

Sulfate von Metallen hoher Wertigkeitsstufe.

(2. Mitteilung¹.)

Von

E. Hayek und K. Hinterauer.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 13. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

In der 1. Mittlg. gleichen Titels wurde über Versuche und Überlegungen berichtet, welche die Darstellung von salzartigen Verbindungen mit Kationen höherer Wertigkeit als bisher bekannt war zum Ziele haben. Durch Umsetzung von Metallchloriden mit SO_3 in nichtwäßrigem Lösungsmittel wurden bisher unbekannte Sulfate von vierwertigen Elementen und verschiedene neue Oxysulfate von fünf- und sechswertigen hergestellt. Im folgenden wird über die Fortsetzung dieser Versuche mit weiteren Metallen berichtet und über Reaktionen mit Metalloiden, die in diesem Zusammenhang von Interesse sind.

Zunächst waren von den Elementen der 5. Gruppe noch Versuche mit Niob und Tantal ausständig. Die Aufschließbarkeit der Niob- und Tantal-erze mit Pyrosulfaten und die Löslichkeit der frisch dargestellten Pentoxyde in starken Säuren deutet bereits hin auf die Existenz von Verbindungen, in denen die beiden Metalle als Kation auftreten. Solche wurden aber bisher noch nicht isoliert. Obwohl die Atom- und Ionenradien der beiden Elemente als praktisch gleich groß angesehen werden, zeigt sich in mancher Hinsicht ein unterschiedliches Verhalten, welches darauf hindeutet, daß Tantal größer ist als Niob, zumindest aber zu höheren Koordinationszahlen neigt. Z. B. die leicht vor sich gehende Erniedrigung der Koordinationszahl des Niob im K_2NbF_7 durch Hydrolyse zu einem Oxyfluoridion, während die entsprechende Tantalverbindung stabiler ist. Trotzdem war das Ergebnis der Analyse der in gleicher Weise wie bisher durch Umsetzung der Chloride mit SO_3 in Sulfurylchlorid hergestellten Sulfate unerwartet, nämlich, daß zwar das Niob analog dem fünfwertigen Vanadium und Antimon ein Oxysulfat

¹ 1. Mittlg.: E. Hayek und A. Engelbrecht, Mh. Chem. 80, 640 (1949).

$\text{Nb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$ gibt, das Tantal aber das neutrale Salz $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$. Diese Verbindung ist die einzige bisher bekannte, in welcher man die Existenz eines im Kristallgitter isoliert stehenden fünfwertigen Kations annehmen muß. Die Tantalverbindung ist ebenso wie das Niobsalz und übrigens auch die früher beschriebenen Vanadin- und Wolframverbindungen in rauchender Schwefelsäure löslich, wobei sich sicherlich komplexe Sulfat-anionen bilden.

Es schien ferner notwendig, einige Literaturangaben über Reaktionsprodukte mit SO_3 und die Anwendbarkeit der hier benützten Methode zu überprüfen. Zunächst war von Interesse, ob Pyrosulfurylchlorid, welches als Nebenprodukt der Sulfatbildung aus Chloriden mit SO_3 immer auftritt, auch durch Addition von SO_3 an SO_2Cl_2 gebildet werden kann. Dies tritt jedoch bei den Versuchsbedingungen auch unter lang am Rückfluß fortgesetztem Kochen nicht ein, in Übereinstimmung mit älteren Literaturangaben für kurze Reaktionszeiten.

Ferner prüften wir die Reaktion des SiCl_4 mit SO_3 in SO_2Cl_2 . Sie führt auch bei großem SO_3 -Überschuß nicht zur Bildung einer Ausfällung, sondern nur zu Si_2OCl_6 . Wir erhielten erst durch Umsetzung ohne Lösungsmittel im Einschmelzrohr bei 130° eine Fällung, die sich aber nicht als Sulfat, sondern als SiO_2 erwies.

Auch beim Germanium führte die entsprechende Reaktion in Sulfurylchlorid nicht zum Sulfat. Hingegen konnten wir die Bildung des $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$ im Bombenrohr ohne Lösungsmittel bestätigen², wobei es jedoch entgegen diesen Autoren nicht zu plötzlichem Erstarren beim Abdestillieren des Pyrosulfurylchlorids kommt, sondern erwartungsgemäß zur langsamen Vermehrung des sich bildenden Niederschlages nach



Die Existenz des Germaniumsulfats ist insofern interessant, als sich aus den von *V. M. Goldschmidt*³ angegebenen Ionenradien des Ge^{4+} und des SO_4^{2-} das Radienverhältnis $0,44 : 2,4 = 0,18$ ergibt, welches nur eine Koordinationszahl 2, also ein Molekelgitter gestattet. Der untere Grenzwert für eine tetraedrische Koordination (Quarztyp) liegt bei 0,23. Dem kommt der Quotient mit dem von *Pauling*⁴ berechneten Ionenradius für Ge^{4+} 0,53, nämlich 0,22, näher. Jedenfalls wird dem Wert des Ionenradius von *Pauling* der Vorzug zu geben sein, da eine Molekelbildung bei $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$ nicht anzunehmen ist, wenn man ihn nicht noch um einige Hundertstel höher ansetzen muß. Dies im Hinblick darauf, daß der Wert 0,53 für die Koordinationszahl 6 berechnet wurde, woraus

² *R. Schwarz*, *P. W. Schenk* und *H. Giese*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 368 (1931).

³ *V. M. Goldschmidt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1270 (1927).

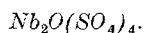
⁴ *L. Pauling*, J. Amer. chem. Soc. **49**, 765 (1927).

sich für die Viererkoordination etwa 0,50 ergibt, während 0,55 erst dem Grenzwert entspricht. Für die Koordinationszahl 6 müßte der Ionenradius des Germaniums dementsprechend 0,58 betragen.

Während also bei den vierwertigen Elementen der 4. Gruppe des Periodensystems alle mit Ausnahme der kleinsten, Kohlenstoff und Silicium, normale Sulfate bilden, diese kleinen aber nur Oxyde, ist deren Existenzgrenze in der 5. Gruppe in die vorletzte Periode gerückt, während von vier fünfwertigen Elementen mittleren Atomgewichts dieser Gruppe Oxysulfate bekannt sind. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang eine Verbindung des Stickstoffpentoxyds mit SO_3 , der Formel $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{SO}_3$, die analog den anderen Oxysulfaten der Gruppe als $\text{N}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$ geschrieben werden könnte. Dem Schmelzpunkt 124° entsprechend wird man sie aber nicht als stark polar aufgebaut ansehen dürfen. Die Entdecker⁵ schrieben ihr die Kettenformel eines Nitryltetrasulfats zu $\text{NO}_2(\text{OSO}_2)_4\text{ONO}_2$. Auch *Weitz*⁶ faßte sie als Salz der Base NO_2OH mit einer sehr starken Tetraschwefelsäure auf. Eine Formulierung⁷, welche nicht eine Zerreißen der N—O—N-Bindungen nötig macht, wäre die eines Pyrosulfats $\text{N}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{O}_7)_2$. Besonders wird man aber auch eine Addition der SO_3 -Molekel an die vier endständigen Sauerstoffatome des N_2O_5 in Betracht ziehen müssen, ohne daß es zur Ausbildung von selbständigen Sulfatgruppen kommt. Der relativ hohe Schmelzpunkt im Vergleich zu den Komponenten würde sich wohl aus der Molekelgröße allein ungezwungen erklären lassen.

Eine analoge Verbindung von Phosphor ist nicht bekannt, das dürfte mit der großen Stabilität des Molekels P_4O_{10} zusammenhängen.

Experimenteller Teil.



NbCl_5 gibt mit SO_2Cl_2 eine weiße Additionsverbindung. Ohne Rücksicht auf diese wurde SO_3 zugesetzt (15 g zu 3 g NbCl_5 in 250 ccm SO_2Cl_2) und 40 Stdn. mit Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der nach der Gl. $2 \text{NbCl}_5 + 14 \text{SO}_3 = \text{Nb}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4 + 5 \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ resultierende Niederschlag ist weiß, feinteilig und klebrig. Wegen seiner extremen Feuchtigkeitsempfindlichkeit wurde er in einer eigens konstruierten Apparatur filtriert: Eine Glasfilternutsche sitzt, durch Schlißverbindung am unteren Rohr herausnehmbar, in einem zylindrischen Gefäß, welches unterhalb der Schlißverbindung mit dem unteren Rohr der Nutsche verschmolzen ist und oben eine Schlißkappe trägt. Die Schlißkappe setzt sich in einem doppelt gewinkelten Rohr fort, welches an dem wiederum abwärts gerichteten Schenkel mit Schliß einen Hahn und dann ein langes Phosphorpentoxydrohr trägt. Das untere Rohr

⁵ *A. Pictet* und *C. Karl*, *Compt. rend. Acad. Sci. Paris* **15**, 238 (1907).

⁶ *E. Weitz*, *Chem. Ber. d. Reichsamtes f. Wirtschaftsausbau*, November **1941**, 169.

⁷ Diskussionsbemerkung von Prof. *F. Seel*, München, auf der Chemikertagung Frankfurt 1950.

der Nutsche geht nach dem Austreten aus dem zylindrischen Gefäß durch einen Hahn und sitzt dann mit einem weiteren Schliff auf einem Kolben, der das Filtrat aufnimmt und vom Kolbenhals über Trockenrohre mit der Vakuumflasche in Verbindung steht. Das Filtergut wird durch das Doppelwinkelrohr eingesaugt und dann an dieses das Pentoxydrohr angesetzt, so daß die dem Absaugen nachströmende Luft vollkommen getrocknet wird. Ferner kann der Niederschlag nach dem Filtrieren und dem Waschen mit Sulfurylchlorid durch stunden- oder tagelanges Überleiten absolut trockenen Gases von dem hartnäckig anhaftenden Sulfurylchlorid befreit werden. Durch die Anordnung wird im übrigen verhindert, daß durch SO_3 angegriffenes Hahnfett mit dem Niederschlag in Berührung kommt.

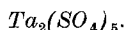
Die Analyse ergab:

Nb_2O_5 : Ber. 45,27. Gef. 45,06, 45,42.

SO_3 : Ber. 54,73. Gef. 53,81, 54,68.

Cl: Ber. 0,00. Gef. 0,52, 0,67.

Die Substanz gibt bald über 100° SO_3 ab.



TaCl_5 gibt, wenn auch in der Kälte nicht sofort, ebenfalls eine Additionsverbindung mit Sulfurylchlorid. Die Reaktion wurde in genau gleicher Weise wie bei der Niobverbindung beschrieben, durchgeführt. Der Sulfatniederschlag ist weiß, sofern nicht von der Herstellung des Chlorids Kohlenstoffverbindungen eingeschleppt werden, so daß mit SO_3 Graufärbung resultiert. Er ist ebenfalls feinteilig und erscheint klebrig, nach andauerndem Trocknen in der oben beschriebenen Apparatur aber körnig und eher etwas weniger wasserempfindlich, als die Niobverbindung. Die Analyse ergab:

Ta_2O_5 : Ber. 52,57. Gef. 51,79, 52,47.

SO_3 : Ber. 47,43. Gef. 47,61, 47,35.

Cl: Ber. 0,00. Gef. 0,48, 0,50.

Reaktion von SO_2Cl_2 mit SO_3 .

¶ Asbestartiges SO_3 löst sich in Sulfurylchlorid nur sehr langsam, ist jedoch unbeschränkt damit mischbar. *Oddo* und *Sconzo*⁸ haben bereits angegeben, daß diese Mischung ohne Verbindungsbildung vor sich geht. Wir erhitzten Gemenge im Verhältnis 1 : 3, 1 : 1 und 3 : 1 zirka 24 Stdn. zum Sieden und destillierten dann ab. In allen Fällen ging die Gesamtmenge im Bereich zwischen den Siedepunkten der beiden Substanzen über, Pyrosulfurylchlorid (Sdp. 153°) wurde also nicht gebildet.

Rheniumheptoxyd und SO_3 .

Re_2O_7 löst sich in der Kälte in SO_2Cl_2 langsam, durch vorsichtiges Erhitzen kann ohne Reduktion Beschleunigung erzielt werden. Die farblose Lösung wird bei Zusatz von SO_3 orange und nach weiterem Erhitzen rot. Beim Abdampfen, auch beim Evakuieren bei Zimmertemp., färbt sich die immer viskoser werdende Lösung rotviolett. Das Rhenium befindet sich darin zum Teil in niedrigerer Oxydationsstufe.

⁸ *G. Oddo* und *A. Sconzo*, Gazz. chim. ital. **57**, 83 (1927).

Osmiumtetroxyd und SO₃.

In OsO₄ wurde SO₃ eindestilliert, wobei eine Reaktion unter Entwicklung grüner Dämpfe eintrat. Nach Abdestillieren des überschüssigen SO₃ hinterblieb ein dickflüssiger Rückstand, der beim Evakuieren unter Blasenbildung zu einer schwarzen Masse erstarrte. Die Analyse entsprach ungefähr der Zusammensetzung OsO₄ · 3 SO₃, jedoch war nachzuweisen, daß zum Teil Reduktion des Osmiums stattgefunden hatte.

Platintetrachlorid ist in SO₂Cl₂ unlöslich. Es erfolgt mit SO₃ auch bei mehrwöchigem Kochen am Rückfluß keine Reaktion.

Zusammenfassung.

In Fortsetzung früherer analoger Versuche wird über die Herstellung von Nb₂O(SO₄)₄ und Ta₂(SO₄)₅ berichtet. Letzteres ist die einzige Verbindung mit isoliert stehendem fünfwertigem Kation. Versuche mit Re, Os und Pt führten nicht zu definierten Verbindungen. Aus der Existenz des Ge(SO₄)₂ werden Schlüsse auf die Größe des Ionenradius des Germaniums gezogen. Es wurden ferner Umsetzungen von Metalloidverbindungen mit SO₃ untersucht.