

Löst man die Substanz als Acetat, entfärbt nochmals mit Thierkohle und fällt unter Einleiten von Wasserstoff mit verdünntem Ammoniak, so erscheint die Substanz wesentlich reiner an Krystallform und Farbe. Mikroskopisch spitze Blättchen, zu Sternen gruppiert. Der Schmelzpunkt bleibt constant.

0.1566 g Sbst.: 0.3373 g CO₂, 0.1026 g H₂O = 58.74 pCt. C und 7.28 pCt. H.

Beim Erhitzen im Vacuum auf 80° verliert die Substanz 0.4—0.5 pCt. an Gewicht, nimmt jedoch an der Luft schnell wieder zu bis zum ursprünglichen Gewicht.

Es wurde nochmals in der erwähnten Weise umgelöst.

0.1688 g Sbst.: 0.3636 g CO₂, 0.1098 g H₂O = 58.75 pCt. C und 7.23 pCt. H.

Nach diesen Erfahrungen haben wir die Verbindung nach einem Verfahren dargestellt, das von Anfang an eine Oxydation vermeidet.

Die Drüsen wurden mit essigsaurem Alkohol unter Einleiten von Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt, das Filtrat im Vacuum eingeeengt und mit Ammoniak, wie beschrieben, gefällt. Zur Reinigung wurde hierauf der Niederschlag zwei Mal als Oxalat umgelöst und gefällt.

Diese Präparate waren stets rein weiss. Zersetzungspunkt 212° (216° corr.). Der Kohlenstoffgehalt war ein höherer als der der bisherigen Präparate.

0.1373 g Sbst.: 0.2988 g CO₂, 0.0894 g H₂O = 59.35 pCt. C und 7.23 pCt. H.

Hiernach schliessen wir uns zwar der Ansicht Pauly's an, der die Formel C₉H₁₃NO₃ vertheidigt, machen aber auf die Oxydirbarkeit der Substanz bezüglich der Bewerthung der Analysenzahlen aufmerksam. Wir theilen diese Daten mit, weil die pharmakologische Wirkung in ihrer Intensität und ihrem Verlauf von dem Reinheitsgrad beeinflusst wird.

301. Otto Hauser: Ueber basisches Zirkonsulfat.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. Mai 1904.)

Bekanntlich sind bis zur Zeit in Wasser schwer lösliche, krystallisirte Zirkonverbindungen nicht hergestellt worden. Die zahlreichen amorphen Niederschläge der Zirkonerde sind wenig charakteristisch, und für viele Zwecke sehr störend ist ihre besonders stark ausgeprägte Eigenschaft, Salze und andere Verunreinigungen aus der Mutterlauge mit niederzureissen. Von Venable (Am. Soc. 20, 119) ist daher zur Reinigung der Zirkonerde ihr Oxychlorid herangezogen worden. Dasselbe ist jedoch leicht löslich und besitzt nur geringe Krystallisationsfähigkeit.

Man erhält statt seiner leicht gummiartige Massen, die natürlich alle Verunreinigungen der Mutterlauge mit einschliessen, und die Krystalle sind für die sichere qualitative Charakterisirung der Zirkonerde kaum zu verwenden. So gehört die Herstellung völlig reiner Zirkonpräparate zu den schwierigsten Aufgaben der präparativen anorganischen Chemie.

Ich habe deshalb die Fähigkeit der Zirkonerde, krystallisirte, basische Verbindungen zu geben, systematisch untersucht und im basischen Zirkonsulfat, $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, eine solche gefunden, die in Wasser hinreichend schwer löslich ist, um zur bequemen Reinigung, sowie zur sicheren analytischen Feststellung der Zirkonerde in hervorragendem Maasse dienen zu können.

Ueber basische Zirkonsulfate liegen aus älterer Zeit Angaben von Berzelius, Endemann und Paykull. Die bezüglichen Angaben dieser Autoren sind für den heutigen Stand der anorganischen Wissenschaft nur von beschränktem Werth und haben für das Verhalten von wässrigen Zirkonsulfatlösungen zu den widerspruchsvollsten Angaben, die man in der Literatur finden kann, geführt. Es muss das auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Einmal auf die Vernachlässigung der Temperatur, die auf das Verhalten der Zirkonsulfatlösungen einen entscheidenden Einfluss ausübt, und darauf, dass gewisse Verzögerungserscheinungen in der Umwandlung Zirkonsulfat \longrightarrow basisches Salz nicht richtig beobachtet worden sind. So erhält man, wenn die Löslichkeit in der üblichen Weise untersucht wird, Zahlen, die unter sich und mit den Forderungen der modernen Chemie im Widerspruch stehen. Als jedoch die Lösungscurve und die Zersetzungscurve für verschiedene Temperaturen genau festgelegt wurden in Versuchsreihen, deren Einzelversuche über mehrere Tage, zum Theil über Wochen ausgedehnt wurden, gelang es, befriedigende Ordnung in die Verhältnisse zu bringen. Die Ergebnisse stehen dann im Einklang mit dem Phasenschema und lassen sich, soweit sie für die analytische und präparative Chemie in Betracht kommen, kurz wie folgt formuliren; die experimentellen Details werden demnächst an anderer Stelle eine ausführliche Darlegung finden.

Bei Temperaturen in der Nähe von 40° wird wasserfreies Zirkonsulfat von Wasser unter langsamer Umwandlung in $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sehr reichlich aufgenommen. 100 Theile der Lösung enthalten bei 39.5° 59.3 Theile des Sulfat-hydrates. Die gesättigte Lösung befindet sich mit dem Hydrat im stabilen Gleichgewicht. Werden solche Zirkonsulfatlösungen mit Wasser verdünnt, so bleiben sie zunächst bis zu einem gewissen Verhältniss $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2:\text{H}_2\text{O}$ dauernd klar und erleiden von diesem Punkt ab eine mit weiter steigendem Wasserzusatz rasch fortschreitende hydrolytische Zersetzung unter Ausscheidung eines basischen Sulfates von der Zusammensetzung $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Die Bildung dieses Salzes erfolgt nicht sofort nach dem Wasserzusatz, sondern die Lösungen bleiben erst noch längere Zeit völlig klar; erst nach 5–6 Stunden bei sehr verdünnten Lösungen, bei concentrirteren noch viel langsamer, beginnt die Flüssigkeit, sich zu trüben. Einmal begonnen, vollzieht sich die Abscheidung auch nicht momentan, wie bei übersättigten Lösungen, sondern erfordert zu ihrer Vollendung bei stark verdünnten Lösungen ca. 30 Stunden, bei concentrirteren erheblich mehr. Mit steigender Temperatur nimmt die Verdünnung, die zur Ausfällung erforderlich ist, sehr rasch zu, sodass über 50° überhaupt keine Ausscheidung mehr stattfindet. Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich dagegen die Reaction ausserordentlich langsam. In diesem Verhalten liegt denn auch der Grund dafür, dass die Existenz des Salzes bisher noch nie beobachtet wurde. Die von Berzelius, Paykull u. A. beschriebenen basischen Sulfate können als Bodenkörper des Systems $ZrO_2 - SO_3 - H_2O$ nicht existiren.

Um nach der hiermit angedeuteten Methode, Zirkonerde als basisches Sulfat zu fällen, verfährt man folgendermaassen: Zirkonsulfat, durch Abrauchen von Zirkonoxyd mit concentrirter Schwefelsäure erhalten, wird durch 8–10-stündiges Erhitzen im Luftbade bei 370–380° von überschüssiger Säure völlig befreit. Man löst nun in Wasser und zwar auf 15 Theile Wasser 1 Theil Sulfat und lässt die Lösung bei 39–40° im Thermostaten stehen. Es entsteht zunächst eine völlig klare Lösung, und erst nach Verlauf von ca. 5 Stunden beginnt das basische Sulfat, in mikroskopischen Nadeln von schwacher Doppelbrechung sich abzuscheiden. Zur Vollendung der Reaction lässt man insgesamt ca. 40 Stunden im Thermostaten stehen. Es fallen 75 pCt. des angewendeten Zirkonsulfates aus. Alsdann wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Der Niederschlag besitzt bei allen Concentrationen der ursprünglichen Lösung die Formel $4ZrO_2 \cdot 3SO_3 \cdot 14H_2O$ für das über Chlorcalcium getrocknete Präparat.

0.7185 g Sbst. verloren, allmählich auf 370° bis zur Gewichtsconstanz erhitzt, 0.186 g H_2O und weiterhin geglüht 0.1758 g SO_3 . — 0.4893 g Sbst., mit Ammoniak zersetzt: 0.2455 g ZrO_2 , 0.3473 g $BaSO_4$.

Ber. ZrO_2 50.0, SO_3 24.4, H_2O 25.6.

Gef. » 49.8, 50.1, » 24.4, 24.3, » 25.8.

Die Resultate der vorstehenden Mittheilung sind mit Zirkonerde, die aus Zirkonen von Carolina gewonnen war, erhalten. Untersuchungen über das bezügliche Verhalten von Zirkonerde aus Katapleit, Euxenit und anderen selteneren Mineralien befinden sich im Gange.

Charlottenburg, Anorg.-Chem. Laborat., Techn. Hochschule.