

Phenylsulfoxyd.

Phenylsulfid wird mit der äquivalenten Menge Wasserstoffsulfoxyd (1 Mol.) versetzt und zu der Mischung soviel Eisessig gefügt, daß alles in Lösung geht. Nach Ablauf von 4 Tagen gießt man in Wasser, schüttelt mit Chloroform aus und wäscht die Chloroformlösung mehrfach mit Wasser. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibende Rückstand erstarrt alsbald zu strahligen Krystallen von Phenylsulfoxyd. Dieselben zeigen nach einmaligem Umkrystallisieren den in der Literatur angegebenen Schmp. 70—71°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Phenylsulfon.

Phenylsulfid wird in Eisessiglösung mit einem Überschuß von Hydroperoxyd (etwa $2\frac{1}{2}$ Mol.-Gew.) versetzt. Nach mehrtägigem Stehen der Mischung bei Zimmertemperatur beginnt die Abscheidung farbloser Krystalle, deren Menge sich durch Zusatz von Wasser vermehrt; sie erwiesen sich als reines Phenylsulfon. Schmelzpunkt gef. 124°. Phenylsulfoxyd war in der Reaktionsflüssigkeit nicht nachweisbar.

Freiburg i/B., 10. Januar 1910.

41. E. Wedekind: Über natürliche Zirkonerde.

(Eingegangen am 11. Januar 1910.)

Die Zirkonerde (Zirkondioxyd), welche nicht nur zur Darstellung der verschiedenen Zirkonpräparate dient, sondern auch sonst praktische Verwendung findet, wurde bis vor kurzem fast ausschließlich aus dem Mineral Zirkon (Zirkonsilicat) gewonnen. Vor einer Reihe von Jahren wurde nun die freie Erde als natürliches Produkt in Brasilien (Poços de Caldas bei S. Paulo) aufgefunden und von Hussak¹⁾, Reitinger²⁾ u. a. in mineralogischer und auch in chemischer Richtung untersucht und Zirkonfavas genannt; diese Favase sind verschieden von dem monoklin krystallisierenden Mineral Baddeleyit (Brasilit), welches ebenfalls fast reines Zirkonoxyd darstellt, aber

¹⁾ E. Hussak, Jahrb. f. Mineral. u. Geol. **2**, 141 [1892]; Tschermaks Mineralog. u. Petrograph. Mitteil. **14**, 395 u. **18**, 334; E. Hussak und J. Reitinger, Ztschr. f. Krystallogr. **37**, 565; **38**, 550.

²⁾ J. Reitinger, Dissertation, München 1902.

ziemlich selten ist¹⁾. Den Chemikern ist von diesen Funden und Untersuchungen wenig bekannt geworden²⁾; als mir daher vor einiger Zeit von dem Bureau für Montangeologie in Hamburg (Dr. Arthur Dieseldorff) verschiedene Proben eines brasilianischen Minerals übergeben wurden, das im wesentlichen aus Zirkonoxyd bestehen sollte, glaubte ich zunächst, daß es sich um einen ganz neuen Fund handle. Da die Mächtigkeit der Zirkonerzlager, die sich bis in den bekannten Minendistrikt von Minas Geraes erstrecken, größer ist, als man früher vermutet hatte, so rechtfertigte sich eine erneute Untersuchung — namentlich für die Zwecke des Chemikers — um so mehr, weil das neue natürliche Material sich schon jetzt viel billiger stellt¹⁾, als der alte Zirkon, ganz abgesehen davon, daß letzterer entsprechend seiner Zusammensetzung (ZrSiO_4) im günstigsten Falle nur 67 % Zirkonoxyd liefern kann.

Es standen mir drei Varietäten der natürlichen Zirkonerde zur Verfügung: schwarze, nierenartige Stücke von glaskopffartigem Aussehen, sodann Bruchsteine von anstehendem Material und endlich unansehnliche, mehr oder weniger rund geschliffene Geröllsteine. Von besonderem Interesse ist die glaskopffartige Varietät (der Liebesswürdigkeit des Besitzers der Zirkonerzlager, des Hrn. Eduard Ritz in Sao Paolo, verdanke ich einige prachtvolle seltene Stücke); diese Glasköpfe sind auf den Bruchsteinen aufgewachsen, haben eine olivgrüne, z. T. bräunliche Oberfläche, sind sehr hart und spröde; ein Hammerschlag liefert eine große Zahl mehr oder weniger keilförmiger Stücke. Man findet dann zwischen den einzelnen schwärzlichen Fasern eine bräunlich-gelbe, pulverige Masse eingelagert, die man mechanisch entfernen kann; ich habe schon früher darauf hingewiesen²⁾, daß in diesem eingesprengten Material das gesamte Eisen enthalten ist und daß die so gereinigten Stücke ein eisenfreies, natürliches Zirkonoxyd mit einem Oxydgehalt von fast 98 % darstellen, dessen schwarze Färbung vermutlich auf das vorhandene Titan zurückzuführen ist. Das spezifische Gewicht dieses krystallisierten Zirkonoxyds beträgt 5.41 (die bisherigen Angaben über die Dichte des Zirkonoxyds sind sehr schwankende).

Das derbe Material — die Bruchsteine — hat ein sehr verschiedenes Aussehen; manche Stücke sind dunkelbraun, andere rotbraun, und wieder andere zeigen eine schöne, helle, mattgraue Farbe; einge-

¹⁾ Im Frühjahr 1908 wurde 84-proz. gemahlenes Mineral zum Preise von 65 Mk. pro 100 kg angeboten.

²⁾ E. Wedekind, Ztschr. f. angew. Chem. 21, 2270 [1908].

sprengt findet man häufig mehr oder weniger gut ausgebildete Kristalle von Zirkon (Zirkonsilicat).

Die Verunreinigungen des natürlichen Zirkonoxyds bestehen — abgesehen vom Eisen — aus Kieselsäure, und zwar sowohl aus Gangart, als aus gebundener Säure (Zirkonsilicat), ferner aus Titansäure und etwas Tonerde; andere seltene Erden, namentlich Thorium (s. u.) konnten analytisch nicht nachgewiesen werden.

Diese Verunreinigungen scheinen zum größten Teil nicht an das Zirkonoxyd gebunden zu sein; namentlich kann das Eisen nicht nur mechanisch (s. o.), sondern auch chemisch z. T. entfernt werden durch wiederholtes Auskochen mit mäßig konzentrierter Salzsäure bezw. Schwefelsäure; hierbei geht auch ein Teil des Titans in Lösung. Backt man den Rückstand einige Male mit Flußsäure und etwas Schwefelsäure und glüht von neuem, so erhält man ein nur noch schwach hellgrau gefärbtes Pulver (Analyse s. u.), das für manche praktische Zwecke ohne weiteres brauchbar ist. Wenn man ganz reines Zirkonoxyd bezw. andere reine Zirkonpräparate darstellen will, muß man das Mineral zuvor aufschließen, ebenso für die quantitative Analyse.

Für analytische Zwecke kann man das äußerst feingepulverte Material durch wiederholtes Einrauchen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure aufschließen; schneller kommt man zum Ziel durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat oder Natriumbisulfat (8—9-facher Überschuß); diese Operation muß indessen mitunter wiederholt werden, namentlich wenn der Schmelzprozeß nicht lange genug gedauert hat. Für präparative Zwecke kann man sich ebenfalls des Bisulfates bedienen; viel schneller und angenehmer arbeitet man aber nach dem Verfahren von Marignac (Schmelzen mit saurem Kaliumfluorid), wobei man ohne weiteres das schön krystallisierende und leicht zu reinigende Zirkonkaliumfluorid gewinnt, aus dem sich die übrigen Zirkonpräparate relativ leicht darstellen lassen.

Die quantitative Analyse der vorliegenden Zirkonerde-Varietäten wurde in verschiedener Weise durchgeführt. Zunächst wurde der Glühverlust bestimmt. In der Regel wurde dann das feingepulverte und gebeutelte Mineral mit Schwefelsäure oder Bisulfat (am besten Natriumbisulfat) aufgeschlossen, die Schmelze in viel siedendem Wasser gelöst und von der vorhandenen Gangart abfiltriert, deren Gewicht man bestimmte. Die heiße Lösung wurde darauf durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von dem event. in Lösung gegangenen Platin (aus der Schmelze im Platingeß) befreit, wobei das Eisen zugleich in die Ferroform übergeführt wurde. Das Filtrat vom Schwefelplatin wurde mit Weinsäure (3-fache Menge der zu erwartenden Oxyde) versetzt und schwach ammoniakalisch gemacht, worauf das Eisen mit farblosem, frisch bereitetem Ammoniumsulfid gefällt wurde. Das abfiltrierte Schwefel-

eisen wurde in Salzsäure gelöst und in Eisenoxyd übergeführt. Das Filtrat vom Schwefeleisen dampfte man ein, säuerte mit Schwefelsäure an und versetzte mit 4–5 g Kaliumpersulfat, um die Weinsäure zu zerstören. Nach dem Eindampfen zur Trockne wurde auf freier Flamme erhitzt bis zur völligen Entfernung der Schwefelsäure, worauf im Filtrat von der Kohle Zirkon und Titan mit Ammoniak gefällt wurden. Ein aliquoter Teil der gemischten Oxyde wurde hierauf wieder mit Bisulfat aufgeschlossen und das Titan nach Weller¹⁾ colorimetrisch bestimmt. Auf eine besondere Bestimmung des Aluminiums wurde durchweg verzichtet, da dasselbe nur in sehr geringen Mengen²⁾ vorhanden ist (ca. $\frac{1}{2}$ %) und die Trennung von Zirkon und Aluminium sich exakt nicht durchführen läßt (die Tonerde läßt sich aus dem Zirkonoxyd niemals völlig mit Natronlauge ausziehen). Die Zahlen für Zirkon sind daher in den weiter unten mitgeteilten Tabellen ein klein wenig zu hoch.

Einige Mineralproben wurden auch in der Weise analysiert, daß sie in Wasserstoffstrom bis zum konstanten Gewicht geglüht wurden; das Glühprodukt digerierte man sodann ca. $\frac{1}{2}$ Stunde mit 30–40 cem 20-proz. Salzsäure unter Zugabe von einigen Tropfen Salpetersäure unter gelindem Erwärmen³⁾, filtrierte und wusch gründlich aus. Die zurückbleibenden Oxyde wurden mit Bisulfat aufgeschlossen, in Wasser gelöst, von der Gangart filtriert und nach der Entfernung des Platins auf ein bestimmtes Volumen gebracht, worauf man nach Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd das Titan colorimetrisch bestimmte. Nach der Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds wurden Titan und Zirkon zusammen ausgefällt und bestimmt. Das Eisen wurde in dem oben erwähnten Salzsäure-Extrakt titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt. Zur Ermittlung der freien Kieselsäure wurde die abfiltrierte Gangart mit einigen cem Flußsäure und wenigen Tropfen Schwefelsäure übergossen und zur Trockne verdampft (event. wiederholt bis zum konstanten Gewicht). Zum Nachweis des im verbleibenden Rückstand gebundenen Zirkons (als Silicat) wurde dasselbe mit saurem Fluorkalium geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, vom Kieselfluorkalium abfiltriert und im Filtrat das Zirkon mit Kalilauge gefällt:

Von den drei Varietäten der natürlichen Zirkonerde sind die Glasköpfe am reichsten an Oxyd (94–96 %), es folgen der Bruchstein mit 88–89 % und die Geröllsteine mit ca. 74 % Oxyd. Der Titangehalt ist überall ungefähr derselbe, ebenso der Eisengehalt der Glasköpfe und der Bruchsteine.

Einige Analysenresultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

¹⁾ Diese Berichte 15, 25, 92 [1882].

²⁾ In manchen Proben ließ sich überhaupt kein Aluminium nachweisen.

³⁾ Reduktion und Extrahieren müssen bis zum konstanten Gewicht wiederholt werden.

	Glasköpfe		Glaskopf mechan. von Fe befreit	Bruchstein (grau)		Geröll- stein
ZrO ₂	94.12	93.43	97.97	88.40	88.19	74.48
TiO ₂	0.98	1.59	1.2	3.12	3.07	1.35
Fe ₂ O ₃	3.22	4.00	—	4.07	4.07	10.26
SiO ₂ (frei)	0.43	0.5	1.72	2.50	2.26	14.08
Silicat	1.98		0.1	3.39	3.37	
	100.73	99.52	100.99	101.48	100.96	100.17

Der Glühverlust war bei den Glasköpfen meistens minimal und erreichte nur in wenigen Fällen 0.8—1.3 %. Der Glühverlust der Geröllsteine überstieg in der Regel 0.8 % nicht.

Analysiert wurden ferner verschiedene Handelsproben, welche ein gemahlenes Gemisch der verschiedenen Zirkonoxyd-Varietäten darstellen; die Zusammensetzung eines solchen Produkts ist aus folgenden Analysen zu ersehen:

Glühverlust	ZrO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂ (frei)	Silicat	Total
0.8	68.93	0.6	3.59	12.22	14.08	100.17
0.8	68.72	0.61	3.35	11.28	15.64	100.39

Die 14.0 bzw. 15.64 % Silicat entsprechen 9.44 bzw. 10.48 ZrO₂, so daß sich der Gesamt oxydgehalt auf 78.37 bzw. 79.2 % stellt.

Um endlich zu zeigen, wie günstig unter Umständen die oben geschilderte Reinigung durch Extraktion mit heißen Säuren, Abrauchen mit Flußsäure usw. wirken kann, sei das Ergebnis einer Analyse einer derartig behandelten Probe (fein gepulverter Glaskopf) mitgeteilt.

0.5567 g Subst. zeigten nur Spuren von Eisen an; nach dem Aufschließen mit Bisulfat hinterblieb beim Auflösen in Wasser kein Rückstand, auf Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd trat keine Gelbfärbung ein; das ausgefällte und geglühete Oxyd wog 0.5597 g, entsprechend 100.6 % Oxyd.

Da es aber nicht immer gelingt, auf diese Weise ein eisenfreies Oxyd zu gewinnen, so habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. J. Teletow noch ein Trennungsv erfahren ausgearbeitet, welches im wesentlichen auf der Anwendung von Ammoniumcarbonat¹⁾ beruht. Das saure, wäßrige Extrakt des feingemahlenen Minerals wird vom Ungelösten abfiltriert, worauf man bis zur beginnenden Trübung mit Ammoniak neutralisiert und soviel gepulvertes Ammoniumcarbonat

¹⁾ Vergl. Herzfeld und Korn, Chemie der seltenen Erden [1901], S. 156 und Gmelin-Kraut, Handb. der anorgan. Chem., 6. Aufl., Bd. II, 2. Abt. 13.

unter gutem Umrühren hinzufügt, bis von dem zunächst gebildeten Niederschlag sich nichts mehr auflöst. Es wird dann noch dieselbe Menge Ammoniumcarbonat hinzugegeben und so lange vorsichtig erwärmt, bis zunächst das Eisen niedergeschlagen ist. Man setzt das Erwärmen dann vorsichtig so lange fort, bis eine abfiltrierte Probe nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure auf Zugabe von Wasserstoff-superoxyd keine Gelbfärbung mehr gibt. Wenn dieser Punkt erreicht ist, wird das Ganze sofort abgekühlt, von dem bräunlichen Niederschlag abfiltriert, vorsichtig mit Schwefelsäure angesäuert, zur Entfernung der Kohlensäure unter Turbinieren wieder erwärmt und mit überschüssigem Ammoniak das Zirkonhydroxyd ausgefällt. Das Auswaschen erfolgt in hohen Stutzen durch Dekantieren. Das erhaltene Hydroxyd kann durch Glühen in Oxyd oder in beliebige Salze durch Auflösen in den betreffenden Säuren übergeführt werden. Das schön krystallisierende Zirkonkaliumfluorid kann direkt aus der vom Eisen und Titan abfiltrierten Flüssigkeit gewonnen werden, indem man nach dem Ansäuern mit Salzsäure überschüssiges Fluorkalium zufügt. Nach dem Einengen krystallisiert das Salz heraus, das durch Umlösen aus heißem Wasser leicht gereinigt werden kann. Daß das Salz K_2ZrF_6 vorlag, ergab sich aus der Analyse:

0.2570 g Sbst.: 0.1141 g ZrO_2 . — 0.3304 g Sbst.: 0.2084 g K_2SO_4 .

K_2ZrF_6 . Ber. Zr 31.98, K 27.6.

Gef. » 32.66, » 28.32.

Hr. Dr. A. Fock-Charlottenburg hatte noch die Freundlichkeit, festzustellen, daß die von uns erhaltenen Krystalle identisch sind mit dem von Marignac als rhombisch beschriebenen Salz K_2ZrF_6 ; die Krystalle ließen vielfache Zwillingsbildung erkennen, wodurch die Symmetrie des hexagonalen bzw. regulären Systems nachgeahmt wird.

Die Ausbeute nach dem geschilderten Verfahren ist zufriedenstellend; aus 100 g gepulvertem Mineral wurden z. B. ca. 195 g reines Zirkonoxychlorid erhalten.

Die natürliche Zirkonerde kann auch ohne weiteres zur Darstellung der sonst nicht leicht zugänglichen Zirkontetrahalogenide benützt werden, indem man sich folgender Arbeitsweise bedient: das fein gepulverte Mineral wird innig mit überschüssigem Magnesiumpulver gemischt und durch Erhitzen in einem scharf getrockneten Wasserstoffstrom — zweckmäßig in einem eisernen Rohr¹⁾ — reduziert; das erhaltene schwarze Pulver besteht aus amorphem Zirkonium bzw.

¹⁾ An beiden Enden dieses Rohres waren mit je zwei Ansatzröhren versehene Messingkapseln angelötet, durch welche kaltes Wasser lief; auf diese Weise konnte das in einem Verbrennungsofen liegende eiserne Rohr ohne Bedenken mit durchbohrten Gummistopfen versehen werden.

Zirkonwasserstoff, Silicium bzw. Magnesiumsilicid, Magnesia, Eisen, Titansuboxyd und unverändertem Silicat, Oxyd und Magnesium. Aus diesem Produkt wird das Magnesium durch Chlorammonium, Magnesia und Eisen durch verdünnte Salzsäure und endlich das Silicium durch warme, verdünnte Kalilauge entfernt. Der Rückstand wird im Wasserstoffstrom scharf getrocknet und darauf im trocknen Chlor- bzw. Bromstrom erhitzt, wobei die Zirkoniumtetrahalogenide absublimieren und Titansuboxyd — event. zusammen mit unverändertem Silicat und Oxyd — zurückbleibt.

Daß man aus natürlicher Zirkonerde durch Einwirkung von Kohle im elektrischen Lichtbogenofen mit Strömen von ca. 600 Amp. Zirkoncarbide darstellen kann, habe ich schon früher mitgeteilt¹⁾. Das Carbide liefert mit Chlor bei 300° ebenfalls Zirkontetrachlorid und durch Erhitzen im Stickstoffstrom — unter Verdrängung von Kohlenstoff — Zirkoniumnitrid.

Hingewiesen sei noch auf den von A. v. Antropoff²⁾ entdeckten Gehalt der natürlichen Zirkonerde an Gasen, unter denen sich bemerkenswerterweise auch die Edelgase Helium und Argon befinden. Die von mir an das Ramsaysche Institut eingesandten Mineralproben — Bruchsteine und Gerölle — enthielten sämtlich Kohlendioxyd, Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Helium und Spuren von Argon; die größte Gasmenge entwickelte ein Bruchstein und zwar — auf 100 g Mineral berechnet — im ganzen 317.6 ccm, von denen 221.96 ccm aus Kohlensäure und Stickstoff, 76.28 ccm aus Wasserstoff, 17.95 ccm aus Sauerstoff und 1.41 ccm aus Helium bestanden³⁾. Ein Teil dieser Gase wird beim Erhitzen für sich auf Rotglut abgegeben, der Rest beim Erwärmen mit Schwefelsäure (2 Teile Schwefelsäure, 1 Teil Wasser) auf 150°; sämtliches Helium wird aber schon beim Erhitzen für sich in Freiheit gesetzt. Die Anwesenheit von Helium ließ auf Radioaktivität schließen. Dieselbe erwies sich zunächst als sehr minimal und konnte an manchen Stücken überhaupt nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden: neuerdings hat indessen A. Gockel⁴⁾ zeigen können, daß das Mineral (die untersuchten Proben stammten ebenfalls aus meinem Vorrat) deutlich aktiv ist (0.0322—0.0371 Urankaliumsulfat-Einheiten), und daß diese Eigenschaft sich auf Präparate überträgt, die aus dem natürlichen Zirkondioxyd dargestellt sind. Gockel schließt aus seinen Beobachtungen auf das Vorhandensein

¹⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1907, 654.

²⁾ Ztschr. f. Elektroch. 14, 585 [1908]; 15, 144 [1909].

³⁾ Argon ist nur in ganz geringen Mengen vorhanden.

⁴⁾ Vergl. Chem.-Ztg. 1909, Nr. 126.

von thoriumhaltigen Substanzen; indessen konnte Thorium in dem Mineral bisher nicht nachgewiesen werden.

Auf die verschiedenen Anwendungen, die sich für das Zirkonoxyd auf Grund seiner näher studierten Eigenschaften ergeben, will ich an dieser Stelle nicht eingehen. Hervorgehoben sei nur die große Widerstandsfähigkeit des Oxyds gegen hohe Temperaturen und chemische Agenzien, welche dasselbe zur Herstellung von Gerätschaften beim Arbeiten mit sehr hohen Temperaturen geeignet machen¹⁾.

Den HHrn. Dr. W. Federlin und K. Haas, welche mich bei dem analytischen Teil dieser Untersuchung auf das beste unterstützt haben, möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank für ihre Mitwirkung aussprechen.

Straßburg, Anorgan. Abteilung des chem. Universitätslaboratoriums. Anfang Januar 1910.

Nachschrift. Bezugnehmend auf eine nach Abschluß dieser Arbeit in der Ztschr. f. anorgan. Chem. (65, 178 ff.) erschienene Untersuchung von L. Weiss über denselben Gegenstand möchte ich darauf hinweisen, daß meine Versuche über natürliche Zirkonerde bereits im Jahre 1906 im wesentlichen abgeschlossen waren, wie aus den früheren kurzen Mitteilungen (vergl. u. a. Verhandl. d. Ges. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1906 (Stuttgart), 107—108) zu ersehen ist.

42. Heinrich Biltz: Über »krystallisiertes Bor«. II.

(Eingegangen am 15. Januar 1910.)

Vor etwa einem Jahre konnte ich zeigen²⁾, daß auf aluminothermischem Wege aus Bortrioxyd, Aluminium und Schwefel (K. A. Kühne, D. R.-P. 147871) leicht Krystalle erhalten werden können, die identisch sind mit den von Wöhler und Deville beim Verschmelzen von Bortrioxyd und Aluminium zuerst aufgefundenen und von ihnen für eine schwarze Modifikation von krystallisiertem Bor gehaltenen Krystallen. W. Hampe³⁾ hatte später bei einer sorg-

¹⁾ Auf die vorzüglichen Eigenschaften der von der A. E. G. hergestellten Röhren und Tiegel habe ich schon früher aufmerksam gemacht; vergl. diese Berichte 40, 1266 [1907] und Ztschr. f. physik. Chem. 66, 622 [1909].

²⁾ H. Biltz, diese Berichte 41, 2634 [1908]; ebendasselbst Literaturangaben. Es sei an dieser Stelle auf einen Fehler der damaligen Vorschrift hingewiesen. Auf S. 2636 Zeile 14 v. o. muß es heißen »feinem Aluminiumpulver« statt »feinem Magnesiumpulver«.

³⁾ W. Hampe, Ann. d. Chem. 188, 85 [1876].