

zentrierten wäßrigen Lösung von 6 g Chromsäure versetzt. Es tritt lebhafte Reaktion ein unter Entwicklung von Stickoxyden. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so rote Krystalle, welche bei 279° schmelzen und sich auch durch alle übrigen Eigenschaften als 3-Nitro-phenanthrenchinon erwiesen.

Stuttgart, Laboratorium für reine und pharmazeut. Chemie an der Kgl. Technischen Hochschule.

281. Otto Hauser und Fritz Wirth: Zur Frage der sogenannten Euxenerde.

(Eingegangen am 30. Mai 1910.)

Vor einiger Zeit nahmen wir an dieser Stelle¹⁾ Gelegenheit, die Frage des Vorkommens von Zirkonium in den Mineralien der Euxenit-Polykrasreihe zu behandeln, und berührten dabei auch die problematische Euxenerde²⁾ mit dem Resultat, daß weder für das Vorkommen von Zirkonerde in den oben erwähnten Mineralien, noch für die Existenz eines diese begleitenden, neuen Elementes sich ausreichende Anzeichen finden lassen.

Die frühere Literatur weist nun vielfache Versuche auf, die zum Ziele hatten, die Uneinheitlichkeit der Zirkonerde darzutun. Sofern diese Versuche Charakteristiken für neue Elemente und Methoden zu ihrer Abscheidung aufstellten, können sie ausnahmslos als widerlegt gelten³⁾. Für den Kern der Frage, ob die Zirkonerde wirklich einheitlich ist, haben diese Widerlegungen jedoch wenig Bedeutung, da sie mit ganz beschränkten, experimentellen Mitteln und ungenügenden Methoden ausgearbeitet wurden, vor allem ohne Zuhilfenahme der Spektralanalyse.

Als Ausgangsmaterial diente bei diesen älteren Arbeiten fast stets der Zirkon, $ZrO \cdot SiO_2$. Auch für die technische Darstellung wurde dieses Mineral bis vor kurzem ausschließlich benutzt⁴⁾. Die analytischen Abscheidungsmethoden für Zirkonerde sind ziemlich rohe Operationen und gewährleisten in keiner Weise eine Einheitlichkeit des erlangten Materials.

¹⁾ Diese Berichte 42, 4443 [1909]. ²⁾ Diese Berichte 34, 1064 [1901].

³⁾ Berlin, Journ. f. prakt. Chem. [1] 58, 145; Hermann, Journ. f. prakt. Chem. [1] 97, 321; Marignac, Ann. chim. phys. [3] 60, 257; Sorby, Proc. R. Soc., London, 17, 511; Forbes, Chem. News 19, 277.

⁴⁾ Jetzt benutzt man auch zur Herstellung der technischen Zirkonsalze vielfach die brasilianische natürliche Zirkonerde.

Die Analysen der seltenen Zirkonminerale sind fast durchweg sehr alt, eine genauere Untersuchung der in ihnen enthaltenen Zirkonerde wurde nie ausgeführt, so daß die Möglichkeit der Existenz einer analogen Erde durchaus nicht von der Hand gewiesen werden darf, um so mehr, als das periodische System an dieser Stelle eine entsprechende Lücke zeigt.

Insbesondere den bestimmten Behauptungen Hofmann und Prandtls gegenüber schien es erforderlich, diese Frage nochmals auf möglichst breiter Grundlage zu untersuchen. Da diese Autoren nämlich mit einem zweifellos nicht einheitlichen Ausgangsmaterial gearbeitet haben¹⁾, war es möglich, daß ihrem »Euxenit« ein zirkonhaltiges Mineral beigemischt und in diesem eine neue Erde von den beschriebenen Eigenschaften enthalten war. Wir haben deshalb alle wesentlichen, bisher bekannten Zirkonminerale und einige Gesteine auf einen Gehalt an der fraglichen fremden Erde geprüft, wie gleich bemerkt sei, mit völlig negativem Erfolg²⁾.

Von primären zirkonhaltenden Vorkommen konnten wir untersuchen:

I. Zirkon: $ZrO \cdot SiO_3$	von Miask.
II. » : »	» Nord-Carolina.
III. Wöhlerit: $Si_{10} Zr_3 Nb_2 O_{42} F_3 Na_3 Ca_{10}$	» Löwö.
IV. Uhligit: $(Zr, Ti)_2 O_5 (Ca Al_2)$	» Njarasa, D. O. A. ³⁾
V. Eudialyt: $(Si, Zr)_{20} O_{52} Cl Na_{13} (Ca, Fe)_6$	» Kola.
VI. Basalt	» Unkel a. Rh.
VII. Elaeolith-Syenit	» New Jersey ⁴⁾ .
VIII. » »	» Pouzac (Pyrenäen).
IX. Sodalith-Syenit	» Kangerdluarsuk (S.-Grönland) ⁵⁾ .

Von Mineralien sekundärer Bildung standen uns zur Verfügung:

X. Katapleit: $ZrSi_3 O_{11} (Na_2 Ca) H_4$	» Langesund-Fjord.
XI. Mosandrit, Formel unbekannt	» Barkerik.
XII. Zirkonerde: ZrO_2	» Sao Paulo ⁶⁾ .

¹⁾ Brögger, Mineralien der südnorwegischen Granit-Pegmatit-Gänge, Kristiania 1906.

²⁾ Die vorliegende Arbeit wurde 1903 begonnen und beschäftigte uns bis in die letzte Zeit.

³⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 63, 340 [1909].

⁴⁾ enthält 0.20 % ZrO_2 .

⁵⁾ enthält 0.14 % ZrO_2 .

⁶⁾ Die Mineral- und Gesteinsproben erhielten wir zum Teil durch die Firmen Krantz, Bonn, Foote, Minerale Co., Philadelphia, Pa., Det Norske Bergselskab, Kristiania. Der Zirkon von Miask war von Hrn. Prof. Dr. H. Erdmann an Ort und Stelle erworben und uns zur Untersuchung gütigst überlassen. IV war uns von Hrn. Dr. Finckh zur Untersuchung übergeben.

Sämtliche Mineralien und Gesteine wurden vor der chemischen Untersuchung aufs genaueste mineralogisch und petrographisch identifiziert, wobei wir uns der Hilfe des leider inzwischen verstorbenen Prof. Dr. W. Müller, Charlottenburg, erfreuten.

Zur Untersuchung wurde die Zirkonerde zunächst nach der üblichen analytischen Methode (Berzelius) total abgeschieden. Sie ist dann in fast allen Fällen, außer von reichlichen Mengen Titansäure, auch von geringen Mengen Thoriumhydroxyd und von den Hydroxyden der dreiwertigen Erden begleitet¹⁾. Zur Reinigung wurde sie in Sulfat verwandelt, aufgelöst, gekocht und die Lösung mit überschüssiger Oxalsäure und Ammoniumoxalat versetzt. Das Filtrat von dem Niederschlag, der Thorium und die anderen Erden enthält, gibt mit Kalilauge eine Fällung, die nunmehr aus Zirkonerde²⁾ und Titansäure besteht.

Zur Abscheidung der Hauptmenge der Titansäure wurde der Niederschlag wieder in Sulfat verwandelt und die Titansäure nach der Methode von Streit und Franz³⁾ gefällt. Das aus dem Filtrat durch Ammoniak erhaltene Zirkonhydroxyd kann annähernd als rein angesehen werden. Wäre es von einer Erde mit den von Hofmann und Prandtl angegebenen Eigenschaften begleitet, so müßte diese sich in ihm vorfinden, denn der Trennungsgang ist im wesentlichen derselbe, wie der von diesen Autoren befolgte.

Bei keinem der zwölf Präparate indessen konnte die von Hofmann und Prandtl als charakteristisch angegebene Reaktion (Unlöslichkeit der Salze in überschüssigem, saurem Ammoniumcarbonat) mit Sicherheit nachgewiesen werden; es entstanden wohl gelegentlich unlösliche Flocken, diese ließen sich jedoch nach dem Abfiltrieren und Rückverwandeln in Sulfat durch eine erneute Behandlung mit dem Reagens leicht in Lösung bringen. Weitere spezifische Reaktionen sind von Hofmann und Prandtl nicht angegeben worden; die Koagulation von Curcuma-Lösung, die sie erwähnen, wird von unseren Präparaten nicht gegeben und würde wohl auch zur Charakterisierung einer Erde nicht ausreichen.

Als einziger Weg, um die Einheitlichkeit der Zirkonerde in unseren Präparaten mit voller Sicherheit zu erweisen, verblieb uns nur die Zerlegung eines jeden Präparats in eine Reihe von Fraktionen

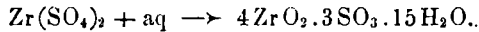
¹⁾ was in den meisten Analysen übersehen ist.

²⁾ Für natürliche Zirkonerde hat schon Weiß eine Fraktionierungsreihe gegeben; vergl. Ztschr. f. anorg. Chem. **65**, 206.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. [1] **108**, 65.

und die Bestimmung der Äquivalentgewichte dieser in Verbindung mit ihrer spektroskopischen Untersuchung. Da nach Hofmann und Prandtl das Äquivalentgewicht der Euxenerde zwischen 40.27 und 45.25 liegen soll, das der Zirkonerde aber nur 30.67 ist, mußte sich auf diesem Wege ein völlig sicherer Entscheid treffen lassen.

Infolge der großen Seltenheit der Mehrzahl der von uns verarbeiteten Mineralien waren wir genötigt, die einzelnen Fraktionierungsreihen mit jeweils 10—40 g Zirkonoxyd durchzuführen. Als Trennungsreaktion benutzten wir die von dem Einen von uns vor längerer Zeit genau ausgearbeitete¹⁾ hydrolytische Spaltung



Löst man 1 Teil wasserfreies Zirkonsulfat in 5 Teilen Wasser und digeriert bei ca. 40° während zweier Tage, so fällt die Hälfte der vorhandenen Zirkonerde in Form obigen basischen Salzes aus. Erfahrungsgemäß führt die Fraktionierung durch Hydrolyse bei nahe verwandten Elementen immer am raschesten zum Ziele. In unserem Falle besitzt die Reaktion noch den Vorzug, daß sie einen gut kristallisierenden, unlöslichen Niederschlag liefert und es erlaubt, das gesamte Material mühelos in eine beliebige Anzahl von ganz gleichmäßig abgestuften Fraktionen zu zerlegen. Die einzelnen Proben von wasserfreiem Zirkonsulfat wurden in der nötigen Menge Wasser (5-faches Gewicht vom Zirkonsulfat) aufgelöst und bei 40° zwei Tage stehen gelassen, Niederschlag und Mutterlauge getrennt, in Zirkonsulfat zurückverwandelt und beide wieder wie vorher behandelt. Durch fünfmalige Wiederholung der Operation erhielten wir so je 10 Präparate von je ca. 1—4 g, entsprechend der angewandten Menge. Wir bezeichnen das Präparat aus der letzten Mutterlauge mit 1, den dazu gehörigen Niederschlag mit No. 2 usw. Von den unter IX—XII aufgeführten Ausgangsmaterialien, von welchen uns nur verhältnismäßig geringe Mengen zur Verfügung gestanden hatten, konnten wir nur 2 Fraktionierungen ausführen. Von dem Mineral Nr. IV konnten wir überhaupt keine Fraktionierung ausführen; die Zirkonerde wurde so untersucht, wie sie bei der Analyse erhalten worden war. Wir bestimmten im allgemeinen jeweils nur die Äquivalentgewichte der Fraktion 1, einer mittleren Fraktion und der Schlußfraktion 10.

In nachstehender Tabelle sind die erhaltenen Zahlen, sowie die jedesmaligen spektroskopischen Befunde aufgeführt. Die Äquivalentgewichte wurden entweder nach der Beziehung $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 = \text{ZrO}_2 + 2 \text{SO}_3$ oder nach der Beziehung $4 \text{ZrO}_2 \cdot 3 \text{SO}_3 = 4 \text{ZrO}_2 + 3 \text{SO}_3$ bestimmt.

¹⁾ O. Hauser, Ztschr. f. anorgan. Chem. **45**, 185.

Tabelle.

Material	Äquivalentgewicht: Oxyd/4	Spektroskopischer Befund neben Zr	
I {	Fraktion 1	31.00	Ti, Y, Fe
	» 5	30.85	Fe
	» 10	30.89	—
II {	» 1	31.05	Ti, Th, Fe, Y
	» 6	30.99	Ti, Fe
	» 10	30.70	—
III {	» 1	31.04	Nb, Y, Th, Ti (Spur Fe, Spur La)
	» 2	31.01	Ti
	» 5	30.70	—
	» 10	30.68	—
IV		31.19	Ti, Fe
V {	» 1	30.72	Ti, Th (Spur Fe)
	» 5	30.82	—
	» 10	30.66	—
VI {	» 1	31.14	Ti, Fe
	» 6	30.85	Ti (Spur)
	» 10	30.65	Fe (Spur)
VII {	» 1	31.24	Nb, Ti, Th, Y, La, Fe
	» 5	30.64	—
	» 10	30.82	—
VIII {	» 1	31.11	Ti, Nb (Th Spuren)
	» 6	30.90	—
	» 10	30.58	—
IX {	» 1	31.19	Ti, Th, Y
	» 2	30.67	—
	» 4	30.60	—
X {	» 1	31.43	Fe, Ti
	» 5	30.52	Fe (Spur)
	» 10	30.59	Fe (Spur)
XI {	» 1	31.04	Ti, Y, Ce, La, Fe
	» 2	30.61	Ti, Fe
	» 4	30.79	Fe (Spur)
XII {	» 1	30.99	Ti, Nb, Fe
	» 2	30.52	Fe (Spur)
	» 4	30.60	—
	» 10	30.69	—

Wie man sieht, reichern sich die Verunreinigungen in der Mutterlauge an; die basischen Niederschläge sind davon frei und stellen meist schon nach zweimaliger Wiederholung der Operation spektralreine Zirkonpräparate dar, so daß die obige Versuchsreihe auch nach dieser Richtung hin die besondere Brauchbarkeit der Methode erweist. In den Mutterlauge 1 mußte sich auch die »Euxenerde« vorfinden,

da sie, entsprechend ihrem viel höherem Atomgewicht (nach Hofmann und Prandtl) erheblich stärker basisch sein mußte als Zirkonerde. Obgleich keine direkten Anzeichen für ihr Vorhandensein gefunden werden konnten, vereinigten wir die Präparate I aller Versuche I—XII, schieden die Zirkonerde erneut wie oben ab und untersuchten sowohl die Zirkonerde, als auch die abgetrennten Verunreinigungen aufs genaueste. Diesmal wurde die Fraktionierung über das Oxychlorid ausgeführt. In den Anfangsfraktionen fanden sich neben reichlicher Zirkonerde: Titansäure, Eisen, Thorium, Yttrium usw. Die Endfraktion ergab wieder spektraleine Zirkonerde. Es fehlte auch hier jede Spur von einem fremden Element.

Durch diese Versuche ist völlig einwandfrei nachgewiesen, daß die Zirkonerde, so wie sie aus den bisher bekannten Mineralien durch die gewöhnlichen analytischen Methoden abgeschieden wird, vollkommen einheitlich ist. Für die Existenz einer sie begleitenden, ihr analytisch ähnlichen Erde, wie etwa der Euxenerde, fehlt jede Andeutung. Vergleicht man damit noch unsere früheren Resultate, so scheint es, daß Hofmann und Prandtl einem Irrtum zum Opfer gefallen sind. Wir möchten noch darauf hinweisen, daß die vorliegende Untersuchung nahezu alle bekannten Zirkonmineralien umfaßt. Die wenigen fehlenden stehen zu den einzelnen der oben aufgeführten in so nahen genetischen Beziehungen, daß sie unmöglich eine andere Zusammensetzung der in ihnen enthaltenen Zirkonerde bedingen können. Für besonders entscheidend halten wir die Versuche mit den unter den Nr. VI—IX angeführten Gesteinsarten, die die Stammmagmen sämtlicher seltener Zirkonmineralien sind.

Es sei noch hervorgehoben, daß manche der obigen Zirkonpräparate sich als deutlich radioaktiv erwiesen, auch wenn sie von Thorium absolut frei sind. Bestimmte Zusammenhänge konnten indessen bisher nicht ermittelt werden. Wir erwähnen die Beobachtung, weil sie vielleicht für die noch ungeklärte Frage der Stellung des Zirkons zu den radioaktiven Elementen von Bedeutung sein könnte.

Im Laufe der vorliegenden Arbeit wurden für eine Anzahl der untersuchten Mineralien neue Analysen angefertigt; die betreffenden Daten werden an anderer Stelle publiziert werden.

Anorgan.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.