen lassen sich aber kaum Voraussetzungen einer Struktur machen. Es sind auch keine Modellsubstanzen mit 1- und 3wertigen Ionen bekannt, bemerkenswerterweise auch nicht das wasserfreie Nitrat und Perchlorat des Aluminiums. Chromtrioxyd kommt als Modell für Sulfate großer Kationen in Frage. In diesem ist das Metall oktaedrisch von sechs Anionen umgeben, wobei jedes Anion mit einem anderen Nachbaroktaeder gemeinsam ist.

In bezug auf das Verhalten der Neutralsalze hochwertiger Kationen wird man voraussagen können, daß sie schwer flüchtig wären, wenn sie nicht leicht flüchtiges Säureanhydrid abspalten würden, und daß sie auch in den wenigen Lösungsmitteln, die der hohen Oxydationskraft Widerstand leisten, nicht löslich sein werden. Dasselbe gilt, wenn auch in verringertem Maße, von den entsprechenden Oxyverbindungen. Die thermische Beständigkeit wird abnehmen mit steigender Wertigkeit, sinkendem Ionenradius und bei Übergang von Ionen des Edalgastyps zu solchen mit 18 Elektronen in der Außenschale und weiter zu solchen noch geringerer Symmetrie.

### Allgemeine Ergebnisse.

Aus den vorstehenden allgemeinen Überlegungen geht hervor, daß Reaktionen nicht zum Ziel der Gewinnung von Salzen hochwertiger Kationen führen können, wenn Wasser in irgendeiner Form, sei es auch gebunden in  $H_2SO_4$ , vorhanden ist, weil es zur Bildung von Oxysalzen Anlaß geben muß. Andererseits kann auch Umsetzung mit  $SO_3$  bei höheren Temperaturen nicht erfolgreich sein, weil die zu erwartenden Verbindungen

thermisch empfindlich sein werden. Wir wählten daher die Umsetzung mit  $\text{SO}_3$  in Lösung unter  $100^\circ$  und verwendeten Sulfurylchlorid als Lösungsmittel für hochwertige Metallchloride und  $\text{SO}_3$ . Dabei bildet sich Pyrosulfurylchlorid, wie in folgendem Beispiel des Titans:



Die Umsetzung geht dabei über Oxychlorid, wie sich aus der Farbänderung der analogen Reaktion mit  $\text{WCl}_6$  ergab. Bei diesem wird die zunächst braune Lösung bei Zugabe von  $\text{SO}_3$ -Lösung zunächst violett, dann über die Farbe des löslichen  $\text{WOCl}_4$  gelb und nun erst beginnt die Ausfällung des unlöslichen farblosen  $\text{WO}(\text{SO}_4)_2$ . Hergestellt wurden auf solche Weise:  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$ ,  $\text{CrO}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{MoO}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{WO}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ .

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist sehr wechselnd. Zum Teil ging sie momentan und unter Wärmeentwicklung vor sich, und zwar bei den Verbindungen, welche Ionen mit Edelgaskonfiguration liefern, wie Titan, Vanadin und Wolfram, in der Wertigkeit, die der Stellung im Periodensystem entspricht. Bei Zinn und Antimon hingegen, welche als Ionen dieser Wertigkeit Achtzehnerkonfiguration aufweisen, dauerte die vollständige Reaktion bei Siedetemperatur des  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ( $69^\circ$ ) mehrere Tage.

In einigen Fällen entstanden zuerst Additionsverbindungen des Chlorids mit  $\text{SO}_3$ , die sich bei längerem Kochen zersetzten, besonders wenn ein Überschuß von  $\text{SO}_3$  vorhanden ist. Solche Additionsprodukte, die sie als Salze der Chlorsulfonsäure ansprachen, haben *Lutschinsky* und *Lichatschewa*<sup>1</sup> isoliert, ohne die weitere Reaktion zu untersuchen.

Die erhaltenen Sulfate und Oxyulfate sind in Sulfurylchlorid völlig unlöslich, äußerst feuchtigkeitsempfindlich und meistens sehr feinteilig. Infolge der großen Oberflächenentwicklung war die Entfernung des anhaftenden Lösungsmittels trotz seines hohen Dampfdruckes sehr schwer. Es gelang auch durch Evakuieren auf 0,001 mm Hg bei Zimmertemperatur innerhalb mehrerer Stunden nicht, auf unter einige Prozente Chlorgehalt zu kommen. Am besten gelang die Entfernung des  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  durch kontinuierliches Spülen des Gasraumes über den Sulfaten mit strengstens getrocknetem Stickstoff. Auch so gelang es aber kaum, unter  $\frac{1}{2}\%$  Cl zu kommen. Dieser Gehalt war nicht auf unzersetzte Metallchloride zurückzuführen, denn auf diese läßt sich einfach durch Erhitzen prüfen, wobei die Chloride absublimentieren, die Sulfate aber nur  $\text{SO}_3$  abspalten. Wenn bei der Analyse der Substanzen eine dem Chlorgehalt entsprechende Korrektur an der gefundenen Sulfatmenge

<sup>1</sup> G. P. *Lutschinsky* und I. A. *Lichatschewa*, Z. anorg. allg. Chem. **226**, 333 (1936); vgl. ferner Chem. Zbl. **1939 II**, 2757.

angebracht wurde, ergab sich gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

Außer den guten Lösungseigenschaften des Sulfurylchlorids für die Metallchloride ist es durch die automatische Ausschließung des Wassers besonders vorteilhaft, mit dem es bei erhöhter Temperatur und einem Überschuß von  $\text{SO}_3$  sofort zur Chlorsulfonsäure reagiert. Diese bleibt in Lösung und stört die Sulfatbildung nicht, sie läßt sich wie das überschüssige  $\text{SO}_3$  mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  auswaschen. Die Stabilität des  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  gegenüber der oxydierenden Wirkung der 5- und 6wertigen Metalle war noch ausreichend, zumindest in Gegenwart von überschüssigem Chlor, welches seine Dissoziation in  $\text{SO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  vermindert. Durch 7wertiges Mangan wird es jedoch unter den gegebenen Umständen unter Chlorentwicklung oxydiert.

Neben der Umsetzung der Chloride bzw. Oxychloride der Metalle hoher Wertigkeit wurde in einigen Fällen auch die der Bromide untersucht. Hierbei bildete sich neben dem Sulfat bzw. Oxysulfat an Stelle des nicht bekannten Pyrosulfurylbromids  $\text{SO}_2$  und Brom. Die Umsetzung ging langsamer als die des Chlorids vor sich, Anlagerungsverbindungen waren nicht festzustellen. Die vollständigere Absättigung der Koordinationssphäre durch das größere Brom ist für diese beiden Tatsachen verantwortlich.

Bezüglich der Zusammensetzung der Verbindungen ist die Frage nicht leicht entscheidbar, ob es sich um Sulfate bzw. Oxysulfate oder Oxypyrosulfate handelt, da ja z. B.  $\text{WO}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{WO}_2(\text{S}_2\text{O}_7)$  dasselbe Analysenresultat ergeben. Eine eindeutige Entscheidung ließe sich nur durch Röntgenstrukturanalyse erzielen. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann man aber Schlüsse ziehen aus einem Vergleich mit den Verbindungen, die man durch analoge Umsetzung der 3wertigen Metalle zu bekannten Produkten erhält. Es wurden deshalb  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$  und  $\text{CeCl}_3$  mit  $\text{SO}_3$  in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ -Lösung umgesetzt. Die Produkte waren identisch mit den bekannten normalen Sulfaten. Dementsprechend kann man erwarten, daß auch die hochwertigen Metalle unter den gleichen Umständen keine Pyrosulfate, sondern Sulfate bilden, und in diesem Sinne wurden auch alle in Frage kommenden Formeln gebildet.

Auch die thermische Zersetzung gibt keinen Anhalt über den Aufbau der Produkte, da eine stufenweise Abgabe von  $\text{SO}_3$ , wie man sie bei vorsichtigem Erhitzen beobachtet, in gleicher Weise aus dem  $\text{WO}(\text{SO}_4)_2$  wie aus  $\text{WO}_2(\text{S}_2\text{O}_7)$  zu erwarten ist. Alle erhaltenen Verbindungen beginnen schon zwischen  $100^\circ$  und  $200^\circ$   $\text{SO}_3$  abzuspalten. Erwartungsgemäß begünstigt Kleinheit des Metallions und zunehmende Ladung die thermische Instabilität.

Das gesteckte Ziel der Gewinnung von Salzen mit isolierten Kationen, also neutraler Salze, wurde bei den nachstehend wiedergegebenen Ver-

suchen nur bei den 4wertigen Metallen Titan, Uran und Zinn erreicht. Damit wurde die Reihe der bisher bekannten Sulfate der vierten Gruppe des Periodensystems von Elementen, die schwerer sind als Silizium, vollständig. Eine Ungewißheit besteht nur beim Germanium, wo Schwarz und Mitarbeiter<sup>2</sup> die Reaktion  $\text{GeCl}_4 + 6 \text{SO}_3 = \text{Ge}(\text{SO}_4)_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  ohne Lösungsmittel durchgeführt haben. Dabei wird angegeben, daß beim Abdestillieren des Pyrosulfurylchlorids der Rückstand plötzlich erstarrt. Da die von uns erhaltenen Sulfate unschmelzbar und in  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  unlöslich sind, ist dasselbe auch für das Germanium zu erwarten und ein Erstarren erscheint unwahrscheinlich. Eine Überprüfung der Reaktion war uns in Ermangelung von Germaniumverbindungen nicht möglich.

Salze von 5- und höherwertigen isolierten Kationen könnten vielleicht auf analogem Wege durch Darstellung der Phosphate zu erhalten sein, weil die höhere Ladung des Phosphations durch das geänderte Ionenverhältnis günstiger ist. Ferner läßt sich auch erwarten, daß die Umsetzung von Fluoriden Fortschritte erzielen läßt, insbesondere dort, wo die hochwertigen Chloride nicht stabil sind. Versuchsreihen beider Art sind in Angriff genommen.

### Spezielle Versuchsergebnisse.

$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ . Das wasserfreie neutrale Titansulfat war bisher nicht bekannt. Beim Eintropfen einer Lösung von  $\text{SO}_3$  in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{TiCl}_4$ , welches ebenfalls in Sulfurylchlorid gelöst ist, in den Mengenverhältnissen der oben gegebenen Reaktionsgleichung, fällt unter starker Erwärmung ein gelber Niederschlag, welcher einer von *Lutschinsky* (l. c.) angegebenen Additionsverbindung entsprechen dürfte. Beim Erhitzen unter Rückflußkühlung verändert sich die Farbe in Weiß. Nach 12 Stunden wurde abgekühlt, filtriert und mit reinem Sulfurylchlorid gewaschen. Durch Evakuieren wurde die Hauptmenge des  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  entfernt, die letzten Anteile werden nur sehr schwer abgegeben. Nach 7tägigem Überleiten von durch  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknetem Stickstoff war der Cl-Gehalt auf  $2\frac{1}{2}\%$  zurückgegangen, nach weiteren 7 Tagen auf  $0,7\%$ .

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
Ti . . . . .	20,41	20,01	19,96
SO <sub>3</sub> . . . . .	65,64	66,21	66,71
Cl . . . . .	0,70	0,70	0,0

Das Salz ist ein weißes, äußerst hygroskopisches Pulver, das sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung löst. Die  $\text{SO}_3$ -Abspaltung beginnt bei  $150^\circ$ , geht deutlich in zwei Stufen vor sich und ist erst bei schwacher Rotglut vollendet.

<sup>2</sup> R. Schwarz, P. Schenk und H. Giese, Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 362 (1931).

Die entsprechende Reaktion mit  $\text{TiBr}_4$  ging, wie oben beschrieben, aber viel langsamer vor sich, unter Abscheidung von Brom.

$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ . Ein wasserfreies Zinn-4-sulfat war ebenfalls nicht bekannt. Die wie beim Titan durchgeführte Reaktion führt auch hier zunächst zu einem farblosen Additionsprodukt, das sich aber im Überschuß von  $\text{SO}_3$  löst. Die Reaktion ist unter Rückflußkühlung erst nach 40 Stunden beendet. Die Isolierung erfolgte in gleicher Weise wie beim Titansalz, die Chlortfernung macht dieselben Schwierigkeiten, das Salz ist auch ebenso feinteilig und hygroskopisch.

	Gefunden		Berechnet
Sn . . . . .	37,13	36,92	38,19
$\text{SO}_3$ . . . . .	52,51	51,45	51,52
Cl . . . . .	0,65	0,63	0,0

$\text{V}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$ . Zur Darstellung dieses Oxysulfats wurde  $\text{VOCl}_3$  in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  nach folgender Gleichung wie in den obigen Beispielen umgesetzt:



Zunächst fiel eine tiefrotbraun gefärbte Additionsverbindung aus, die sich bei zweitägigem Kochen aufhellte, wenn während des Kochens Chlor durchgeleitet wurde, um Oxydation des in geringem Maße in  $\text{SO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  gespaltenen Sulfurylchlorids und Bildung von 4wertigem Vanadin zu verhindern. Das abfiltrierte Produkt ist gelb und äußerst wasserempfindlich. Beim Lösen in Wasser mit heftiger Reaktion entwickelt sich sofort unter geringer Reduktion des Vanadiums aus dem anhaftenden  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  Chlor.

Nach 20tägigem Überleiten von trockenem Stickstoff sank der Chlorgehalt unter 1%. Die Analyse ergab dann:

	Gefunden		Berechnet
V . . . . .	19,26	19,59	20,30
$\text{SO}_3$ . . . . .	64,30	64,22	63,78
Cl . . . . .	0,79	0,92	0,00

$\text{Sb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$ . Es wurde  $\text{SbCl}_5$  in gleicher Weise wie in den obigen Beispielen umgesetzt nach  $2 \text{SbCl}_5 + 14 \text{SO}_3 = \text{Sb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4 + 5 \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ . Die Umsetzung war erst nach 10 Tagen beendet, wobei ein deutlich kristallines, farbloses Produkt resultierte. Trotz der größeren Verteilung konnte auch hier der Chlorgehalt erst in 14 Tagen unter  $\frac{1}{2}\%$  herabgedrückt werden. Das Produkt ist auch sehr hygroskopisch und wird durch Wasser unter starker Erwärmung zersetzt.

	Gefunden		Berechnet
Sb . . . . .	37,61	37,57	37,83
$\text{SO}_3$ . . . . .	50,37	50,19	49,74
Cl . . . . .	0,47		0,0

$CrO(SO_4)_2$ . Über ein zersetzliches  $CrO_2(SO_4)$  haben *Rakowsky* und *Tarassenkow*<sup>3</sup> berichtet. Zur Gewinnung unseres Salzes wurde Chromylchlorid in der bereits beschriebenen Weise umgesetzt nach  $CrO_2Cl_2 + 4 SO_3 = CrO(SO_4)_2 + S_2O_5Cl_2$ . Hier mußte wie bei der Vanadinverbindung mit Durchleiten von Chlor gearbeitet werden, um Dissoziation und Oxydation des  $SO_2Cl_2$  zu verhindern. Im Gegensatz zum Vanadin führte hier die Reaktion auch bei Zimmertemperatur zu einer vollständigen Umsetzung des primären Fällungsproduktes. Das Salz ist leicht gelb gefärbt und färbt sich an feuchter Luft sofort braun. Beim Erhitzen spaltet es  $SO_3$  ab, ohne zunächst die Farbe in das Dunkelrot des  $CrO_3$  zu verändern.

	Gefunden		Berechnet
Cr . . . . .	19,20	19,35	19,99
SO <sub>3</sub> . . . . .	62,41	62,63	61,56
Cl . . . . .	0,73	0,81	0,0

$MoO(SO_4)_2$ . Eine Verbindung  $MoO_2SO_4$  beschreiben *Meyer* und *Stateczny*.<sup>4</sup> Das  $MoO_2Cl_2$ , welches als Ausgangsprodukt für die obige Substanz verwendet wird, ist in  $SO_2Cl_2$  nur wenig löslich. Die Reaktion dauerte dementsprechend 16 Tage, sie geht nach derselben Gleichung wie beim Chrom vor sich. Das Salz ist farblos, wird aber durch Spuren von Feuchtigkeit sofort blau, wahrscheinlich durch Oxydation der geringen Mengen anhaftenden Sulfurylchlorids. Nur frisch destilliertes  $SO_2Cl_2$  ist gegen die Substanz stabil. Die stürmische Zersetzung durch Wasser geht unter Ausstoßung von  $SO_3$ -Nebeln vor sich, zur Analyse wurde daher in ammoniakalischem  $H_2O_2$  zersetzt.

	Gefunden		Berechnet
Mo . . . . .	32,30	32,17	32,55
SO <sub>3</sub> . . . . .	51,76	51,51	52,66
Cl . . . . .	1,40	1,38	0,0

$WO(SO_4)_2$ . Die Umsetzung des  $WCl_6$  mit  $SO_3$  in  $SO_2Cl_2$  geht bei Zimmertemperatur in wenigen Min. nach  $WCl_6 + 8 SO_3 = WO(SO_4)_2 + 3 S_2O_5Cl_2$  vor sich. Ein Niederschlag fällt erst — wie oben beschrieben — aus, nachdem die Farbe der zunächst braunen Lösung sich über dunkel- und weinrot und orange in Gelb verwandelt hat, wodurch sich die Zwischenstufe des Oxychlorids erkennen läßt. Das Produkt ist farblos und hygroskopisch, es spaltet schon bei 100°  $SO_3$  ab.

	Gefunden		Berechnet
W . . . . .	46,14	46,25	46,92
SO <sub>3</sub> . . . . .	41,40	41,62	40,84
Cl . . . . .	0,68	0,80	0,0

<sup>3</sup> *A. Rakowsky* und *D. Tarassenkow*, Z. anorg. allg. Chem. **174**, 91 (1928).

<sup>4</sup> *I. Meyer* und *V. Stateczny*, Z. anorg. allg. Chem. **122**, 19 (1922).

Durch Umsetzung von  $WCl_6$  mit Oleum wurde eine Verbindung  $2 WO_2SO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 4 H_2O$  erhalten, während mit 94%iger Schwefelsäure säurefreie Hydrate des  $WO_2SO_4$  entstanden. Alle diese Substanzen sind weiße hygroskopische Verbindungen, die sich beim Versuch, durch Erhitzen Wasser abzuspalten, unter Reduktion des Wolframs zersetzen.

$U(SO_4)_2$ . Die Umsetzung von  $UCl_4$  verläuft analog der des  $TiCl_4$ , nur viel langsamer, da das Uranchlorid sehr wenig in  $SO_2Cl_2$  löslich ist. Das Salz ist gelbgrün gefärbt und hygroskopisch, in Wasser dunkelgrün löslich, aus der Lösung fällt langsam basisches Salz. Die  $SO_3$ -Abspaltung des trockenen Salzes beginnt erst bei  $200^\circ$ .

	Gefunden		Berechnet
U . . . . .	56,11	55,99	55,34
$SO_3$ . . . . .	36,42	36,71	37,22
Cl . . . . .	1,07	1,29	0,0

*Höhere Uransulfate.* Da  $UCl_6$  nicht existiert, wurde die Reaktion mit dem 5wertigen Chlorid untersucht. Die dunkelbraune Lösung in  $SO_2Cl_2$  wurde im Chlorstrom mit  $SO_3$  zur Reaktion gebracht. Es fiel sofort ein grünliches, feinteiliges hygroskopisches Pulver, welches Uran anscheinend in 4- und 6-wertiger Stufe enthielt, aber trotz dem Durchleiten von Cl mehr 4wertiges Uran infolge der Zersetzlichkeit des  $UCl_5$ .<sup>5</sup> Die Analyse ergab 36,95% U, 59,65%  $SO_3$  und 2,45% Cl. Das Verhältnis U :  $SO_4$  beträgt ungefähr 1 : 4, ist also höher als sogar den normalen Sulfaten entspricht. In welcher Form es gebunden ist, kann nicht entschieden werden.

$UO_2Cl_2$  ist zur Durchführung einer analogen Reaktion nicht geeignet, da es in  $SO_2Cl_2$  völlig unlöslich ist. Ebenso zeigt  $UO_2SO_4$  mit  $SO_3$  in  $SO_2Cl_2$  gekocht infolge seiner Unlöslichkeit nur eine sehr langsame und geringe Zunahme des Verhältnisses U :  $SO_4$ .

*Versuche mit Selen und Tellur.* Umsetzung von  $SeCl_4$ ,  $SeOCl_2$  und  $TeCl_4$  mit  $SO_3$  in gleicher Weise wie die oben beschriebenen Versuche gaben nur Additionsverbindungen, wie sie zum Teil schon von *Prandtl*<sup>6</sup> beschrieben wurden; sie wandelten sich auch bei längerer Reaktionsdauer nicht in die entsprechenden Sulfate um.

### Zusammenfassung.

Es werden die günstigsten Bedingungen für das Bestehen von isolierten Ionen hoher Wertigkeit in festen Körpern diskutiert. Auf Grund dieser Überlegungen wurden Metallhalogenide und -oxyhalogenide mit  $SO_3$  in Lösung von  $SO_2Cl_2$  zu Sulfaten umgesetzt. So wurden erhalten  $Ti(SO_4)_2$ ,  $Sn(SO_4)_2$ ,  $U(SO_4)_2$ ,  $V_2O(SO_4)_4$ ,  $Sb_2O(SO_4)_4$ ,  $CrO(SO_4)_2$ ,  $MoO(SO_4)_2$ ,  $WO(SO_4)_2$ . Die Substanzen sind höchst wasserempfindlich, zersetzen sich bei 100 bis  $200^\circ$  und sind farblos oder schwach gefärbt.

<sup>5</sup> Vgl. *H. Martin* und *K. H. Elden*, *Z. anorg. allg. Chem.* **251**, 295 (1943).

<sup>6</sup> *W. Prandtl* und *P. Borinski*, *Z. anorg. allg. Chem.* **62**, 237 (1909).