

293. Mats Weibull: Ueber einige krystallisirte Zirconiumverbindungen.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

I. Zirconylehlorid, $ZrOCl_2 + 8 aq.$

Krystallsystem: tetragonal.

$a : c = 1 : 0.31816.$

Bei Abdampfen einer Flüssigkeit, enthaltend sogenanntes Zirconoxychlorid, entstehen prismatische Nadeln von obiger Zusammensetzung. Ich habe früher ausführlich über dieses Salz in einer Abhandlung in schwedischer Sprache berichtet ¹⁾.

Da die Angaben unserer neuesten Handbücher in dieser Frage sehr weit auseinander gehen und meist incorrect sind, muss ich hervorheben, dass die Formel des krystallisirten Salzes die obige ist. Dies zeigte zuvor Paykull ²⁾. Meine Analyse gab damit übereinstimmend:

	Gefunden	Berechnet für $ZrOCl_2 + 8 aq.$
Zr	28.14	27.99 pCt.
Cl	21.26	22.12 „

Gute Krystalle von Zirconylehlorid darzustellen, ist eine schwierige Aufgabe, und man muss dabei besondere Massregeln vornehmen. Da das Salz besonders leicht in Wasser löslich ist, aber schwieriger in Salzsäure, ist die Flüssigkeit stark sauer zu halten. Es wird nicht ohne Weiteres in unbedeckter Schaal bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft, denn man erhält dann leicht eine übergesättigte Flüssigkeit, welche durch äussere Einwirkung feine Nadelchen abscheidet. Zu der nahezu gesättigten Flüssigkeit pflege ich eine Anzahl Krystallnadeln einer früheren Krystallisation zu setzen. Der erste Zusatz ist gewöhnlich binnen einigen Tagen gelöst, nach einem zweiten oder vielleicht dritten fangen die feinen Nadeln an zu wachsen. Um die Krystallisation zu verzögern und das Entstehen neuer Individuen zu verhindern, ist die Krystallisationsschaale von einem Becher bedeckt. Bei constanter Temperatur erhielt man in dieser Weise nach einem Monate millimeterdicke Krystalle. Da das Salz an feuchter Luft zerfliesslich und in trockener matt (unter Verlust von Salzsäure) wird, muss die Untersuchung schnell bewerkstelligt werden.

Auftretende Flächen sind:

die Prismen p (100),
 m (110)
 und die Pyramide o (111),

¹⁾ Om Zirkonium och vers föreningar. (Lunds Univers. Årsskrift 1883.)

²⁾ Öfvers of Vet. Ak. Frih., B. 30, No. 6.

der das letztgenannte Prisma entspricht. Alle Krystalle sind lang prismatisch nach der G -Axe. Gewöhnlich sind die Prismenflächen uneben in der Nähe der Combinationskanten durch Parallelverwachsen mehrerer Individuen. Die bei Messungen in dieser Zone erhaltenen Reflexe waren schlecht; die Pyramiden gaben gute Bilder.

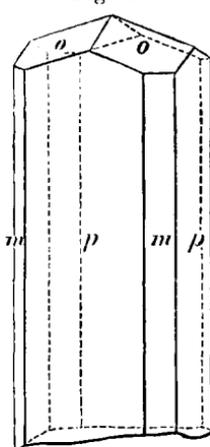
Eine deutliche Spaltbarkeit nach p (100).

Winkeltabelle:

	Gefunden	Berechnet
$p : p$ (100 : 010)	$89^{\circ} 5' - 91^{\circ} 5'$	$90'$
$m : p$ (110 : 100)	$42^{\circ} - 47^{\circ} 30'$	$45'$
$o : o$ (111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	$78^{\circ} 27'$	—
$o : o$ (111 : $1\bar{1}\bar{1}$)	$33^{\circ} 51'$	$33^{\circ} 44'$
$o : m$ (111 : 110)	$65^{\circ} 47'$	$65^{\circ} 48\frac{1}{2}'$
$o : p$ (111 : 100)	$72^{\circ} 40'$	$73^{\circ} 5\frac{1}{2}'$

Die Krystalle sind optisch einaxig mit positiver Doppelbrechung.

Fig. 1.



II. Zirconylbromid, $ZrOBr_2 + 8 \text{ aq.}$

Krystallsystem: tetragonal.

Zirconiumhydrat löst sich leicht in Bromwasserstoffsäure. Bei Abdampfen erhielt ich kleine glänzende Nadeln von dieser Zusammensetzung. Zwei in dem oben citirten Aufsatz angeführte Analysen gaben:

	Gefunden		Berechnet für $ZrOBr_2 + 8 \text{ aq.}$
Zr	20.35	20.83	21.87 pCt.
Br	40.16	38.70	39.05 »

Dagegen habe ich keine messbaren Krystalle erhalten. Sie sind aber wie das Chlorid optisch einaxig und mit diesem isomorph.

III. Zirconiumsulfat $Zr(O_2SO_2)_2 + 4 \text{ aq.}$

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.6326 : 1 : 1.3350.$$

Bei langsamem Concentriren einer freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung des Zirconiumsulfats bildet sich an den Wänden des Krystallisationsgefäßes eine Kruste von diesem Salz. Dass der Wassergehalt gleich 4 Molekülen ist, zeigt eine von Paykull ausgeführte Analyse, sowie zwei Analysen von mir. Ich fand:

	Gefunden		Berechnet aus der Formel
ZrO ₂	33.98	33.99	34.36 pCt.
SO ₃	44.42	—	45.27 »
H ₂ O	—	21.96	20.37 »

Gute Krystalle zu bekommen gelingt nicht leicht; denn in Wasser ist das Salz ganz leicht löslich und aus solchen Lösungen setzen sich nur runde oder linsenförmige Aggregate ab. Concentrirt man eine saure Lösung über Schwefelsäure, so bekommt man meist die oben genannte Kruste mehrerer Individuen. Aus diesen schieden sich jedoch hier und da dünne Tafeln aus; und zuweilen erhielt man ausserordentlich kleine Tafeln von hexagonalem Umriss. Zwei solche waren für genauere Messung brauchbar. Sie enthielten folgende Flächen:

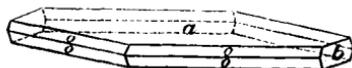
Basis c (001),
Brachypinakoid b (010) und
Pyramide o (111).

Die Reflexe an c (001), das krumm und rauh ist, waren unbrauchbar, an der Pyramide (111) und dem Brachypinakoid (010) erhielt ich verhältnissmässig vorzügliche Bilder.

Winkeltabelle.

	Gefunden	Berechnet
$o : o$ (111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	103° 21'	—
$o : o$ (111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	43° 39'	—
$o : o$ (111 : $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	59° 19'	59° 31'
$o : b$ (111 : 010)	60° 21½'	60° 14½'

Fig. 2.



Die optische Axenebene liegt in c (001).

Lund. Universitätslaboratorium.