Über die basischen Salze des Thor- und des Cerisulfats.

Von

OTTO HAUSER und F. WIRTH.

Die Untersuchung der Hydrolysenprodukte des Zirkonsulfats durch den einen von uns¹ ergab die Existenz der beiden Salze $2\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Ihre auffällige Zusammensetzung legt die Frage nahe, ob diese Verbindungstypen bei den Sulfaten der anderen vierwertigen Elemente wiederkehren. Man durfte hoffen, durch die Beantwortung dieser Frage gleichzeitig Anhaltspunkte für die Konstitutionsermittlung der Verbindungen zu erhalten. Nähere Untersuchungen über das Verhalten bei der Hydrolyse liegen bisher nur vor für die Sulfate des Titan-dioxyds,² des Urandioxyds³ und des Zinns.⁴ Für Thor- und Cerisulfat fanden wir nur ungenügende Angaben.

Über die Einwirkung von Wasser auf neutrales Thoriumsulfat hat DEMARÇAY⁵ einige Versuche angestellt. Er fand, daß sehr verdünnte Lösungen von Thoriumsulfatanhydrid (bei einer Konzentration von $\frac{1}{2}$ g auf 1000 ccm Wasser) sich beim Kochen trüben unter Bildung eines flockigen Niederschlages, der beim Erkalten jedoch wieder gelöst wird. Konzentriertere Lösungen (1 Teil auf 15 Teile Wasser) sollen bei 100° das basische Salz $3\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{ThOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ absetzen.

¹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **37**, 2024; *Z. anorg. Chem.* **45**, 185; **54**, 204 208; *Journ. prakt. Chem.* **76**, 363.

² BLONDEL, *Bl.* [3] **21**, 262. — MERZ, *Journ. prakt. Chem.* **99**, 157. — ROSENHEIM und SCHÜTTE, *Z. anorg. Chem.* **26**, 251.

³ PÉLIGOT, *Pogg. Ann.* **54**. — RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.* — GIOLITTI, *Gazz. chim. ital.* **35** II, 151; **36** II, 443; *Chem. Centrbl.* **1906** II, 2, 1810.

⁴ DITTE, *Compt. rend.* **104**, 172.

⁵ *Compt. rend.* **96**, 1860.

Den äußerlichen Verlauf der von DEMARÇAY beobachteten Erscheinungen können wir bestätigen, sind jedoch bezüglich des Produktes der Hydrolyse zu ganz anderen Resultaten gelangt. Sehr verdünnte Lösungen von Thoriumsulfatanhydrid (bis zu 3 g/L) setzen beim Kochen die schon von DEMARÇAY beobachteten aber nicht analysierten amorphen Flocken ab. Diese bestehen nach unserer Untersuchung aus dem Thorhydroxydhydrogel, das durch Adsorption geringe Mengen Schwefelsäure festhält. Thorsulfat verhält sich also in dieser Hinsicht genau wie Zirkonsulfat.¹ Dagegen bleiben auch sehr verdünnte Lösungen selbst bei mehrmonatigem Stehen bei Zimmertemperatur vollkommen klar. Ein dem Zirkonsulfat $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ entsprechendes Thorsalz existiert mithin nicht.

Um die Hydrolyse konzentrierterer Lösungen von Thoriumsulfat bei höheren Temperaturen zu untersuchen, wurden die Versuchslösungen (1 g Sulfatanhydrid auf 120—150 ccm Wasser enthaltend) im Einschmelzrohr 2—3 Stunden auf 105—115° erhitzt. Man ließ dann die Rohre auf ca. 80° erkalten, öffnete rasch, filtrierte und wusch mit wenig kaltem Wasser aus. Die so erhaltenen Produkte hatten allerdings den Anschein der Einheitlichkeit, die Analysen mehrerer Darstellungen ergaben jedoch, daß es sich sicher um Gemische handelt. Wir geben hier die Analysenresultate von fünf Einzeldarstellungen und fügen zum Vergleich DEMARÇAYs Zahlen bei.

DEMARÇAY	I	II	III	IV	V	
60.0	61.9	63.7	63.8	68.7	69.6	ThO ₂
30.8	28.1	24.8	24.5	23.2	22.8	SO ₄
9.16	10.0	11.5	11.8	8.2	7.5	H ₂ O

Die Zahlen beziehen sich auf lufttrockenes Material.

Man sieht, daß in den einzelnen Produkten das Molekularverhältnis ThO₂/SO₃ stetig abnimmt und schließlich dem Wert 1/1 ziemlich nahe kommt. Außerdem löst kaltes Wasser dieselben zum Teil. Da das in der Umgebung von 100° stabile Hydrat $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit steigender Temperatur sehr rasch an Löslichkeit abnimmt, und da die Umwandlungserscheinungen bei den Salzen dieser Gruppe erfahrungsgemäß außerordentlich langsam verlaufen, muß man damit rechnen, daß das bei den obigen Versuchen eventuell entstehende basische Sulfat mit dem neutralen Tetrahydrat verunreinigt ist. Das ist nach den mitgeteilten Resultaten auch offenbar der Fall. Das zugrunde liegende basische Salz ist das Sulfat

¹ Z. anorg. Chem. 54, 205.

$\text{ThOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches leicht rein hergestellt werden kann. Es bildet sich stets beim Erhitzen von Thorsulfatlösungen der oben angegebenen Konzentration auf Temperaturen von $125\text{--}180^\circ$; wird die Reaktion unterhalb dieser Grenzen ausgeführt, so ist das Reaktionsprodukt stets mehr oder weniger mit Tetrahydrat und vielleicht auch Dihydrat¹ verunreinigt.

Zur Reindarstellung des basischen Thorsulfats erhitze man Lösungen mit 1 Teil Sulfatanhydrid auf ca. 140 Teile Wasser während 4—5 Stunden im Einschmelzrohr auf $160\text{--}180^\circ$. Nach dem Erkalten hat sich aus der Flüssigkeit ein aus schwach doppelbrechenden Nadelchen bestehender Niederschlag abgesetzt. Die Krystalle sind übrigens häufig zu undurchsichtigen weißen Krusten vereinigt. Sie sind in Wasser und auch in verdünnten Säuren vollkommen unlöslich und werden durch Wasser nicht weiter zersetzt. Mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, entspricht der Körper der Formel $\text{ThOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wie aus den nachstehenden Analysen dreier verschiedener Präparate mit Sicherheit hervorgeht.

Gef.	I	II	III	Ber.
ThO_2	72.47	73.00	73.0	72.95
SO_3	21.80	21.40	21.8	22.08
H_2O	5.73 Diff.	5.7 Diff.	5.2	4.97

In Analyse I und II wurde die Substanz mit Soda geschmolzen, die Schmelze in heissem Wasser gelöst, filtriert und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Der Rückstand auf dem Filter wurde in starker Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt, filtriert, das Filtrat mit dem ersten vereinigt und darin die Schwefelsäure bestimmt.

In Analyse III wurde die Substanz bis zur Gewichtskonstanz auf 450° erhitzt und dann die Schwefelsäure bei 1100° abgetrieben.

Die Existenz des Salzes $\text{ThOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist einigermaßen auffällig, da L. WÖHLER vor kurzem durch Verfolgung der Dissoziationskurve von neutralem Thorsulfat zeigen konnte, daß der Vorgang $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{ThO}_2 + \text{SO}_3$ ohne Zwischenstufen verläuft. Das basische Salz muß aber offenbar einen anderen Dissoziationsverlauf besitzen als das Neutralsalz. Die Erklärung liegt darin, daß in den Lösungen der Erdsulfate sehr wahrscheinlich polymerisierte Moleküle

¹ DEMARÇAY, *Compt. rend.* 96, 1860.

vorhanden sind, während die durch Erhitzen auf 400—500° dargestellten Sulfatanhydride den einfachen Molekularformeln entsprechen. Demzufolge ist auch dem aus wässriger Lösung abgeschiedenen basischen Sulfat eine polymere Formel zuzuschreiben, und es leuchtet ein, daß dasselbe durch direktes Erhitzen des Sulfatanhydrids nicht erhalten werden kann.

Die einzigen Angaben über die Hydrolyse des Cerisulfats rühren von MEYER und AUFRECHT¹ her. Nach diesen Autoren werden Lösungen des Salzes beim Kochen oder Verdünnen unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt, über die Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge wird nichts mitgeteilt.

Cerisulfat wurde nach der Vorschrift von MEYER und AUFRECHT² hergestellt und in wenig Eiswasser gelöst. Die vollkommen klare Lösung wurde stark verdünnt, so daß die Endkonzentration 1 Teil Salz auf 20 Teile Wasser betrug. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte hatte sich ein mikrokristallinischer blaßgelber Niederschlag abgeschieden, welcher lufttrocken der Formel $4\text{CeO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ entsprach. Unlöslich in Wasser.

	Gef.	I	II	Ber.
CeO_2		60.39	60.5	60.16
SO_3		21.89	21.0	20.97
H_2O		17.72	—	18.87

Das Salz enthält alles Cer im vierwertigen Zustand, und ist mithin das vollkommene Analogon des basischen Zirkonsulfats $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ sowohl nach der Bildungsweise als auch nach der Zusammensetzung.

Das durch Kochen konzentrierterer Lösungen von Cerisulfat erhaltene basische Salz ist mit dem vorstehenden nicht identisch. Seine Reindarstellung ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft, da es nur bei Kochhitze stabil ist und beim Erkalten der Mutterlauge fast momentan wieder in Lösung geht. Die Ausbeuten sind deshalb sehr schlecht. Durch die geringste Spur Wasser wird es unter Abscheidung des vorstehend beschriebenen Salzes zersetzt. Auch tritt stets ein geringer Verlust an Sauerstoff ein. Trotzdem aber nur geringe Mengen eines unreinen Präparates zur Analyse verwendet werden konnten, liefs sich die fragliche Substanz mit hinreichender Sicherheit als der Formel $2\text{CeO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entsprechend feststellen:

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 140.

² l. c. S. 144.

	Gef.	I	II	Ber.
CeO ₂		51.9	51.6	52.46
SO ₃		37.4	37.8	36.57
H ₂ O		10.7	10.6	10.97

Es existieren mithin vom Cerdioxyd die beiden basischen Salze 4CeO₂.3SO₃.12H₂O und 2CeO₂.3SO₃.4H₂O vom Thordioxyd nur das eine ThO.SO₄.H₂O. Über die bisher überhaupt sicher bekannten Typen basischer Sulfate der vierwertigen Erden gibt nachstehende Übersicht Aufschluß:

2TiO ₂ .3SO ₃ .2H ₂ O	—	2ZrO ₂ .3SO ₃ .5H ₂ O	—
TiO ₂ .SO ₃ .H ₂ O	SuO ₂ .SO ₃ .H ₂ O	—	UO ₂ .SO ₃ .2H ₂ O
—	—	4ZrO ₂ .3SO ₃ .15H ₂ O	4UO ₂ .3SO ₃ .20H ₂ O
2CeO ₂ .3SO ₃ .4H ₂ O	—	—	—
—	—	ThO ₂ .SO ₃ .H ₂ O	—
4CeO ₂ .3SO ₃ .12H ₂ O	—	—	—

Charlottenburg, Anorg. Laboratorium d. kgl. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. September 1908.

—