

Zur Kenntnis der Zirkonschwefelsäuren.

Von

RUDOLF RUER und MAX LEVIN.

In einer früheren Mitteilung¹ ist gezeigt worden, daß dem neutralen Zirkonsulfat eine von der des Chlorids und Nitrats abweichende Konstitution zukommt, indem in seiner wässerigen Lösung das Zirkon zusammen mit den Sulfatgruppen ein komplexes Anion bildet, während Wasserstoff als Kation fungiert. Es wurde darauf hingewiesen, daß das neutrale Zirkonsulfat aus diesem Grunde richtiger als Zirkonschwefelsäure zu bezeichnen ist. Die nachfolgenden Beobachtungen haben ergeben, daß es noch eine oder mehrere weitere, an Schwefelsäure ärmere Verbindungen zwischen Zirkonerde und Schwefelsäure gibt, denen eine analoge Konstitution zukommt und die daher ebenfalls als Zirkonschwefelsäuren aufzufassen sind.

I. Verhalten des Zirkonoxychlorids $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{aq}$ beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

In der oben zitierten Mitteilung ist gezeigt worden, daß ein Zusatz von ca. 2 Mol. H_2SO_4 zu 1 Mol. $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{aq}$ erforderlich ist, um die Reaktion des Zirkonoxychlorids mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak zu verhindern. Es hat sich nun herausgestellt, daß schon eine geringere Menge Schwefelsäure hierzu imstande ist, wenn man das Zirkonoxychlorid mit der Schwefelsäure vorher kurze Zeit erhitzt hat. Löst man z. B. 0.803 g $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{aq}$ in 5 ccm $\frac{1}{1}$ Normalschwefelsäure (entsprechend 1 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Zirkonchlorid), kocht einige Minuten, läßt erkalten und verdünnt dann mit ca. 10 ccm Wasser, so zeigt die erhaltene Lösung

¹ Z. anorg. Chem. 42 (1904), 87.

keine Reaktion mit Oxalsäure. Um die Reaktion mit oxalsaurem Ammoniak zu verhindern, braucht man unter gleichen Umständen auf dieselbe Menge Zirkonchlorid etwas mehr, etwa $5\frac{1}{2}$ ccm Normalschwefelsäure.

Das Ausbleiben der Reaktion mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak beweist, daß sich die größte Menge des Zirkons als komplexes Anion in der Lösung befindet. Allerdings kann dieser Schluß im vorliegenden Falle nicht durch Überführungsversuche¹ gestützt werden, denn ein qualitativ angestellter Versuch hatte das Resultat, daß sich sowohl im anodischen, wie im kathodischen Schenkel des Überführungsapparates Zirkonhydroxyd nachweisen liefs. Die hierzu verwandte Lösung war in der Weise hergestellt worden, daß 2 g $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{aq.}$ mit 15 ccm $\frac{1}{1}$ Normalschwefelsäure gekocht und nach dem Erkalten mit 0.05 Normalsalzsäure auf 100 ccm verdünnt wurden. In den oberen geraden Schenkeln des Überführungsapparates befand sich 0.05 Normalsalzsäure. Es werden sich also in unserer Lösung neben den komplexen, Zirkon- und Sulfatgruppen enthaltenden Anionen wegen der Gegenwart der Salzsäure auch zirkonhaltige Kationen befinden, und es hängt nicht nur von der Anzahl, sondern auch von der Wanderungsgeschwindigkeit dieser Ionenarten ab, welche von denselben den Transport des Stromes im wesentlichen besorgt. Da nun von vornherein wahrscheinlich ist, daß die einfacheren, aus dem Zirkonchlorid entstehenden zirkonhaltigen Kationen schneller wandern, als die komplexen, Zirkon- und Schwefelsäurereste enthaltenden Anionen, so spricht das Resultat dieses Versuches keineswegs gegen den aus dem Ausbleiben der Reaktion mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak gezogenen Schluß, daß in den auf oben beschriebene Weise durch Kochen von 1 Mol. $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{aq.}$ mit ca. 1 Mol. verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Lösungen sich das Zirkon zum größten Teil als komplexes Anion befindet.

Kocht man eine Lösung von $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{aq.}$ mit weniger Schwefelsäure, als 1 Mol. H_2SO_4 auf 1 Mol. $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{aq.}$ entspricht, so entsteht nach kurzer Zeit ein weißer Niederschlag. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß 8 g $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{aq.}$ in ca. 50 ccm Wasser gelöst, mit 30 ccm $\frac{1}{1}$ Normalschwefelsäure versetzt (entsprechend auf 1 Mol. $\text{ZrOCl}_2 + 8\text{aq.}$ ca. 0,6 Mol. H_2SO_4) und dann einige Minuten gekocht wurden. Der entstandene Nieder-

¹ Z. anorg. Chem. 42, 96.

schlag wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Er wog lufttrocken ca. 5 g. Die Analyse ergab:

48.65 % ZrO_2 ,
19.83 % SO_3 ,
Spuren Cl.

Es ist also ein basisches Sulfat oder vielleicht auch ein Gemenge solcher und enthält im Mittel auf 1 Mol. ZrO_2 $\frac{5}{8}$ Mol. SO_3 .

II. Über das sog. lösliche basische Zirkonsulfat.

Nach den obigen Resultaten erschien es wünschenswert, das sog. lösliche basische Zirkonsulfat auf sein Verhalten gegen Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak zu untersuchen. BERZELIUS¹ hat ein solches Sulfat zuerst dargestellt, er gibt an, daß man durch Absättigen einer konzentrierten Lösung von neutralem Zirkonsulfat mit Zirkonhydroxyd und nachheriges Eindampfen eine gummiartige Substanz erhält, welche zu einer weichen Masse austrocknet und die Zusammensetzung ZrOSO_4 hat.

Wir verfahren in der Weise, daß wir in eine wässrige Lösung von neutralem Zirkonsulfat unter Erwärmen auf dem Wasserbade kalt gefälltes, bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschenes Zirkonhydroxyd eintrugen, bis sich nichts mehr löste, und erhielten nach dem Abfiltrieren eine Lösung, welche, bezogen auf den Schwefelsäuregehalt, viel mehr ZrO_2 enthielt, als der Formel ZrOSO_4 entspricht.

5 ccm enthielten:

0.7666 g ZrO_2 und 0.3638 g SO_3 ,

das ist, bezogen auf 1 Mol. (= 122.6 g) ZrO_2 : 58.17 g SO_3 , also auf 1 Mol. ZrO_2 noch etwas weniger SO_3 , als $\frac{3}{4}$ Mol. (= 60 g) SO_3 entspricht.

Nebenbei sei bemerkt, daß die Schwefelsäure sich nicht gut in einer Lösung bestimmen läßt, in welcher Zirkon vorhanden ist. Nicht nur daß es in unserem Falle des Zusatzes einer großen Menge Salzsäure (und des Kochens damit) bedarf, um den bei Zusatz einer geringen Menge Salzsäure entstehenden Niederschlag wieder aufzulösen, der erhaltene schwefelsaure Baryt geht auch, selbst nach langem Stehen, leicht

¹ Pogg. Ann. 4, 139.

trübe durch das Filter. Man muß daher das Zirkon mittels Ammoniak zuerst ausfällen; da das erhaltene Zirkonhydroxyd aber leicht etwas Schwefelsäure zurückhält, löst man es nach dem Auswaschen nochmals in Salzsäure und wiederholt die Fällung. In den vereinigten Filtraten bestimmt man dann die Schwefelsäure.

Unsere Lösung, welche beim Eindampfen im Wasserbade zu einer gummiartigen, allmählich undurchsichtig werdenden Masse eintrocknet, zeigt deutlich saure Reaktion, sie ist also zum Teil hydrolytisch gespalten. Ferner läßt sie durch eine, wenn auch sehr geringe Opaleszenz erkennen, daß sie einen teilweise kolloidalen Charakter trägt. Derselbe offenbart sich auch dadurch, daß Zusatz von Elektrolyten, wie HCl, HNO₃, NaCl, sofort einen amorphen Niederschlag erzeugt. Der durch Zusatz von Normalsalzsäure erzeugte Niederschlag enthielt

$$\begin{array}{l} \text{auf } 0.3868 \text{ g ZrO}_2 \\ \quad 0.1569 \text{ g SO}_3 \end{array}$$

und kein Chlor. Er ist also ein basisches Sulfat (oder vielleicht ein Gemenge solcher) von der gleichen Basizität, wie der aus dem Chlorid durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Niederschlag (s. o.), denn er enthält:

$$\begin{array}{l} \text{auf 1 Mol.} = 122.6 \text{ g ZrO}_2: \\ \quad 49.73 \text{ g SO}_3 \text{ (berechnet für } \frac{5}{8} \text{ Mol. SO}_3: 50 \text{ g).} \end{array}$$

Beim Verdünnen der Lösung entstand auch nach mehrstündigem Stehen kein Niederschlag, sondern nur eine Trübung.

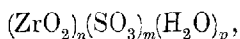
Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bringt keinen Niederschlag hervor.

Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak erzeugen ebenfalls keinen Niederschlag, wenn man von einer ganz geringen, kaum merkbaren Trübung absieht, die sich im Überschusse der Reagentien wieder auflöst.

Diese beiden letzten Reaktionen zeigen, daß unsere Lösung kolloidales Zirkonhydroxyd nur in Spuren enthalten kann, denn eine solche Lösung gibt, wie a. a. O.¹ gezeigt ist, sowohl mit verdünnter Schwefelsäure, als auch mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak Niederschläge. Die geringe Trübung, die diese beiden letzteren Reagentien hervorrufen, rührt eben sehr wahrscheinlich von den vorhandenen Spuren kolloidalen Zirkonhydroxyds her. Wir müssen also

¹ Z. anorg. Chem. **43** (1905), 291.

schließen, daß der kolloidale Bestandteil unserer Lösung im wesentlichen nicht Zirkonhydroxyd, sondern ein basisches Zirkonsulfat ist, wofür noch weiterhin der Umstand spricht, daß der durch HCl ausgefällte Niederschlag reichliche Mengen Schwefelsäure enthält (s. o.). Weiterhin lehrt das Ausbleiben der Reaktion mit Oxalsäure und oxalsaurem Ammoniak, daß der aller Wahrscheinlichkeit nach in überwiegender Menge vorhandene Bestandteil, welcher sich als Elektrolyt in Lösung befindet, das Zirkon, zusammen mit Sulfatgruppen, als komplexes Anion enthält, daß also unsere Lösung im wesentlichen als eine Lösung von einer oder wahrscheinlich mehreren Zirkonschwefelsäuren von der empirischen Formel:



wo $n > \frac{m}{2}$ ist, aufzufassen ist. Welche Zusammensetzung den einzelnen dieser Zirkonschwefelsäuren zuzuschreiben ist, dafür geben unsere Beobachtungen keinen Anhalt. Jedoch sei darauf hingewiesen, daß ROSENHEIM und FRANK¹ durch Darstellung des entsprechenden Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalzes die Existenz einer Zirkonschwefelsäure nachgewiesen haben, in der auf 1 ZrO_2 1 SO_3 enthalten ist. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß eine Zirkonschwefelsäure dieser Zusammensetzung auch in unserer Lösung enthalten ist.

Die Existenz der Zirkonschwefelsäuren legt die Frage nahe, ob in diesen Verbindungen das Zirkon den Charakter eines Metalloids zeigt, ob also das Zirkonhydroxyd hier ebenso als Säure, wie die Schwefelsäure fungiert, oder ob der komplexe Charakter dieser Verbindungen durch Molekülverbindungen nach Art der Doppelsalze hervorgerufen wird. Es erscheint auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials nicht möglich, diese Frage zu entscheiden, man kann also, um bei einem konkreten Beispiel zu bleiben, nicht sagen, ob, die Existenz einer Zirkonschwefelsäure mit 1 Mol. ZrO_2 auf 1 Mol. SO_3 vorausgesetzt, dieser die Konstitution:



oder etwa die Konstitution:

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 38 (1905), 812.

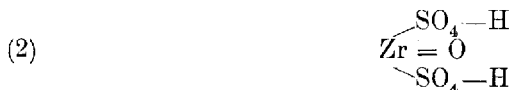


zuzuschreiben ist. Bei der zweiten Formulierung würde der zweiwertige Rest des Zirkonhydroxyds $\text{ZrO} < \text{O} \text{—}$ dieselbe Rolle spielen, wie der ebenfalls zweiwertige Schwefelsäurerest $\text{SO}_2 < \text{O} \text{—}$

Bei dem neutralen Zirkonsulfat liegen die Verhältnisse natürlich ganz analog. Wir wissen,¹ daß es eine komplexe Konstitution besitzt, indem bei der elektrolytischen Dissoziation das Zirkon zusammen mit den Sulfatgruppen sich im Anion befindet. Damit ist aber seine Konstitution noch nicht ganz eindeutig festgelegt, denn wir können nichts darüber aussagen, ob die beiden sauren Wasserstoffatome sich an demselben Schwefelsäurereste befinden oder auf beide Schwefelsäurereste verteilt sind. Mit anderen Worten, wir können auf Grund des bis jetzt vorliegenden Tatsachenmaterials die Konstitution des neutralen Zirkonsulfats ebenso gut durch die Formel:



als durch die Formel,



darstellen.

Vielleicht finden sich beide Molekülarten in der Lösung des neutralen Zirkonsulfats.

Die Fähigkeit des Zirkons, Zirkonschwefelsäuren zu bilden, welche reicher an Zirkonoxyd sind, als das neutrale Zirkonsulfat, liefert uns eine Erklärung für die früher beobachtete² Verschiedenheit, welche eine Lösung von neutralem Zirkonsulfat zeigt, je nachdem sie in der Kälte oder durch Kochen hergestellt

¹ Z. anorg. Chem. **42**, 94.

² Z. anorg. Chem. **42**, 90.

ist In einer gekochten Lösung hat offenbar die Bildung einer zirkonreicheren Zirkonschwefelsäure stattgefunden. Da hierbei freie Schwefelsäure entsteht, so muß damit eine Erhöhung des Leitvermögens verbunden sein. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt, wie aus nachfolgender Tabelle hervorgeht:

Spezifisches Leitvermögen einer ca. $1\frac{3}{4}$ proz. Lösung des neutralen Zirkonsulfats bei 18° .

| | |
|-------------------------------|--|
| Nach erfolgter vollständiger | |
| Auflösung (nach ca. 1 Stunde) | $3105 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| nach 20 Stunden | $3186 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| nach dem Aufkochen | $3418 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| 24 Stunden später | $3432 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |
| 72 Stunden später | $3432 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ |

Zusammenfassung.

Außer dem neutralen Zirkonsulfat, welches, wie a. a. O. gezeigt wurde, in wässriger Lösung eine komplexe Konstitution besitzt und als eine Zirkonschwefelsäure aufzufassen ist, gibt es noch eine oder wahrscheinlich eine Reihe von Zirkonschwefelsäuren, welche, bezogen auf die gleiche Menge Schwefelsäure, mehr Zirkonoxyd enthalten, als das neutrale Zirkonsulfat. Auch hier bildet bei der elektrolitischen Dissoziation das Zirkon zusammen mit den Sulfatgruppen ein komplexes Anion. Eine Lösung, welche im wesentlichen diese zirkonreicheren Zirkonschwefelsäuren enthält, wird erhalten durch Auflösen von Zirkonhydroxyd in einer Lösung von neutralem Zirkonsulfat unter Erwärmen auf dem Wasserbade.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität, August 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1905.
