

vorliegenden und folgenden Abhandlung für andere Zirkoniumsalze hervorgehoben ist, berechtigt keineswegs dazu, die Existenz dieser Stoffe als chemische Individuen summarisch zu leugnen. Dasselbe gilt für die analogen Annahmen Müllers über andere Verbindungen, wie das Zirkoniumoxalat, das er als Adsorptionsverbindung des Zirkoniumhydrogels auffassen will, eine Auffassung, die nach den vorliegenden Versuchen, bei denen aus Lösungen verschiedener Konzentration ein konstant zusammengesetzter Niederschlag erhalten wurde, nicht stichhaltig ist.

Andererseits soll nicht geleugnet werden — ja es ist sogar im Anfange dieser Abhandlung hervorgehoben —, daß manche ältere Angaben über basische Zirkoniumsalze unrichtig sind.

Wissenschaftl.-chem. Laboratorium, Berlin, N. 14. Februar 1907.

**113. Arthur Rosenheim und Julian Hertzmann:  
Zirkoniumtetrachlorid und kolloidales Zirkoniumhydroxyd.**

[III. Mitteilung.]

(Eingegangen am 15. Februar 1907.)

In der voranstehenden Untersuchung über die Bildung von Salzen des Zirkoniums in wäßriger und alkoholischer Lösung hat sich in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen ergeben, daß im allgemeinen unter diesen Bedingungen nur Verbindungen sauerstoffhaltiger Zirkoniumradikale entweder von  $ZrO^{\cdot\cdot}$  oder  $Zr_2O_3^{\cdot\cdot}$  entstehen. Nur in den Fällen, in denen ausgesprochene Neigung zur Komplexbildung besteht, bilden sich Verbindungen, in denen mehr als zwei Valenzen des Zirkoniums direkt durch saure Reste gebunden sind. Dieser maßgebende Einfluß hydrolytischer Vorgänge auf die Gestaltung dieser Stoffe ist bei den schwach elektropositiven Eigenschaften des Elementes ganz natürlich. Es war deswegen notwendig, zur Darstellung von Verbindungen des Elementes mit schwächeren organischen Säuren unter Bedingungen zu arbeiten, bei denen eine Hydrolyse ausgeschlossen war, und es wurden in dieser Richtung einige Reaktionen des wasserfreien Zirkoniumtetrachlorids untersucht.

Das Verhalten organischer Stoffe gegen Zirkonium hat eingehender nur Mandl<sup>1)</sup> studiert. Er arbeitete ausschließlich in wäßrigen Lösungen und konnte daher nur in den Fällen zu besser charakterisier-

<sup>1)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **37**, 252.

ten Verbindungen gelangen, in welchen stark komplexe Salze entstehen konnten.

Das Zirkoniumtetrachlorid wurde nach der zuerst von Matignon<sup>1)</sup> zur Darstellung wasserfreier Chloride angewandten Methode, Einwirkung von Chlor- und Schwefelchlorürdämpfen auf wasserfreie Oxyde, dargestellt. Nach diesem Verfahren haben R. J. Meyer und Gumperz<sup>2)</sup> schon mit sehr gutem Erfolge das Thoriumtetrachlorid gewonnen, und mit derselben Apparatur wurde hier das Zirkoniumtetrachlorid in weißen, sublimierenden Krystallnadeln in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

ZrCl<sub>4</sub>. Ber. Zr 38.99, Cl 61.01.  
Gef. » 38.89, 38.69, » 59.86.

Das Tetrachlorid reagiert, wie schon lange bekannt ist, sehr heftig mit Wasser und Alkohol, sowie, wie zuerst Stähler und Denk<sup>3)</sup> beobachtet haben, mit Äther. In letzterem Falle bildet sich eine Molekularverbindung, die jedoch nicht in reinem Zustande isoliert wurde; doch zeigt das Zirkoniumchlorid, entsprechend seiner Stellung im periodischen System der Elemente, etwas schwächer als Titanatetrachlorid<sup>4)</sup>, dagegen stärker als Thoriumtetrachlorid<sup>5)</sup>, eine ausgesprochene Neigung, mit einer großen Anzahl sauerstoffhaltiger organischer Stoffe meist unter Bildung von Molekularverbindungen zu reagieren. Von den zahlreichen, hier leicht darstellbaren Verbindungen wurden nur die folgenden eingehender untersucht.

Erhitzt man eine wasserfreie, ätherische Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzoesäureäthylester unter Zusatz von 1 Mol.-Gew. Zirkoniumtetrachlorid am Rückflußkühler, so scheiden sich bald, ohne daß eine Salzsäureentwicklung auftritt, Krusten von glänzend weißen Krystallen aus, die aus Zirkontetrachlorid und Benzoesäureester bestehend, der Formel entsprechen:

ZrCl<sub>4</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Ber. Zr 17.01, Cl 26.66.  
Gef. » 17.56, » 26.06.

Die Verbindung, die in ihrer ätherischen Mutterlauge ganz beständig ist, zersetzt sich an der Luft sehr schnell unter Abgabe von Salzsäure. Ähnliche Verbindungen scheinen auch andere Monocarbonsäureester mit Zirkoniumtetrachlorid zu bilden; denn beim Zusatz der Ester zum Chloride wird, ohne daß sich Salzsäure entwickelt, eine starke Wärmetönung beobachtet.

<sup>1)</sup> Compt. rend. **138**, 631 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **38**, 822 [1905].    <sup>3)</sup> Diese Berichte **37**, 1135 [1904].

<sup>4)</sup> Rosenheim und Schnabel, diese Berichte **38**, 2777 [1905].

<sup>5)</sup> Rosenheim u. Davidsohn, Ztschr. für anorgan. Chem. **35**, 447 [1903].

Ebenso reagieren andere Stoffe, wie Ketone und Aldehyde, mit dem Tetrachlorid. Analytisch untersucht wurden noch einige Einwirkungsprodukte von Salicylsäurederivaten auf das Tetrachlorid. Hier bleibt die Reaktion nicht bei Bildung der Molekularverbindung stehen, sondern es bilden sich unter Austritt von Salzsäure Verbindungen, in denen das chlorhaltige Zirkoniumradikal an Stelle des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe des Salicylsäurederivats tritt. Diese Reaktion wurde ganz analog bei einer größeren Anzahl anderer Metallchloride von Rosenheim<sup>1)</sup> und seinen Mitarbeitern beobachtet.

Die Salicylsäure selbst bildet, in ätherischer Lösung mit Zirkoniumtetrachlorid gekocht, eine derartige, in weißen Krystallkrusten sich abscheidende Verbindung; doch wurde dieselbe bisher noch nicht ganz analysenrein erhalten — sie enthielt überschüssiges Tetrachlorid.

Aus ätherischen Lösungen der Salicylsäureester dagegen wurden nach Zusatz von Zirkoniumtetrachlorid und anhaltendem Sieden, so lange sich Salzsäure entwickelte, rein weiße, krystallinische Krusten erhalten, die folgende Analysenwerte ergaben:

$ZrCl_2(O.C_6H_4.CO_2CH_3)_2$ . Ber. Zr 19.54, Cl 15.31, C 41.41, H 3.02.  
Gef. » 19.30, 19.53, » 15.35, » 41.32, » 3.75.

$ZrCl_2(O.C_6H_4.CO_2C_2H_5)_2$ . Ber. Zr 18.43, Cl 14.44.  
Gef. » 19.00, » 14.54.

Eine ganz analoge Verbindung des Salicylaldehyds erhält man als tief eigelbes Krystallpulver, wenn man das Zirkontetrachlorid, in wasserfreiem Chloroform suspendiert, unter Zusatz des Aldehyds am Rückflußkühler kocht.

$ZrCl_2(O.C_6H_4.CHO)_2$ . Ber. Zr 22.44, Cl 17.39.  
Gef. » 22.63, 22.16, » 17.50, 17.81.

Durch Einwirkung endlich von Benzoesäure in wasserfreiem Äther auf das Tetrachlorid unter Sieden am Rückflußkühler erhält man als krystallinisches, weißes Pulver ein Benzoat, das diesen Salicylsäureverbindungen vollkommen analog zusammengesetzt ist.

$ZrCl_2(C_6H_5.CO_2)_2$ . Ber. Zr 22.44, Cl 17.59.  
Gef. » 22.76, » 17.57.

Während in allen diesen Verbindungen das Zirkoniumtetrachlorid derartig reagiert, daß zwei der Chloratome durch den organischen Rest ersetzt werden und analog wie bei den Zirkonysalzen das Radikal  $ZrO^{\cdot}$  hier das Radikal  $ZrCl_2^{\cdot}$  in die Verbindungen eintritt, verdrängen stärkere Monocarbonsäuren der Fettreihe alle vier Chloratome aus dem Chloride. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure in wasserfreiem Zustande lösen Zirkoniumtetrachlorid in der

<sup>1)</sup> Diese Berichte **34**, 3377 [1901]; **35**, 1115 [1902]; **38**, 2777 [1905].

Siedehitze unter starker Salzsäureentwicklung, und nach kurzer Zeit zeigen die Lösungen keine Salzsäurereaktionen mehr. Aus den erkalteten Reaktionsmassen scheiden sich mikrokristallinische Krusten aus.

Das so erhaltene Acetat besteht aus mikroskopischen Prismen; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und gibt an der Luft sehr schnell Essigsäure ab. Frisch dargestellte und sehr schnell auf Ton abgepreßte Präparate ergaben Analysenwerte, die auf die Formel eines Tetraacetats stimmten.

$Zr(CH_3.CO_2)_4$ . Ber. Zr 27.74,  $(CH_3.CO_2)$  72.26.  
Gef. » 28.48, 28.49, 28.32, » 71.83, 71.50, 71.49.

Sowie die Präparate jedoch einige Minuten an der Luft gelegen hatten, war der Verlust an Essigsäure, den man auch durch den Geruch wahrnehmen konnte, wesentlich größer als er schon in obigen Analysen zum Ausdruck kommt. Blieb die Verbindung mehrere Tage in trockner Luft über Schwefelsäure liegen, so ging sie ganz in Zirkonylacetat über.

$ZrO(CH_3.CO_2)_2$ . Ber. Zr 40.33,  $CH_3.CO_2$  52.54.  
Gef. » 40.15, 39.68, » 52.23, 52.91, 52.55.

Diese Verbindung ist an trockner Luft unbegrenzt haltbar; sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. In feuchter Atmosphäre gibt sie aber, als Zeichen weiterer hydrolytischer Spaltung, Essigsäure ab und verliert nach einiger Zeit infolgedessen ihre Löslichkeit in Wasser.

Dieselbe Hydrolyse vollzieht sich naturgemäß auch in wäßrigen Lösungen dieser Acetate, indem dieselben in freie Essigsäure und in kolloidal gelöstes Zirkoniumhydroxyd übergehen, ähnlich wie dies Rüter<sup>2)</sup> für das Zirkonylchlorid schon nachgewiesen hat. Bei der viel geringeren Stärke der Essigsäure im Vergleich zur Salzsäure mußte hier die Hydrolyse schneller und bei wesentlich niedrigerer Temperatur vollständig verlaufen, als in dem von Rüter untersuchten Falle. Das ließ sich durch Leitfähigkeitsbestimmungen leicht nachweisen, wie sie in den Tabellen auf S. 814 angeführt sind.

Zuerst wurde die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit einer  $\frac{1}{32}$ -äquivalenten Normallösung eines Zirkonacetats, das 67.92 % Essigsäure<sup>3)</sup> enthielt, bei 25° mit der Zeit gemessen und schließlich der Endwert mit der Leitfähigkeit einer äquivalenten Essigsäurelösung verglichen. Die Messungen sind in reciproken Ohm berechnet:

<sup>1)</sup> Die Essigsäure wurde titrimetrisch bestimmt.

<sup>2)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. **43**, 283.

<sup>3)</sup> Da die Acetate, wie oben angeführt, sehr schnell Essigsäure abgaben, so mußte der Säuregehalt der Lösungen titrimetrisch kontrolliert werden.

Zeit nach erfolgter Auflösung:

	5 Min.	25 Min.	45 Min.	18 Stdn.	23 Stdn.	41 Stdn.
$\kappa$ :	284.2.10 <sup>-6</sup>	289.0.10 <sup>-6</sup>	291.0.10 <sup>-6</sup>	310.10 <sup>-6</sup>	310.10 <sup>-6</sup>	310.10 <sup>-6</sup>

Spez. Leitvermögen der äquival. Essigsäure bei 25°:  $\kappa = 302.10^{-6}$ 

Dieselben Messungen mit einer bei 0° bereiteten und bei 0° gemessenen Lösung<sup>1)</sup> ergaben folgende Werte:

Zeit nach erfolgter Auflösung:

	5 Min.	20 Min.	21 Stdn.	75 Std.
$\kappa$ :	150.10 <sup>-6</sup>	166.10 <sup>-6</sup>	177.10 <sup>-6</sup>	177.10 <sup>-6</sup>

Spez. Leitvermögen der äquival. Essigsäure bei 0°:  $\kappa = 235.10^{-6}$ .

Diese Tabellen zeigen, daß bei 25° sehr schnell eine vollständige Hydrolyse des Acetats eintritt. Schon nach 18 Stunden war der Endwert erreicht, der praktisch gleich der spezifischen Leitfähigkeit der äquivalenten Essigsäure ist. Bei 0° dagegen tritt wenigstens für die beobachtete Zeitdauer eine vollständige Hydrolysierung des Acetats nicht ein.

Nach diesen Ergebnissen mußte das Zirkoniumacetat sich besonders zur Darstellung der in letzter Zeit mehrfach untersuchten<sup>2)</sup> Lösungen von kolloidalem Zirkoniumhydroxyd eignen. Nach einwöchentlicher Dialyse einer ca. 1½-prozentigen Lösung des Zirkoniumacetats im Kühneschen Pergamentschlauch, wobei das Wasser täglich einmal erneuert wurde, erhielt man eine sowohl im auffallenden wie durchfallenden Licht absolut klare Lösung, die 0.45 % ZrO<sub>2</sub> und sehr geringe Mengen Essigsäure enthielt. Die Lösung koagulierte beim Erhitzen auf dem Wasserbade sofort zu einer klaren, durchsichtigen Gallerte. Sie enthielt alles Zirkoniumhydroxyd in kolloidaler Form gelöst; bei Zusatz von verdünnter Kaliumchloridlösung wurde beim Aufkochen das Zirkoniumchlorid quantitativ gefällt, und im Filtrat dieser Fällung war kein weiteres Zirkoniumhydroxyd durch Zusatz von Ammoniak nachweisbar. Das Hydrosol verhielt sich qualitativ gegen Elektrolyte wie es A. Müller beschrieben hat. Bei der leichten Löslichkeit des Zirkoniumacetats in Alkoholen und der leichten Hydrolysierbarkeit der Verbindung wird man wahrscheinlich mit ihrer Hilfe auch Alkoholosole des Zirkoniumhydroxyds darstellen können; doch wurden dahin zielende Versuche vorläufig nicht ausgeführt.

Wissenschaftl.-chem. Laboratorium, Berlin N., 14. Februar 1907.

<sup>1)</sup> Das Acetat enthielt 67.20 % Essigsäure.

<sup>2)</sup> Rüer, Ztschr. für anorgan. Chem. **48**, 85, 288; van Bemmelen, Ztschr. für anorgan. Chem. **49**, 125; A. Müller, Ztschr. für anorgan. Chem. **52**, 316.