

## Sulfate von Metallen hoher Wertigkeitsstufe, 3. Mitt.<sup>1, 2</sup>

Von

**E. Hayek** und **N. Leitner**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Innsbruck

(Eingegangen am 22. Dezember 1962)

Zur Klärung der Frage, ob in den früher dargestellten Sulfaten von Metallen hoher Wertigkeitsstufen Mono- oder Polysulfate vorliegen, wurden Umsetzungen mit Ammoniak und Pyridin benützt, welche eine Entscheidung im ersteren Sinne ermöglichten. Die wahrscheinlich polymere Struktur der Verbindungen (Doppeloxydgitter) wird diskutiert.

Vor längerer Zeit berichteten wir<sup>1, 2</sup> über Umsetzungsprodukte von Chloriden und Oxychloriden von Metallen der Wertigkeitsstufen vier bis sechs mit Schwefeltrioxyd in wasserfreien Lösungen, welche wir auf Grund der Analyse als Sulfate oder Oxydsulfate, wie  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$ ,  $\text{WO}(\text{SO}_4)_2$  usw., formulierten. Andere Autoren<sup>3, 4</sup> glaubten, daß es sich um Polysulfate handeln müsse, also statt  $\text{V}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4$ ,  $\text{Ta}_2(\text{SO}_4)_5$  und  $\text{CrO}(\text{SO}_4)_2$ :  $(\text{VO}_2)_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ ,  $(\text{TaO}_2)_2\text{S}_5\text{O}_{16}$  und  $\text{CrO}_2\text{S}_2\text{O}_7$  usw.

Es blieb dabei unklar, warum unter analogen Bedingungen sich so verschiedene Polysulfate bilden sollten. Eine Diskussion war aber wertlos, solange keine weiteren experimentellen Unterlagen vorlagen.

Im Sinne unserer Auffassung entschied inzwischen bei  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  *Appel*<sup>5</sup>, welcher die Substanz auf Grund der Umsetzung mit  $\text{NH}_3$ , die nicht Amidosulfonsäure, wie beim Disulfat  $\text{TiOS}_2\text{O}_7$  zu erwarten, sondern Sulfat ergibt, als Monosulfat bestätigte. Es schien nun erwünscht, noch andere Verbindungen dieser Art zu überprüfen, die Umsetzungen mit gasförmigem und flüssigem Ammoniak sowie mit Pyridin durchzuführen und charakteristische Nachweise der Reaktionsprodukte anzuschließen.

<sup>1</sup> 1. Mitt.: *E. Hayek* und *A. Engelbrecht*, *Mh. Chem.* **80**, 640 (1949).

<sup>2</sup> 2. Mitt.: *E. Hayek* und *K. Hinterauer*, *Mh. Chem.* **82**, 203 (1951).

<sup>3</sup> *H. A. Lehmann* und *K. Kolditz*, *Z. Anorg. Chem.* **272**, 76 (1953).

<sup>4</sup> *A. Woolf*, *Chem. and Ind.* **1954**, 1320.

<sup>5</sup> *R. Appel*, *Angew. Chem.* **67**, 530 (1955).

Das Ergebnis war eindeutig, daß die untersuchten Verbindungen kein aktives  $\text{SO}_3$ , wie es Polysulfate enthalten, aufweisen. Die Formulierung als normale Sulfate ist daher gerechtfertigt, solange keine genauere Kenntnis des offensichtlich polymeren Charakters der Substanzen vorliegt.

### I. Untersuchte Sulfate

Wie früher berichtet, ist es schwer, die sehr feinteiligen Substanzen völlig halogenfrei zu erhalten. Es wurden daher auch andere Darstellungsweisen erprobt. Das Titan(IV)-sulfat  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  wurde ohne Lösungsmittel durch Eintropfen von  $\text{TiCl}_4$  in einen großen Überschuß  $\text{SO}_3$  in der Kälte dargestellt, durch 24stdg. Erhitzen auf  $80^\circ$  im Vak. (5 mm Hg) wurde es praktisch chlorfrei erhalten.

Da sich bei der Umsetzung von  $\text{SbCl}_5$  mit  $\text{SO}_3$  eine Bildung von dreiwertigem Antimon nicht vermeiden läßt\*, setzten wir zur Darstellung des Antimonsulfats, wie schon früher zur Gewinnung von  $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ <sup>6</sup>,  $\text{SbF}_5$  mit  $\text{SO}_3$  um, und zwar auch hier das Fluorid in einen großen Überschuß des Schwefeltrioxydes eintropfend. Hierbei entsteht, wie nach unseren Erfahrungen bei der Umsetzung von Fluoriden mit  $\text{SO}_3$  zu erwarten<sup>7</sup>, stets auch Fluorsulfonat. Es war daher ein Gehalt von 2% F nicht zu entfernen, doch erwies sich die Substanz von dreiwertigem Antimon frei und nach Umrechnung der mit Fluor als  $\text{SO}_3\text{F}^-$  gebundenen Menge  $\text{SO}_3$  der Formel  $\text{Sb}_2\text{O}_{0,10}(\text{SO}_4)_{3,84}(\text{SO}_3\text{F})_{0,34}$  entsprechend. Es war für die vorgesehene Untersuchung durchaus geeignet.

Das Wolframsulfat konnte durch schonende Umsetzung des  $\text{WCl}_6$  mit  $\text{SO}_3$  in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und folgendes Abpumpen in einer an Sulfat reicheren Zusammensetzung erhalten werden, der Zusammensetzung  $\text{WO}_{0,5}(\text{SO}_4)_{2,5}$  entsprechend, statt  $\text{WO}(\text{SO}_4)_2$ , wie früher<sup>1</sup> dargestellt. Die Polysulfatbildung wäre hier noch wahrscheinlicher als bei der S-ärmeren Verbindung.

### II. Umsetzungen mit nucleophilem Stickstoff

Die zur Prüfung der Frage „Sulfat oder Polysulfat?“ angewandten Reaktionen gehen auf *Baumgarten*<sup>8</sup> zurück, welcher erkannte, daß  $\text{NH}_3$  und Amine sogar im wäßrigen System, also zumindest gleich rasch wie Wasser, mit dem an das Sulfation addierten  $\text{SO}_3$  reagieren. Hierbei bildet sich Amidosulfonsäure bzw. die analogen Aminsäuren, von denen die N-Pyridiniumsulfonsäure durch ihre charakteristische Reaktion mit Laugen und die anschließende empfindliche Umsetzung mit Anilin zum roten Glutacondialdehyd-dianil-chlorhydrat bemerkenswert ist.

<sup>6</sup> E. Hayek und W. Koller, Mh. Chem. **82**, 942 (1951).

<sup>7</sup> E. Hayek, A. Czaloun und B. Krismer, Mh. Chem. **87**, 741 (1956).

<sup>8</sup> P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1502 (1931).

\* Wir danken Herrn Prof. Appel, Heidelberg, für den freundlichen Hinweis.

In unserem Falle wurde die Reaktion wegen der hohen Feuchtigkeitsempfindlichkeit der zu prüfenden Substanzen nicht in wäßriger Lösung durchgeführt. Wir wendeten einerseits die von *Appel*<sup>5</sup> angegebene Methode des Übergießens mit kondensiertem  $\text{NH}_3$  an, andererseits die Einwirkung von gasförmigem, feuchtem  $\text{NH}_3$ , welches aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung, unter einer Glasglocke verdampfend, auf die Salze einwirkte.

Die Reaktionsprodukte wurden in Wasser gelöst und der papierchromatographischen Analyse auf Sulfat oder Amidosulfonat nach *Lehmann*<sup>9</sup> unterworfen. Sie ergaben bei der Umsetzung mit gasförmigem  $\text{NH}_3$  bei den oben beschriebenen Sulfaten des Ti, Sb und W nur Sulfat, ebenso bei der W-Verbindung mit flüssigem  $\text{NH}_3$ , die Ti- und die Sb-Verbindung ergaben hier einen kleinen Anteil an Amidosulfonat, jedoch mehr als 20mal soviel Sulfat. Die geringen Amidosulfonatmengen werden wahrscheinlich auf die Reaktion der Verunreinigung Halogensulfonat zurückzuführen sein.

Die Umsetzung mit Pyridin und anschließend  $\text{KOH} + \text{Anilin}$  ergab bei allen drei Metallsalzen ein negatives Resultat auf Polysulfat, indem bei der Titan- und Antimonverbindung nur schwache Gelbfärbung, bei der Wolframverbindung eine schwache Orangefärbung auftrat. Die Testversuche mit  $\text{SO}_3$  (fest), Oleum und  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  gaben tiefe Rotfärbung, im letzteren Falle auch schon mit 5 mg eine sehr deutliche Reaktion.

### III. Sulfate dreiwertiger Metalle (Versuche von *K. Hinterauer*)

Zur Klärung der schwebenden Frage wurde vor längerer Zeit auch die Umsetzung von dreiwertigen Metallchloriden zu bekannten Sulfaten untersucht. Es wurden die wasserfreien Trichloride von Aluminium, Eisen, Antimon und Cer in siedendem Sulfurylchlorid mit  $\text{SO}_3$  umgesetzt. Die Reaktion dauerte einige Tage bis Wochen zur Ausfällung der Hauptmenge. Die Reaktionsprodukte fielen ähnlich feinteilig wie die bei den vier- bis sechswertigen Elementen erhaltenen Sulfate und enthielten gleichfalls Chlorid (0,5 bis 1,2%). Die Prozente Metall und Sulfat stimmten mit maximal 2% Fehler mit den für die normalen Sulfate berechneten Werten überein, ein Mehrgehalt an  $\text{SO}_3$  wurde nirgends festgestellt, also kein Di- oder Polysulfat gebildet.

### IV. Zur Frage der Struktur

Die Substanzen zeigen mikroskopisch pulverige oder glasige Struktur und es konnten auch keine Interferenzen beim Versuch der Aufnahme von Pulverdiagrammen erhalten werden. Dieses Verhalten wie die Un-

<sup>9</sup> *H. A. Lehmann und G. Kempe*, Chem. Techn. **9**, 719 (1957).

löslichkeit in  $\text{SO}_3$  und Acetonitril deutet auf einen hochpolymeren Aufbau hin. Die Metallatome in den hohen Wertigkeitsstufen zeigen ein stark elektrophiles Verhalten und sind demgemäß bestrebt, Sauerstoffatome koordinativ zu binden, wobei sie mit dem Schwefel in Konkurrenz treten können, d. h. die Sauerstoffatome der Sulfatgruppen werden jeweils auch einem Metallatom in nicht viel größerer Entfernung koordiniert sein, wobei Metallatome entsprechend ihrer Größe auch eine Sechserkoordination eingehen können. Eine Sechserkoordination würde bei einem Metall der Oxydationsstufe 6 und der Formel  $\text{MO}(\text{SO}_4)_2$  dem Aufbau aus Metall—Sauerstoff-Ketten und Bindung je zweier  $\text{SO}_4$ -Gruppen an jedem Metallatom entsprechen, während eine Verbindung  $\text{M}(\text{SO}_4)_3$  nur durch Brückenbindung von  $\text{SO}_4$ -Gruppen zu erklären wäre.

Die extreme Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen ergibt sich aus der Steigerung der Hydrolysenempfindlichkeit mit steigender Wertigkeit der Metalle, welche an Stelle der hohen Koordination der Sauerstoffatome, die sie mit dem Schwefel gemeinsam binden, die Bildung hydratisierter Metall-yl-Gruppen und darüber hinaus der Metalloxyde anstreben.

Eine Struktur ähnlicher Art ist kürzlich von *Kierkegaard*<sup>10</sup> genau aufgeklärt worden in der Verbindung  $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ . Sie ist aus  $\text{WO}_6$ -Oktaedern, welche mit  $\text{PO}_4$ -Tetraedern ein dreidimensionales Gerüst geben, aufgebaut. Es ist auch eine Zusammenfassung von W- und O-Atomen zu ebenen  $\text{W}_2\text{O}_3$ -Gruppen möglich, von denen vier durch ein  $\text{PO}_4$ -Tetraeder zusammengehalten werden. Jedenfalls ist aber eine Formulierung  $(\text{WO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$  nicht sinnvoll. Es scheinen ähnliche Verhältnisse wie bei den oben behandelten Verbindungen vorzuliegen.

Der Nachweis, daß die untersuchten Verbindungen Mono- und nicht Polysulfate sind, bedeutet daher nicht, daß diesen Sulfatgruppen isolierte hochgeladene Einzelatome oder M—O-Gruppen gegenüberstehen, sondern der Bau der Verbindungen wird bisher noch unbekanntem Doppeloxyd-gittertypen  $\text{M}_3\text{O}_8$ ,  $\text{M}_3\text{O}_9$ ,  $\text{M}_4\text{O}_{10}$  usw. entsprechen. Nicht zu vergleichen ist der Aufbau mit dem von  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 4 \text{SO}_3$  (*Wolf*, l. c.), welches als  $(\text{NO}_2)_2\text{S}_4\text{O}_{13}$  formuliert werden muß, da N hier nicht vier Sauerstoffatome koordinieren kann. Das Ramanspektrum<sup>11</sup> bestätigt dies.

<sup>10</sup> *P. Kierkegaard*, Acta. chem. scand. **14**, 657 (1960).

<sup>11</sup> *D. R. Goddard*, *E. D. Hughes* und *Ch. K. Ingold*, J. chem. Soc. **1950**, 2559.