

Wasserfreie Oxonitrate des Titans und Zirkoniums

Von

V. Gutmann und H. Tannenberger

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingelangt am 12. März 1956)

Es wird die Darstellung der wasserfreien Oxonitrate des Titans und Zirkoniums durch Umsetzungen der Tetraiodide mit Distickstofftetroxyd beschrieben.

Nachdem *Hayek* und Mitarbeitern^{1, 2} die Darstellung einer Reihe von Sulfaten und Oxosulfaten höherer Oxydationsstufen von Übergangselementen durch Umsetzungen in nichtwäßrigen Medien gelungen war, haben wir einige Untersuchungen über Nitrate des Titans und Zirkoniums in Angriff genommen. Als Solvens schien uns hierbei flüssiges Distickstofftetroxyd geeignet, da es einerseits verschiedene Metalle oder ihre Verbindungen in Nitrate überführen kann³ und andererseits die Ausführung der Umsetzungen bei relativ niedrigen Temperaturen gestattet. Im Verlaufe der Untersuchungen zeigte es sich, daß wasserfreier Tetrachlorkohlenstoff vorteilhaft als Verdünnungsmittel verwendet werden kann.

Titanoxonitrat war bisher unbekannt. Über die Bildung des wasserfreien Titan(IV)-nitrates liegen widersprechende Angaben vor. *Reihlen* und *Hake*⁴ wollen bei längerer Einwirkung eines Überschusses von flüssigem Distickstofftetroxyd auf Titan(IV)-chlorid ein im wesentlichen aus Titan(IV)-nitrat bestehendes Produkt erhalten haben. Der daraus nicht

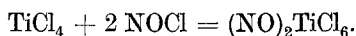
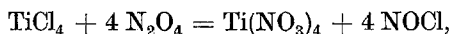
¹ *E. Hayek* und *A. Engelbrecht*, Mh. Chem. 80, 640 (1949).

² *E. Hayek* und *K. Hinterauer*, Mh. Chem. 82, 205 (1951).

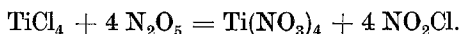
³ *C. C. Addison*, *J. Lewis* und *R. Thompson*, J. Chem. Soc. London 1951, 2829.

⁴ *H. Reihlen* und *A. Hake*, Ann. Chem. 452, 47 (1927).

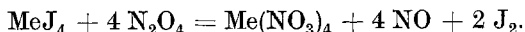
zu entfernende Gehalt an Chlorid wird auf die Gegenwart von Nitrosoniumhexachlorotitanat zurückzuführen sein, das ebenso wie das von den genannten Autoren als Titan(IV)-nitrat beschriebene Produkt gelb gefärbt ist. Diese Vermutung haben nicht nur *Partington* und *Whynes*⁵ ausgesprochen, sie ergibt sich auch aus den Angaben der Autoren selbst⁴, die beim Einleiten von gasförmigem Distickstofftetroxyd in flüssiges Titan(IV)-chlorid fast ausschließlich die Bildung des Nitrosoniumhexachlorotitanats beobachtet haben. Dieses entsteht aus dem bei der Reaktion gebildeten Nitrosylchlorid und noch vorhandenem Titan(IV)-chlorid:



Als unsere Ergebnisse schon feststanden, beschrieb *Schmeisser*⁶ wasserfreies Titan(IV)-nitrat als einen bei 58°, schmelzbaren und im Vakuum unzersetzt sublimierbaren Stoff, der aus Titan(IV)-chlorid und Distickstoffpentoxyd erhalten wurde:



Wasserfreies Zirkoniumnitrat und Zirkoniumoxonitrat sind noch nicht beschrieben worden. Obwohl eine Verbindung zwischen Zirkonium(IV)-chlorid und Nitrosylchlorid nicht bekannt war⁷, konnten wir auch in diesem Falle Umsetzung feststellen. Da die Metalle nicht mit Stickstoffdioxyd reagierten und Versuche der Trennung von Nitrat und Nitrosoniumchlorokomplex durch selektive Lösungsmittel nicht erfolgreich waren, sind wir zu Umsetzungen der wasserfreien Tetraiodide mit Distickstofftetroxyd übergegangen, wobei folgender Reaktionsverlauf erwartet werden konnte:

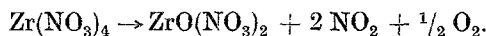
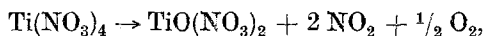


Beim Einbringen von Titan- oder Zirkoniumtetraiodid in flüssiges Distickstofftetroxyd erfolgt tatsächlich schon bei -17° lebhaftere Reaktion unter Entwicklung von Stickstoffmonoxyd, das teilweise als Distickstofftrioxyd in Lösung geht. Sowohl die Nitrate als auch das gebildete Jod verbleiben in der Suspension. Letzteres kann durch Extraktion mit wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff entfernt werden, doch ist dieser Weg zeitraubend und umständlich. Sobald die Temperatur $+10^\circ$ überschritt, konnte anfänglich die Abgabe eines braunen Gases beobachtet werden. Ein solches könnte beim Zerfall eines Tetranitrates zu Oxonitrat entstehen:

⁵ *I. R. Partington und A. L. Whynes*, J. Chem. Soc. London 1949, 3135.

⁶ *M. Schmeisser*, Angew. Chem. 67, 493 (1955).

⁷ *J. M. Matthews*, J. Amer. Chem. Soc. 20, 815 (1898).



Nach der vollständigen Entfernung von Jod unter Feuchtigkeitsausschluß bleiben die Oxonitrate als fast weiße hygroskopische Pulver zurück, die beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, in die Dioxyde übergehen. Sie sind löslich in Alkohol, beim Erhitzen auch in verdünnten Säuren, nicht aber in Eisessig; in unpolaren Lösungsmitteln, wie Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff, sind sie unlöslich. Pulveraufnahmen zeigten die Abwesenheit der Dioxyde.

Am einfachsten gelingt die Darstellung der Oxonitrate, wenn man in eine Suspension des Tetraiodids in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren bei Raumtemperatur Stickstoffdioxid hindurchleitet.

Entstehendes Jod geht dabei in Lösung und die Produkte können durch Filtrieren unter Feuchtigkeitsabschluß abgetrennt werden. In keinem Falle konnten Tetranitrate isoliert werden.

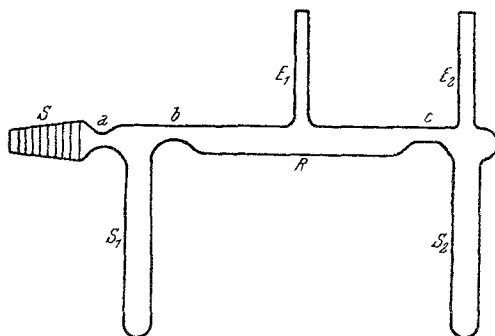


Abb. 1. Vorrichtung zur Herstellung der Tetraiodide des Titans und Zirkoniums

Experimenteller Teil

Titan(IV)-jodid. Zu seiner Herstellung wurden von Titanpulver, für dessen Überlassung wir den *I. C. I. Billingham*, England, bestens danken, und von Jod ausgegangen. Das nach den Angaben von *Blocher* und *Campbell*⁸ dargestellte Produkt fiel in Form einer sehr harten Kruste an, die fest an den Glaswänden haftete und von diesen nicht abgelöst werden konnte. Hingegen konnte es in feinkristalliner, lockerer Form erhalten werden, wenn man das Auffanggefäß kühlt. Das aus schwer schmelzbarem Glas gefertigte Reaktionsgefäß ist in Abb. 1 wiedergegeben. Nach dem Trocknen im Vak. wurden im trockenen Stickstoffstrom bei E_1 etwa 2 g Ti-Pulver in die Röhre R und bei E_2 etwa 10 g trockenes Jod in den Schenkel S_2 eingefüllt. E_1 und E_2 wurden im Vak. abgeschmolzen und schließlich auch bei a abgeschmolzen. S_1 wurde auf etwa -10° gekühlt, R in einem Sandbad auf etwa 520° erhitzt und S_2 mit freier Flamme vorsichtig erwärmt. Titan(IV)-jodid kondensierte zusammen mit noch freiem Jod in S_1 . Nun wurde S_2 gekühlt und der Inhalt von S_1 über das heiße Titan nach S_2 geführt. Nach mehrmaligem Hin- und Hersublimieren wurde schließlich ein lockeres Pulver von Titan(IV)-jodid in S_2 erhalten und bei c abgeschmolzen.

⁸ *J. M. Blocher* und *I. E. Campbell*, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 2100 (1947).

Zirkonium(IV)-jodid. Seine Darstellung erfolgte in derselben Anordnung, wie sie beim Titan(IV)-jodid beschrieben wurde. Das Zirkonimpulver wurde dabei auf etwa 620° erhitzt. Das im gasförmigen Zustand grüne Tetrajodid sublimierte bei wesentlich höherer Temperatur als Titanjodid.

Distickstofftetroxyd. Bleinitrat, das tagelang bei 120° getrocknet worden war, wurde in einem Stahlgefäß erhitzt, das entstehende Gas durch eine 60 cm lange, mit P₂O₅ gefüllte Röhre geleitet und in einer Kühlschlange bei — 16° kondensiert. Das so erhaltene Gas war frei von Feuchtigkeit und Stickoxyd und bedurfte keiner weiteren Reinigung.

Tetrachlorkohlenstoff wurde zweimal über P₂O₅ fraktioniert destilliert.

Titanoxonitrat. Nach zahlreichen Untersuchungen über Umsetzungen in flüssigem Distickstofftetroxyd wurde folgender Weg eingeschlagen: Die Suspension von Titan(IV)-jodid in wasserfreiem CCl₄⁹ befand sich in einem dreihalsigen *Erlenmeyer*-Kolben und konnte magnetisch gerührt werden. Trockenes Distickstofftetroxyd wurde in die Suspension eingeleitet und konnte durch die mit P₂O₅ gefüllte Röhre zugleich mit entstehendem NO entweichen. Sofort nach Einleiten des Gases färbte sich die Lösung durch die Bildung von Jod intensiv violett. Nach etwa 1 Std. wurde in einer aus Plexiglas gefertigten Kammer im trockenen Stickstoffstrom über einer Glasinterplatte abgesaugt, das Produkt mit wasserfreiem CCl₄ gewaschen und im Vak. vom Solvens befreit. Das weiße, schwach braunstichige Pulver war hygroskopisch und gab beim Erhitzen nitrose Gase ab. Aus der Gewichtsabnahme konnte auf den Nitratgehalt geschlossen werden, da hierbei Titan-dioxyd entstand (gef. 42,7, 43,0 und 43,4% TiO₂, ber. für TiO(NO₃)₂: 42,6%). Zur Analyse auf nassem Wege wurde in verd. Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, Ti mit NH₃ gefällt und als TiO₂ ausgewogen. Im Filtrat wurde Nitrat mit Nitron ausgefällt (gef. 26,0% Ti, 65,4% NO₃⁻; ber. für TiO(NO₃)₂: 25,5% Ti und 66,1% NO₃⁻).

Zirkoniumoxonitrat wurde auf analogem Wege erhalten. Das blaßrosa Pulver zeigte nach dem Erhitzen einen Rückstand von 55,2% ZrO₂ (ber. für ZrO(NO₃)₂: 54,4% ZrO₂). Auf nassem Wege wurden folgende Werte erhalten: gef. 40,1% Zr; 52,9% NO₃⁻; ber. für ZrO(NO₃)₂: 39,4% Zr und 53,8% NO₃⁻. Die Abweichungen mögen darauf zurückzuführen sein, daß das verwendete Zirkonium Hafnium enthielt.

Herrn Prof. Dr. A. Klemenc danken wir für die Förderung der Untersuchung.

⁹ Ein Teil des Titan(IV)-jodids ging mit roter Farbe in Lösung.