

deutsamer, eine racemische Säure mit der äquimolekularen Menge eines Alkaloides zu verschmelzen. Daher wurde *r*-Mandelsäure mit der zur Salzbildung erforderlichen Menge wasserfreien Brucins im Oelbade 10 Stdn. lang auf 150–160° erhitzt. Die Schmelze wurde in heissem Wasser gelöst, die Mandelsäure durch Schwefelsäure freige-  
 macht und mit Aether extrahirt. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückgebliebene Säure wurde in Wasser gelöst und die Lösung im Polarisationsapparate geprüft. Die Säure erwies sich als optisch-activ. Ihre spezifische Drehung betrug  $[\alpha]_D = + 0.6^\circ$ .

Wegen der Geringfügigkeit des beobachteten Drehungsvermögens erschien es wünschenswerth, die aus der *r*-Mandelsäure gebildete *d*-Säure rein abzuschneiden. Zu dem Zweck wurden 90 g der racemischen Säure in der geschilderten Weise verarbeitet und aus dem Umlagerungsproduct die *d*-Mandelsäure nach dem von Marckwald und Mc Kenzie<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahren von der *r*-Säure getrennt. So liessen sich einige Decigramm völlig reiner Mandelsäure vom Schmp. 132–133° und dem Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{26} = + 149.1^\circ$  gewinnen.

Die Untersuchung soll nach verschiedenen Richtungen hin fortgeführt werden. Es sollen insbesondere die Alkaloide, die zur Salz-  
 bildung herangezogen werden, und die Säuren variirt werden. Ferner soll versucht werden, experimentell zu beweisen, was die oben gegebenen theoretischen Darlegungen offenbar erfordern, dass auch aus *l*-Mandelsäure durch Erhitzen mit Brucin bis zum Eintritt des Gleichgewichtes eine rechtsdrehende Säure erhalten wird.

### 132. Arthur Rosenheim und Paul Frank: Ueber Salze des Zirkoniums.

(Eingegangen am 13. Februar 1905.)

[Vorläufige Mittheilung.]

Im Anschluss an frühere Versuche über die Salze des vierwerthigen Titans<sup>2)</sup> und Thoriums<sup>3)</sup> sind wir seit einiger Zeit mit der Untersuchung der Verbindungen des Zirkoniums beschäftigt.

Eine Reihe neuerer Veröffentlichungen, so besonders die Arbeiten von Mandl<sup>4)</sup> über complexe Zirkonsalze und aus allerneuester Zeit die interessanten Beobachtungen von Ruer<sup>5)</sup> veranlassen uns haupt-

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **32**, 2134 [1899].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. **26**, 239.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **33**, 977 [1900]; Zeitschr. für anorgan. Chem. **35**, 425.

<sup>4)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. **37**, 252.

<sup>5)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. **42**, 86; **43**, 282.

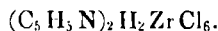
sächlich, um die Richtung unserer Untersuchung zu charakterisiren, einige unserer Resultate vorläufig mitzuthellen.

Das Zirkonium ist, entsprechend seiner Stellung im periodischen System der Elemente, zwischen dem Titan und Cer ein ausserordentlich schwach elektropositives Element. Es ist natürlich, dass demgemäss Neutralsalze des vierwerthigen Kations  $Zr^{IV}$  in dissociirenden Lösungsmitteln nicht beständig sein werden, sondern dass in solchen Lösungen stets Hydrolyse eintreten wird; es sind bisher aus solchen Lösungen hauptsächlich Salze eines zweiwerthigen Zirkonylkations  $ZrO^{II}$  erhalten worden. Aus Auflösungen von Zirkonhydroxyd in wässriger Salzsäure, selbst stärkster Concentration, erhält man z. B., wie wiederholt nachgewiesen wurde, stets gut krystallisirtes  $ZrOCl_2 + 8H_2O$ . Unsere Versuche nun, analog wie beim Thorium, durch Einwirkung starker, absolut-alkoholischer Salzsäure auf Zirkonhydroxyd zu einem Alkoholat oder beim eventuellen Zusatz kleinerer Mengen Wasser, zu einem Hydrate des Zirkoniumtetrachlorids zu gelangen, verliefen, wie an anderer Stelle ausführlich mitgetheilt werden wird, resultatlos. Im Falle der Abwesenheit von Wasser konnten aus den salzsauren alkoholischen Lösungen krystallisirte Producte nicht erhalten werden, während beim Zusatz der geringsten Mengen Wassers unter Hydrolyse das oben erwähnte Zirkonylchlorid-oktohydrat sich bildete.

Dagegen gelang der Nachweis, dass in der absolut-alkoholischen Lösung thatsächlich Zirkoniumtetrachlorid enthalten ist, dadurch, dass hier, ganz analog wie beim Thorium und Titan, bei Zusatz der Chloride organischer Basen, bisher noch unbekannte, gut krystallisirte Salze einer Zirkoniumchlorid-chlorwasserstoffsäure erhalten worden sind.

Alkohol, der in der Kälte mit gasförmiger Salzsäure abgesättigt war, wurde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade mit überschüssigem Zirkonhydroxyd gesättigt und in die filtrirte Lösung nochmals in der Kälte Salzsäure eingeleitet. Aus dieser stark salzsauren Lösung fällt nach Zusatz einer concentrirten Lösung von Pyridiniumchlorid ein weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag aus, der, abgesaugt, mit Alkohol und dann mit Aether ausgewaschen, recht luftbeständig ist.

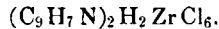
Die Analyse der Substanz führte zu der Formel:



$C_{10}H_{12}N_2ZrCl_6$ . Ber. Zr 19.48, Cl 45.70, N 6.01.

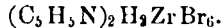
Gef. » 19.54, 19.50, » 46.10, 46.13, » 6.12.

Ganz analog wurde das etwas weniger luftbeständige, ebenfalls mikrokrystallinische Chinoliniumsalz gewonnen.



$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{ZrCl}_6$ . Ber. Zr 15.12, Cl 35.48, N 4.67.  
Gef. » 15.64, » 15.54, » 36.87, 36.90, » 5.05.

Ebenso wurde schliesslich bei Anwendung von alkoholischer Bromwasserstoffsäure ein analoges Pyridiniumsalz der Zirkonbromidbromwasserstoffsäure erhalten. Dasselbe ist zum Unterschied von dem salzsauren Salz ausserordentlich unbeständig, indem es an der Luft sofort Bromwasserstoffsäure abgibt, wodurch die folgenden weniger befriedigenden Analysenresultate erklärt werden.



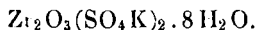
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{ZrBr}_6$ . Ber. Zr 12.49, Br 65.15, N 3.8.  
Gef. » 14.23, » 60.81, » 4.41.

Das Zirkoniumsulfat ist, wie ganz neuerdings durch die Beobachtungen von Ruer nachgewiesen worden ist, als ein saures Zirkonylsulfat,  $\text{ZrO}(\text{SO}_4\text{H})_2$ , oder wahrscheinlicher als eine complexe Zirkonylschwefelsäure anzusehen. Ob neben dieser Verbindung noch ein neutrales Zirkonsulfat oder gut charakterisirte basische Sulfate existenzfähig sind, darüber soll später berichtet werden. Offenbar erleidet das Zirkonylsulfat, welches wir, ebenso wie Ruer und frühere Autoren, als Trihydrat der Zusammensetzung  $\text{ZrO}(\text{SO}_4\text{H})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  erhielten, in neutraler, wässriger Lösung eine weitere Hydrolyse, die der zuerst von Endemann<sup>1)</sup> beobachteten, allerdings in alkoholischer Lösung eintretenden Bildung des Chlorides,  $\text{Zr}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ , vollständig entspricht.

Setzt man nämlich zu einer wässrigen Lösung des Zirkonylsulfates in der Kälte, bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von neutralem Kaliumsulfat, so fällt alsbald, wie schon Berzelius, Herrmann und Warren<sup>2)</sup> beobachteten, ein krystallinischer Niederschlag aus. Dieser Verbindung schrieben die früheren Autoren eine wechselnde, inconstante Zusammensetzung zu, jedoch erhält man bei richtiger Behandlungsweise ein vollständig homogenes Product. Die Verbindung erleidet nämlich offenbar sehr leicht weitere Hydrolyse und scheidet beim Stehen unter wässriger Lösung oder beim Erwärmen Zirkonhydroxyd oder basische Zirkonsulfate ab. Fällt man jedoch, wie eben angegeben, die Verbindung aus kalten concentrirten Lösungen, saugt den Niederschlag schnell ab und wäscht dann mit wenig Alkohol und Aether aus, so erhält man eine ganz homogene, aus sehr kleinen mikroskopischen Krystallen, wahrscheinlich aus Täfelchen, bestehende Verbindung. Die Analyse der Substanz führte zu einer Zusammensetzung, die der des oben erwähnten Endemann'schen Chlorides ganz analog ist.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 11, 219.

<sup>2)</sup> Vergl. Gmelin Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 2, I, 695.



Ber. Zr 28.18, K 12.17, SO<sub>4</sub> 29.84.  
 Gef. » 28.94, 28.83, » 12.80, 12.83, » 29.21.

Die nicht allzugut stimmenden Analysenresultate sind leicht dadurch erklärlich, dass ein Umkrystallisieren und längeres Auswaschen der Substanz nicht möglich war.

Die Richtigkeit der erhaltenen Formel wird dadurch bestätigt, dass es gelang, bei Anwendung von Rubidiumsulfat und Cäsiumsulfat die folgenden beiden, auch im Aeusseren dem Kaliumsalze ganz analogen Verbindungen zu erhalten.



Ber. Zr 21.04, Rb 19.81, SO<sub>4</sub> 22.28.  
 Gef. » 20.16, 20.82, » 18.94, 19.02, » 23.00, 23.21.

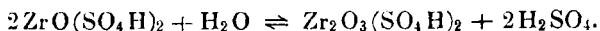


Ber. Zr 20.49, Cs 30.02, SO<sub>4</sub> 21.70.  
 Gef. » 20.35, 20.85, » 30.45, » 23.95, 23.71.

Auffällig ist der hohe und verschiedene Wassergehalt dieser drei lufttrocknen Salze, der noch weiter untersucht wird.

Im Gegensatz zu den durch diese drei Alkalisulfate gebildeten Verbindungen, entstehen beim Zusatz von Natrium- und Ammoniumsulfat zu Lösungen von Zirkonylsulfat keine analogen Salze, sondern nach einiger Zeit Ausscheidungen eines amorphen, offenbar basischen Productes. Dieses abweichende Verhalten beruht sehr wahrscheinlich auf der grossen Löslichkeit der den obigen Alkalizirkonylsulfaten entsprechenden Natrium- und Ammonium-Salze. Bevor dieselben auskrystallisieren können, tritt schon die Hydrolyse des Zirkonylschwefelsäurecomplexes, die ja auch in der wässrigen Lösung der oben beschriebenen Salze beobachtet wird, ein.

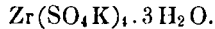
Nachdem, wie erwähnt, Ruer neuerdings nachgewiesen hat, dass das Zirkonylsulfat,  $\text{ZrO}(\text{SO}_4\text{H})_2$ , in wässrigen Lösungen wahrscheinlich als Complexsäure aufzufassen ist, erscheint es nach diesen Resultaten rathsam, auch in dessen Lösungen lieber die Existenz einer Verbindung  $\text{Zr}_2\text{O}_3(\text{SO}_4\text{H})_2$  anzunehmen. Sicher wird in der wässrigen Lösung des reinen Zirkonylsulfates zum mindesten ein Gleichgewicht nach folgender Gleichung bestehen:



Diese Verhältnisse werden noch weiter untersucht.

Trat hiernach in wässriger, neutraler Lösung des Zirkonylsulfates Hydrolyse ein und war dadurch die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen beeinflusst, so musste man naturgemäss, um Salze zu erhalten, die sich als Verbindungen einer nicht hydrolysirten Zirkonylschwefel-

säure,  $ZrO(SO_4H)_2$ , auffassen liessen, in saurer Lösung arbeiten. Bei Zusatz einer Lösung von Kaliumbisulfat zu einer wässrigen Lösung von Zirkonylsulfat wurde allerdings wiederum das oben beschriebene Kaliumsalz erhalten; als aber eine concentrirte Lösung von Kaliumbisulfat in der Siedehitze mit frisch gefälltem Zirkonoxydhydrat abgesättigt wurde, krystallisirte aus dem stark sauren Filtrate in weissen, leicht in Wasser löslichen Krystallnadeln eine Verbindung aus, deren Analyse zu der Formel führte:



Ber. Zr 13.28, K 22.78,  $SO_4$  56.06.  
Gef. » 13.31, 13.18, » 23.37, » 55.40.

Ein analoges Ammoniumsalz, sowie ein Natriumsalz sind leicht zu erhalten; sie werden ebenso wie die Kaliumverbindung noch eingehender untersucht.

Wissenschaftlich-chem. Laboratorium. Berlin N, 11. Febr. 1905.

### 133. P. D. Zacharias: Hrn. W. Biltz zur Entgegnung.

(Eingegangen am 1. Februar 1905.)

In Heft 1 dieser Berichte<sup>1)</sup> sucht Hr. Biltz nachzuweisen, dass meine Arbeiten in der Theorie des Färbens von keinem Werth sind. So lange er aber meine Publication in der Färberzeitung nicht eingehend in Betracht zieht, kann er die Unabhängigkeit seiner Gedanken und Schlussfolgerungen nicht ins Licht bringen. Was weiter die Fruchtbarkeit meiner in der betreffenden Publication dargelegten Ansichten angeht, so brauche ich ausser seinen Arbeiten und Versuchen nur meine von Hrn. Biltz übrigens anerkannte Publication zur Chemie der Textilfaser<sup>2)</sup> und die Ausdehnung der Theorie auf die Gerberei<sup>3)</sup> mit dem positiven Erfolg der Schaffung von vielen brauchbaren, neuen Gerbverfahren zu nennen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 184 [1905].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für Farben und Textil-Chemie, 1903.

<sup>3)</sup> Berichte des V. internationalen Congresses für angewandte Chemie, 1903, II, 994 und Zeitschr. für Farben und Textil-Industrie 1904, 304.