ellagsaures Salz ab. Mit saurem kohlensaurem Natrium konnte eine analoge Natriumverbindung, wie sie der gallussaure Aethyläther erzeugt, nicht hervorgebracht werden. Gegen Alkalien und Ammoniak, gegen Eisensalze und sonstige Reagentien verhielt er sich dem gallussauren Aethyläther durchaus ähnlich.

0,2252 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz gaben 0,4985 Kohlensäure und 0,1392 Wasser.

Berechnet nach der Formel

$\text{C}_7\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{O}_5$			Gefunden
C_{12}	144	60,00	60,35
H_{16}	16	6,66	6,84
O_5	80	33,34	—
	240	100,00.	

Untersuchungen einiger aus Phosphorsalz- und Boraxschmelze krystallisirter Körper;

von *A. Knop*.

(Fortsetzung).

Anschließend an die früheren Untersuchungen über das Verhalten der Titansäure in Borax- und Phosphorsalzschnmelze*) hatte ich mir zur Aufgabe gestellt, auch die von G. Wunder**) beschriebenen, auf ähnliche Weise, wie die entsprechenden Titanverbindungen gewonnenen Zinn- und Zirkonverbindungen zu studiren. Die erhaltenen Resultate stellten sich bezüglich dieser letzteren nicht mit der Einfachheit heraus wie bei der Titansäure, so daß ich es entweder als

*) Diese Annalen CLVII, 363.

**) Journal für praktische Chemie [2] II, 206 ff.

einen Zufall betrachten muß, die Verbindung $3 \text{TiO}_2, \text{PO}_5$ erhalten und analysirt zu haben, oder es liegt vielleicht in der großen Krystallisationstendenz dieser Verbindung begründet, daß sich dieselbe leicht von anderen beigemengten Körpern durch mechanische Aufbereitung scheiden läßt. Mit Bestimmtheit kann ich behaupten, daß auch die aus Phosphorsalzsäure auskrystallisirten Zinn- und Zirkonverbindungen phosphorsaure sind. Da ich von früheren Arbeiten über den Pyrochlor vom Kaiserstuhl im Breisgau noch im Besitz reiner Niobsäure war, habe ich auch das Verhalten dieser nach denselben Methoden geprüft, während ich bedauern muß, aus Mangel an Material nicht auch die Tantalsäure in das Bereich der Untersuchungen gezogen haben zu können.

Die in *Phosphorsalzsäure* erzeugten Krystalle, wie sie sich nach etwa 2 Stunden bei einer der Weißgluth genäherten Temperatur gebildet hatten, wurden vermittelst verdünnter Salz- oder Schwefelsäure von der Schmelze getrennt. Durch Aufschwemmen und Abgießen wurde ein flockiger, scheinbar amorpher Antheil beseitigt, und der mehligte krystallinische Rückstand durch einen mechanischen Aufbereitungsproceß in Partien von verschiedenem Korn zerlegt, der größte, aber an Quantität geringste Rückstand wurde zur Bestimmung der Form und der optischen Eigenschaften benutzt. Der Antheil von mittlerem, feinerem und feinstem Korn zur Bestimmung des spec. Gewichtes und zur Analyse.

Fast durchgängig und bei allen Graden der Feinheit des Kornes waren die Krystallformen rechtwinkelige Parallelepipede, welche mit mehr oder minder großer Deutlichkeit auf das polarisirte Licht wirkten. Nur in einem Falle, und zwar bei der Zinnverbindung, welche durch einen bedeutenden Zusatz von Zinnsäure zu Phosphorsalz entstanden war, erhielt ich auffallend große Krystalle von abweichender Form, nämlich solche, welche mit der spitzen Pyramide des Anata-

ses übereinstimmten, aber nichtsdestoweniger bei der Analyse sich als phosphorsaure Verbindung erwiesen. Ich vermuthe, daß diese Form dieselbe ist, welche G. Wunder durch Auflösung und nachherige Abscheidung von Zinnsäure aus einem Gemisch von Phosphorsalz und Borax dargestellt hat und welche die Eigenschaft zeigte, durch Zusatz des einen oder des anderen Salzes zur Schmelze in *die Rutilform* oder in diese pyramidale überzugehen.

Die Krystallisationen aus *Boraxschmelze* erwiesen sich sämmtlich als Oxyde. Es wird das theils durch die Krystallformen, welche entweder identisch mit denen der natürlichen Oxyde sind, oder doch zu diesen im Verhältniß des Pleomorphismus stehen, erkannt, theils durch die directe Analyse und durch ihr spec. Gewicht.

Die Darstellung der krystallisirten Oxyde im Perrot'schen Gasofen war mit mancherlei Unvollkommenheiten verknüpft. Die Temperatur im Ofen ist eine so gleichförmige, daß Strömungen der zähen Boraxschmelze nicht stattfinden können, und die Krystalle ihren absoluten Dimensionen nach sehr geringfügig ausfallen müssen. Ich suchte mir deshalb in der Weise zu helfen, daß ich die Krystallisation in einem Platintiegel vor der Glasbläserlampe bewirkte. Der geneigte Tiegel wurde so lange in gleichmäßiger Temperatur gehalten, als sich noch unter Umrühren mit einem Platindraht von dem hinzugesetzten Oxyde auflöste. In dem Momente der Sättigung bei hoher Temperatur wurde nur die eine, *linke oder rechte Hälfte* des Tiegels mit Inhalt erhitzt. Die Schmelze geräth dabei in kreisende Strömungen und setzt auf der weniger heißen Seite Krystallisationen ab, welche durch fortwährend neue Zufuhr gesättigter und sich abkühlender Lösung zu wachsen gezwungen werden. So erhaltene Krystalle zeigen sich unter dem Mikroscope nicht selten von vortrefflicher Ausbildung.

Um den Gang der Krystallisation während der Operation verfolgen zu können, wurde an dem einen Ende eines Platindrahtes ein kreisrundes etwa 8 MM. Durchmesser haltendes Ohr, gefertigt und in die Schmelze getaucht. Bei vorsichtigem Herausheben spannt sich in diesem Ohr eine feine Haut von erstarrender Boraxschmelze aus, welche die ausgeschiedenen Krystalle eingebettet enthält, und welche unmittelbar als mikroskopisches Präparat angesehen werden kann. Dieses fällt in der Regel sehr elegant aus. Die erstarrte Boraxschmelze mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure behandelt hinterließ die krystallisirten Oxyde, welche, ähnlich wie die aus Phosphorsalzsäure ausgeschiedenen Verbindungen, einem mechanischen Aufbereitungsproceß unterworfen wurden.

I. Krystallisationen aus Phosphorsalz.

a) *Phosphorsaure Zinnsäure.* Wie oben angedeutet worden, bildeten sich unter Zusatz eines großen Ueberschusses von Zinnsäure zu Phosphorsalzsäure pyramidale Formen, welche in der That mit denen des Anatases eine überraschende Aehnlichkeit hatten. Eine mikrogoniometrische Messung ergab einen Basiswinkel der quadratischen Pyramide, welcher sich dem von $136^{\circ} 36'$ hinreichend näherte. Im Vergleich mit den auf andere Weise gewonnenen rechtwinklig parallelipedischen Formen von phosphoraurer Zinnsäure waren die pyramidalen von auffallender Größe. Diese hatten eine Hauptaxenlänge bis zu $\frac{1}{10}$ MM., während jene etwa $\frac{1}{350}$ MM. Seitenlänge in den Krystallen mittlerer Größe malsen. Die Pyramiden waren durchscheinend, weiß und rauhfächig und zu Gruppen verwachsen, während die cubischen Formen farblos, durchsichtig und glattflächig erschienen. Das spec. Gewicht wurde bei den Pyramiden zu 3,98 und 3,87 bestimmt, bei den Cuben zu 3,61, also sehr verschieden von dem des

Zinnsteins, welches 6,4 bis 7,1 ist. Wie sich später zeigen wird, haben jedoch jene spec. Gewichte keine exacte Bedeutung für die physikalischen Charaktere der beiderlei Substanzen.

Für den Zweck der chemischen Analyse wurde eine geglühte und gewogene Probe mit dem dreifachen Gewichte von kohlensaurem Natron und von Schwefelblumen im Porcellantiegel aufgeschlossen, nach Verjagung alles überschüssigen Schwefels bedeckt erkalten gelassen, in Wasser gelöst und darauf die klare gelbe Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der durch längeres Kochen gedichtete Niederschlag von Schwefelzinn filtrirt, getrocknet und mit zeitweiligem Zusatz von concentrirter Salpetersäure geröstet gab die Menge von Zinnsäure, während das Filtrat alle Phosphorsäure enthielt, die als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde bestimmt worden ist.

Die zuerst und direct erhaltenen analytischen Resultate waren sehr unbefriedigend. Es sind die folgenden, von denen I die pyramidale Form, II, a, b und c die cubische Form bedeutet, letztere von verschiedenen Aufbereitungsproben :

		II		
	I	a	b	c
SnO ₂	61,82	63,20	73,43	57,13
PO ₅	31,50	35,86	27,55	38,63
	93,32	99,06	100,98	95,76.

Bei der Schärfe der analytischen Methoden, nach denen Zinnsäure und Phosphorsäure in so einfachen Verbindungen wie die vorliegenden bestimmbar sind, mußte es auffallen, daß unter I und II c so große Abweichungen der Summen von 100, und ferner, daß so große Schwankungen im Zinnsäure- und Phosphorsäuregehalt in allen Analysen hervortreten. Ich fühlte mich nicht gezwungen, das in der Art

der Ausführung der analytischen Operationen suchen zu müssen. Wahrscheinlicher war es mir, daß die Schwankungen des Gehaltes der einzelnen Bestandtheile in beigemengten Verbindungen verschiedener Art, und die Differenzen von 100 vielleicht in einem damit zusammenhängenden Gehalt an nicht bestimmtem Natron begründet seien. Um zu entscheiden, ob ein Natrongehalt die Ursache jener Differenzen sei, wählte ich die Probe I, die pyramidale Form der phosphorsauren Zinnsäure, weil bei ihr der Unterschied am stärksten hervortrat, sie also den größten Natrongehalt besitzen mußte.

Versuche, diese Verbindung ohne einen Zusatz von Alkali aufzuschließen, führten zu folgender Methode. Eine Quantität der auf Natron zu prüfenden Substanz wurde in einer Kugelhöhre von schwer schmelzbarem Glase unter einem Strom von Wasserstoffgas geglüht. Der Körper schmolz zu einer gelblichen Flüssigkeit und bildete einen bedeutenden Bodensatz einer grauen, halbmethallischen Substanz. Nach vollendeter Reduction löste sich die erstarrte Schmelze nur wenig, liefs sich aber leicht vom Glase trennen und verhielt sich gegen Salpetersäure ziemlich indifferent. Dagegen wirkte Königswasser energisch ein, und zersetzte den halbmethallischen Körper, den ich ohne nähere Prüfung für Phosphorzinn hielt. Um Phosphorsäure und Zinnsäure aus der mit Königswasser behandelten Flüssigkeit, welche einen flockigen Körper enthielt, vollständig zu entfernen, setzte ich essigsaures Bleioxyd und einen Ueberschuß eines Gemenges von kohlenisaurem und caustischem Ammoniak hinzu. Nach längerem Kochen und Filtriren wurde zum Filtrat Schwefelsäure gesetzt und das Ganze zur Trockne gedampft. Nach Verjagung der Ammoniaksalze durch Glühen restirte ein schwefelsaures Salz, welches sich als schwefelsaures Natron erwies. Der Natrongehalt berechnete sich auf 7,63 pC. der angewandten Substanz, wodurch die Differenz

von 100 in der Analyse ausgeglichen wird. Zur Controle wurde das schwefelsaure Salz in Chlormetall verwandelt und zur Krystallisation gestellt, wobei unter dem Mikroskop die für Chlornatrium charakteristischen Wachstumsformen mit großer Evidenz zu erkennen waren. Im Spectrum war außer der intensiven Natriumlinie keine andere zu beobachten.

Führt man den gefundenen Natrongehalt rechnend in die pyramidale Verbindung ein, so führt er zu keinem einfachen Aequivalentverhältniss. Noch weniger derjenige, welcher in der Verbindung II c aus der Differenz von 100 folgt. Aber auch die Verhältnisse von Zinnsäure und Phosphorsäure lassen eine so unsichere Deutung zu, daß man der Speculation den Boden des Thatsächlichen entzogen fühlt. Es blieb kein Weg übrig als der : das Gewicht der Untersuchungen auf Methoden der Reindarstellung der zu analysirenden Substanz zu legen. Nach mehrfachen Versuchen fand ich eine solche in der Anwendung sogenannter Eisphosphorsäure *). Mit dieser habe ich die aufbereiteten Proben einige Zeit im Flusse bei höherer Temperatur erhalten. Nach dem Auflösen der Phosphorsäure in Wasser blieben die Verbindungen der Zinnsäure mit Phosphorsäure zurück und wurden sehr sorgfältig durch Kochen mit destillirtem Wasser und Filtriren ausgewaschen. Die großen Pyramiden ließen sich nun leicht durch Schlämmen von einem leicht suspendirbaren feineren Pulver trennen. Unter dem Mikroscope zeigten sie sich angegriffen. Die

*) Es ist wahrscheinlich, daß eine der Sättigungsstufen der Phosphate amorph ist, wie sie für Niobsäure alle drei unkrystallisirbar zu sein scheinen. G. Wunder macht auch (in der angeführten Abhandlung) darauf aufmerksam, daß bei Behandlung einer mit Zirkonsäure gesättigten Phosphorsalzperle mit heißer Salzsäure, neben ausgeschiedenen Krystallen eine amorphe, glasige Masse übrig bleibt, die nur durch abwechselnde Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure entferntbar sei.

Ecken und Kanten der Krystalle waren abgerundet und liefen dadurch vermuthen, dafs störende Verunreinigungen durch diesen Procefs mit entfernt worden seien.

Jetzt gab die Analyse nach den oben angegebenen Methoden :

III Pyramidalform. IV cubische Form.

	III	IV
SnO ₂	67,61	48,73
PO ₅	31,37	51,06
	<hr/> 98,98	<hr/> 99,79.

Für III berechnet sich daraus das Aequivalentverhältnifs 2 SnO₂, PO₅, für IV SnO₂, PO₅.

Diesen Formeln entspricht folgende procentische Zusammensetzung :

	2 SnO ₂ , PO ₅	und	SnO ₂ , PO ₅
SnO ₂	67,58		51,34
PO ₅	32,42		48,66
	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00.

Den Umständen entsprechend nähern sich diese durch Analyse gefundenen Zahlen den durch Rechnung nach obigen Formeln abgeleiteten hinreichend, um erkennen zu können, dafs das *pyramidale Salz zweibasisch*-, das *cubische einbasisch-phosphorsaure Zinnsäure ist*.

Vergleicht man aber mit diesen Zahlen diejenigen, welche in den ersten Analysen des Rohmaterials verzeichnet sind, so bemerkt man unter II b einen Zinnsäuregehalt, welcher sich einem dreibasischen Salze nähert.

Es enthält :

	3 SnO ₂ , PO ₅	2 SnO ₂ , PO ₅	SnO ₂ , PO ₅
SnO ₂	75,73	67,58	51,34
PO ₅	24,27	32,42	48,66
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Es wurde gefunden in :

	II b	III	IV
SnO ₂	73,43	67,61	48,73
PO ₅	27,55	31,37	51,06
	100,98	98,98	99,79.

Aus diesen Ergebnissen ist wohl mit großer Wahrscheinlichkeit zu folgern, daß beim Schmelzen von Phosphorsalz mit Zinnsäure je nach verschiedenen relativen Quantitäten der angewandten Substanzen auch quantitativ verschiedene Gemenge von ein-, zwei- und dreibasisch-phosphorsaurer Zinnsäure gebildet werden.

b) *Phosphorsaure Zirkonsäure*. — In Ermangelung vorräthiger Zirkonsäure bezog ich von Herrn Dr. Krantz in Bonn eine Quantität loser Zirkonkrystalle, welche von einem Hügel zwischen dem Saluda Gap und Asheville, Buncombe Co., Nord-Carolina, in Nord-Amerika stammten. Diese Krystalle waren licht graubraun, opak und von der einfachen Combination $P \infty P$. Aus ihnen suchte ich die Zirkonsäure auf dem von Wöhler *) empfohlenen Wege darzustellen.

Das geglühte und fein pulverisirte Mineral schloß sich mit kohlensaurem Kali (durch Glühen von krystallisirtem zweifach-kohlensaurem Kali gewonnen) im Perrot'schen Gasschmelzofen vollkommen auf. Die Schmelze mit destillirtem Wasser ausgekocht hinterließ einen Rückstand, welcher mit Chlorwasserstoff zersetzt wurde. Er quoll dabei kleisterartig auf. Nach dem Eindampfen zur Trockne und nachherigem Ansäuern mit Salzsäure löste Wasser nur einen Theil davon auf. Bei nochmaliger Behandlung des Rückstandes nach derselben Methode ging nur noch wenig Substanz in Lösung. Der so behandelte Rückstand löste sich nach Behandlung mit Schwefelsäure vollständig und klar.

*) Praktische Uebungen in d. chem. Analyse, Göttingen 1853, 108.

Dieses Verhalten des Zirkons gab bekanntlich Veranlassung zu der Meinung, daß das, was man Zirkonerde nennt, aus zwei verschiedenen Erden bestehe. Svanberg *) nannte die Erde, deren Chlorverbindung bei oben gegebener Behandlung löslich ist, nach dem norwegischen Genius „Nore“ : Norerde. Er schrieb ihr ein niedrigeres Atomgewicht zu als der Zirkonerde, und zeigte, daß ihr schwefelsaures Kalidoppelsalz und die oxalsaure Verbindung viel leichter löslich als die entsprechenden Zirkonerdesalze seien. Er fand die Norerde auch in den Zirkonen des Ilmengebirges wie in dem Hyacinth von Ceylon und von Expailly. Sjögren bestätigte das Vorkommen einer Erde, die sich wie Svanberg's Norerde verhielt, im Katapleit, und fand das spec. Gewicht derselben 5,5, während für Zirkonerde dasselbe zu 4,3 angegeben wurde **). Berzelius bestimmte das Atomgewicht des Noriums aus Katapleit und fand für es dasselbe wie für Zirkonium aus den Zirkonen von Expailly und Fredriksvärn. Er schloß daraus auf die Identität beider Elemente. Hermann negirt die Existenz der Norerde, weil er in den schwefelsauren Salzen der durch fractionirte Fällung aus salzsaurer Lösung mittelst oxalsaurem Ammoniak gewonnenen Antheile dieselben Verhältnisse fand. Er schloß das pulverisirte Mineral mit Natronhydrat auf, löste in Salzsäure, filtrirte vom unzersetzten Rückstand, dampfte das Filtrat ein, um Kieselsäure unlöslich zu machen, säuerte mit Chlorwasserstoff an und löste das Zirkonchlorid auf, welches beim Eindunsten als basisches Chlorzirkonium krystallisirte ***).

*) Berzelius' Jahresbericht XXV (1846), 149 aus Oefversigt af K. V. Acad. Förhandl. 1845, 37.

**) Pogg. Ann. III. Ergänzungsband 1853, 465 ff.

***) Journ. f. pr. Chem. XXXI, 75; Berzelius' Jahresbericht XXV (1846), 147.

Da aber das Chlorzirkonium in Salzsäure unlöslich ist, konnte Hermann nur Chlornorium in Lösung erhalten, weshalb sein Einwurf gegen die Existenz des Noriums irrelevant wird. Wenn die Gleichheit des Atomgewichts zweier Elemente kein Beweis für ihre Identität ist (vgl. Kobalt und Nickel, Rhodium und Ruthenium, Iridium und Platin), und wenn durch die Entdeckungen von H. C. Sorby und A. H. Church *), daß die klaren ceylonischen Jargone ein ausgezeichnetes Absorptionsspectrum zeigen, was nicht allen Zirkonen eigenthümlich ist, die Gegenwart eines noch unbekannten Körpers wahrscheinlich gemacht wird, so durfte die Vorstellung von der Existenz mindestens zweier verschiedener Erden in den Zirkonen wohl neue Nahrung gewinnen. Sorby und Church nannten den Körper, welcher das Absorptionsspectrum in den Jargonen erzeugt, Jargonium, und setzten voraus, daß es ein neues Element sei. Forbes **) suchte dieses auf chemischem Wege zu isoliren, und fand, daß derjenige Körper, welcher das Spectrum hervorruft, in dem löslichen Antheil der aus jenen Jargonen gewonnenen Chloride enthalten ist. Ich habe die Forbes'schen Versuche mit den aus Zirkonen von Nord-Carolina erhaltenen Chloriden und Oxyden wiederholt, aber für dieses Mineral keine Spur eines Absorptionsspectrums erhalten können. Wiewohl das chemische Verhalten des löslichen Chlorides ganz mit den Angaben von Forbes übereinstimmt, konnte es demnach nicht für dem Jargonium angehörig betrachtet werden, sondern es harmonirte mehr mit demjenigen Verhalten, welches Svanberg dem Norium zuschreibt.

Ich kann sagen, daß es mir im Verlauf der folgenden Untersuchungen nicht gelungen ist, eine wesentliche Ver-

*) Chem. News 1869, 121 und 205.

**) Chem. News XIX, 277, 4. Juni 1869.

chiedenheit zwischen Zirkon- und Norerde zu constatiren. Gewisse Unterschiede qualitativer Natur, welche sich bei vergleichender Behandlung beider Erden geltend zu machen schienen, erwiesen sich bei entscheidenden Experimenten als nicht stichhaltig. Aber eben so wenig will ich behaupten, daß durch die von mir angewandten Methoden die Identität beider Körper bewiesen sei. Die Untersuchungen über diesen Punkt weiter auszudehnen, namentlich auf die Darstellung analoger Marignac'scher Fluordoppelverbindungen, deren Krystallformen man messen kann, wurde mir durch die verhältnißmäßig nicht große Quantität der dargestellten Erden und durch die mit den bisher ausgeführten Operationen nothwendig verbundenen Verluste an Substanz zur Unmöglichkeit. Zur Vermeidung von Umschreibungen sei es mir im Folgenden nur erlaubt, das im unlöslichen Chlorid vorhandene Element „Zirkonium“, und das im löslichen enthaltene „Norium“ zu nennen.

Die Erden wurden aus dem Zirkon- und Noriumchlorid durch Fällung mit Ammoniak als Hydrate erhalten. Ganz wie es Forbes für Zirkon- und Jargonerde angiebt, zeigte sich nach dem Glühen die Zirkonerde compacter, die Norerde lockerer und voluminöser. Jede dieser Erden wurde für sich in Phosphorsalzsäureschmelze behandelt. Nach dem Erkalten und Auflösen der Schmelze in verdünnter Salzsäure restirte von jeder der Erden ein weißes Pulver, welches unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch war und die Form rechtwinkliger Parallelpipede zeigte. Die Krystalle waren farblos, durchsichtig und glattflächig, und wirkten, wie das auch G. Wunder angiebt, im Vergleich zu den entsprechenden Titan- und Zinnverbindungen viel schwächer auf polarisirtes Licht. Im Allgemeinen war die mittlere Größe der Krystalle der Zirkonerdeverbindung bedeutender, als die der Norerdeverbindung. Die spec. Gewichte wurden gefunden :

1) für die Zirkonerdeverbindung 3,12;

2) für die Norerdeverbindung 3,14.

Die Analyse dieser Verbindungen war leicht auszuführen. Mit kohlensaurem Kali stark erhitzt und die Schmelze mit destillirtem Wasser behandelt, restirt die Erde in fein kry-
stallinischer Form. In dem mit Salzsäure neutralisirten Filtrat wird nach Zusatz von Salmiak die Phosphorsäure als phos-
phorsaure Ammoniak-Talkerde bestimmt.

Die Analysen ergaben :

A. Für die Zirkonerdeverbindung :

	V	VI
ZrO ₂	51,18	50,85
PO ₅	47,26	43,66
	98,44	94,51.

B. Für die Norerdeverbindung :

	VII	VIII	IX	X*)
NrO ₂	47,21	48,88	50,80	51,07
PO ₅	43,67	48,64	43,52	45,12
	90,88	97,52	94,32	96,19.

Die so gewonnenen Zahlen lassen dieselbe Interpretation wie die für die Zinnverbindungen erhaltenen zu. Eine Probe der Norerdeverbindung mit Eisphosphorsäure behandelt und wiederum analysirt, ergab :

	XI		NrO ₂ , PO ₅
NrO ₂	45,58	entsprechend	46,13
PO ₅	53,70	"	53,87
	99,28		100,00.

Der theilweise höhere Gehalt an Nor- und Zirkonerde in den oben gegebenen Analysen des Rohmaterials deutet wiederum darauf hin, dafs auch in den Zirkon- und Norerdephosphaten verschiedene Sättigungsstufen gemengt sind.

*) Diese Analyse wurde von meinem Assistenten, Herrn Stud. Gi-
wartowski aus Warschau, ausgeführt.

c) *Phosphorsaure Niobsäure*. — Niobsäure löst sich in Phosphorsalzsäure in sehr grosser Menge auf, wie das auch schon von Heinr. Rose angegeben wird, ohne beim Erkalten eine Trübung der Masse zu erzeugen. Es ist mir weder vor dem Löthrohr, noch im Platintiegel vor der Glasbläserlampe gelungen, selbst nicht nach tagelangem Weichhalten der Schmelze, Krystalle daraus zur Abscheidung zu bringen. Nach Behandlung der mit Niobsäure versetzten Schmelze mittelst Salzsäure bleiben unzersetzbare amorphe Stücke von glasiger Beschaffenheit zurück. Die phosphorsaure Niobsäure scheint demnach unkrystallisirbar zu sein.

II. Krystallisationen aus Borax.

a) *Zinnsäure*. — Die Eigenschaften der aus Boraxschmelze krystallisirten Zinnsäure sind von G. Wunder (a. a. O.) so genau dargestellt worden, dass ich hier von einer Wiederholung der Beschreibung absehen darf. Nur gewinnt die von Wunder beobachtete Erscheinung, dass Zinnsäure aus geblasenen Perlen, die aus einem Gemenge von Phosphorsalz und Borax bestehen, bei überschüssigem Borax in der Form des Rutil erscheint, bei überschüssigem Phosphorsalz in Anataspyramiden oder gelegentlich auch in cubischen Formen, eine abweichende Deutung. Ist überschüssiges Phosphorsalz in der Perle vorhanden, so kann sich die pyramidale Form der Verbindung $2\text{SnO}_2, \text{PO}_5$ bilden. Bei grösserem Zusatz von Borax wird dieser Verbindung die Hälfte der Zinnsäure entzogen und es entsteht die cubische Verbindung $\text{SnO}_2, \text{PO}_5$. Bei noch grösserem Zusatz von Borax wird auch diese Verbindung zersetzt und die Säure gelangt für sich in der Rutilform zur Krystallisation.

b) *Zirkon- und Norede*. — Bei der grossen Gleichförmigkeit im Habitus der Krystallformen bei den phosphor-

sauren Verbindungen der bisher behandelten Oxyde war keine Hoffnung vorhanden, durch sie irgendwelche morphologische Kriterien zur Unterscheidung von Zirkon- und Norerde zu gewinnen. Dagegen besitzen die krystallisirten Oxyde einen größeren Reichthum an Formen, unter denen solche mit endlichen Paramaterverhältnissen häufig sind. Ich hatte deshalb die Aussicht, hierdurch Anhaltspunkte zur Unterscheidung jener Erden zu erhalten.

Auf Grund der von Wunder gemachten Erfahrung, daß phosphorsaures Zinnoxid durch Zusatz von Borax zur Phosphorsalzperle in krystallisirtes Zinnoxid übergeführt wird, versuchte ich auch die phosphorsaure Zirkon- und Norerde durch Boraxschmelze zu zersetzen. Die beiden Phosphate wurden getrennt, zu gleichen Quantitäten mit gleichen Mengen von Borax in Platintiegeln gleichzeitig in den Gasschmelzofen gesetzt und zwei Stunden lang einer an Weißgluth grenzenden Hitze ausgesetzt. Nach Erkaltung und Auflösung der Schmelze war das Zirkonsäurephosphat unverändert geblieben, das Norerdephosphat dagegen war theilweise zersetzt. Der größte Antheil liefs zwar noch die unveränderten cubischen Formen erkennen; ein anderer Theil aber erschien in größeren unregelmäßig gestalteten Platten, welche eine aus krystallinischen Wachstumsformen zusammengesetzte Structur hatten, oder welche sehr regelmässige hexagonale Sternbildung zeigten, die in Bezug auf Schönheit mit den Schneesternen wetteiferten. Auch bemerkte man hie und da kleine prismatische Formen, welche der krystallisirten Säure eigen sind.

Der Anblick dieses Gemenges ermutigte nicht zu weiteren Untersuchungen, für deren Durchführung jede Methode fehlte. Indessen glaube ich diese Erscheinungen nicht auf eine specifische Verschiedenheit von Zirkon- und Norerde zurückführen zu dürfen. Es bleibt immer die Auslegung

möglich, daß das Norerdephosphat aus einem Gemenge von metaphosphorsaurem und einem mehrbasischen Salze, welches letztere vielleicht amorph, gemengt gewesen sei, und daß dieses in ein weniger basisches Salz und in Oxyd zerlegt wurde, während solche Verhältnisse bei dem Zirkonerdephosphat nicht obwalteten.

Die krystallisirten Erden wurden durch Zusatz der durch Glühen der Hydrate gewonnenen amorphen zu Boraxschmelze erhalten.

α) *Zirkonsäure*. — Nachdem die Boraxschmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst worden war, hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, aus welchem man durch mechanische Aufbereitung sehr schön ausgebildete und verhältnißmäßig große wasserhelle und flächenreiche Krystalle erhalten konnte. Sie machten auf den ersten Blick den Eindruck rhombischer Schwerspathcombinationen. Deutlich erkennbar waren: ein Hauptprisma, ein der Hauptaxe paralleles Pinakoïd und zwei Domen.

Da an diesen Krystallen das verticale Pinakoïd vorwaltete, so war es möglich, mit dem Mikrogoniometer den Winkel des auf jenem normalen Doma's zu messen. Er betrug nahezu 90°. Man könnte jene beschriebene rhombische Combination nach dieser Messung auch als eine Verzerrung der quadratischen $OP.P.\infty P.\infty$ auffassen. Das Verhalten der Krystalle im polarisirten Lichte schloß indessen diese Deutung mit Entschiedenheit aus, da die Substanz derselben in der Richtung normal zu dem Pinakoïd eine ausgezeichnete farbige Polarisation bemerken liefs.

Die beschriebene rhombische Combination ist auch dem Brookit eigenthümlich. Für diesen ist a (Hauptaxe) : b : $c = 1,162 : 1 : 1,1883$. Für den Winkel des Brachydoma's in der Hauptaxe : $\check{P}\infty : \check{P}\infty$ berechnet sich aus den Axen der Winkel von $81^{\circ}26'$, für den des Makrodoma's $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$:

91°18'. Auf Brookit bezogen, würde den Zirkonsäurekrystallen die Combination : $\infty \bar{P} \infty . \infty P . \bar{P} \infty . \bar{P} \infty$ zukommen. Diese Form scheint auch von G. W u n d e r dargestellt worden zu sein.

Die größten der von mir dargestellten Krystalle besaßen absolute Mafse von $\frac{12}{86}$ MM. Länge und $\frac{4}{86}$ MM. Breite.

Das spec. Gewicht fand ich = 5,42. (Sjögren für Zirkonsäure aus Katapleiit : 5,5. Nordenskiöld für dieselbe aus Zirkon von Expailly : 5,742.)

β) *Norerde*. — Die aus Boraxschmelze gewonnenen und für mikroskopische Beobachtungen aufbereiteten Krystalle der Norerde ließen ohne Weiteres auffallende Verschiedenheiten von denen der Zirkonerde erkennen. Die absoluten Dimensionen jener waren im Mittel viel geringer, als bei diesen. Sie betrugen etwa $\frac{1}{16}$ ihrer Gröfse. Im Perrot'schen Schmelzofen erhalten waren sie ihrer Form nach absolut unbestimmbar. Vor der Glasbläserflamme nach der in der Einleitung beschriebenen Methode dargestellt, erschienen sie als kurze und dicke quadratische Prismen mit pyramidalen Zuspitzung, ähnlich den Krystallen des Zirkons. Bei verschiedenen Individuen aber waren Flächencomplexe anderer Art zu bemerken, die bei der unvollkommenen Art der Ausbildung der Krystalle sich nicht gut deuten ließen. Selbst da, wo die Pyramide anscheinend gut ausgebildet war, schienen sie bei benachbarten Krystallen bezüglich der Neigungswinkel ihrer Flächen nicht gleicher Art zu sein. Bei einem Individuum gelang es, die Neigung zweier Polkanten der Pyramide zu messen. Sie betrug annähernd 80° in der Hauptaxe, also 100° in der Basisecke. Daraus würde sich eine Hauptaxe $a = 1,19$ oder nahezu 1,2 berechnen, während diese für Zirkon und Rutil = 0,64 oder nahezu die Hälfte beträgt. Man könnte demnach versucht sein, die Pyramide der Norerde $P = 2P$ derjenigen zu setzen, welche als

Grundpyramide des Zirkon- und Rutilsystems angesehen wird. Indessen nähert sich der Winkel von 80° auch dem des Brachydoma's am Brookit.

A. E. Nordenskiöld *) stellte Krystalle der aus Katapleit erhaltenen Zirkonerde dar, welche im Habitus mit diesen Norerdekrystallen übereinstimmen. Auch er fand bezüglich der Deutung ihrer Flächen Schwierigkeiten. „Es scheint auch eine Menge von Pyramidenflächen mit verwickelteren Formen vorzukommen, aber es war mir nicht möglich, sie mit einiger Sicherheit zu bestimmen“, sagt er, während von ihm das System übrigens für quadratisch gehalten wird. Für die deutlichste Pyramide fand er $P : P$ in der Basis $= 109^\circ 48'$ und berechnete $a = 1,0061$, in Folge dessen er die Zirkonpyramide $= \frac{2}{3} P$ der Zinnsteinpyramide setzt.

Ich habe mir Mühe gegeben, eine Uebereinstimmung in die Messungen der Polkanten- oder Neigungswinkel der Flächen der Pyramiden zu bringen. Es ist mir das nicht gelungen.

Das spec. Gewicht dieser Norerde bestimmte ich zu 5,52.

Nach dem in den vorhergehenden Beschreibungen dargestellten Sachverhalt bezüglich der morphologischen Verhältnisse von Zirkonsäure und Norerde, könnte man zu der Meinung gelangen, daß sie einen Unterschied beider Körper bedingten, wenn sie auch, unter übrigens gleichen äußeren Umständen krystallisirt, sich zu einander wie dimorphe Modificationen derselben Substanz verhalten. Indessen beruht auch das auf einer Täuschung, welche erst durch mikroskopische Beobachtungen aufgeklärt wird, die man leicht und sehr unzweideutig an solchen Präparaten anstellen kann, welche man durch Ausspannen einer Haut von Boraxschmelze, in welcher die Zirkon- und Norerdekrystalle suspendirt sind,

*) Pogg. Ann. XXIV, 625 (1861).

in dem Oehre eines Platindrahtes in früher beschriebener Weise erhält.

Die Krystallisationen der Zirkonsäure wie der Norerde treten hier in ganz gleicher Weise auf. Sie sind rechtwinkelige Systeme von Wachstumsformen, deren Balken von vierseitig prismatischer Form und scheinbarer Rechtwinkeligkeit sich nach drei Richtungen unter 90° verschiedenwerthig verhalten. Oefters beobachtet man solche Balkensysteme von grofser Feinheit und Zierlichkeit der Gliederung; andere, in denen die Glieder zu bedeutenderen Dimensionen angewachsen sind, bis zum einheitlichen krystallinischen Abschluss eines Individuums, welches dann die Form der grofsen Brookitcombinationen erkennen läfst. Zerstreut zwischen den Wachstumsformen liegen einzelne kurze dicke Prismen mit pyramidalen Endflächen *), während hier und da lange Balken an einer oder mehreren Stellen zu denselben Formen angeschwollen erscheinen.

Löst man eine Boraxschmelze, welche mit solchen Wachstumsformen (Krystallgerippen) erfüllt ist, in Säuren auf, und betrachtet das krystallinische Residuum von Neuem, so ist keine Spur jener Gerippe mehr zu erkennen. Sie sind in ihre einzelnen Glieder zerfallen, deren Contact- und Krystallflächen dann allerdings zur Bildung scheinbarer Combinationen Veranlassung geben, die nicht einfach aufgelöst werden können.

Da diese Krystalskelette sich zu rhombischen Brookitformen schliessen, müssen auch ihre Glieder dem rhombischen System angehören. Bei dem Axenverhältnifs des Brookits $a : b : c = 1,162 : 1 : 1,1883$ läfst sich bei der Kleinheit der Krystalle die Abweichung der Prismenwinkel

*) An einem solchen wurde der Polkantenwinkel von 80° gemessen.

von 90° unter dem Mikroskop nicht schätzen, wie andererseits bei der prismatischen Ausbildungsweise der Krystalle eine Lage, in der man den Prismenwinkel messen könnte, höchst unwahrscheinlich ist. Alle eben beschriebenen Formen wurden sowohl bei Zirkon- als bei Norerde beobachtet; ein Beweis dafür, daß dieselben auch durch ihre Krystallform nicht unterscheidbar sind. Uebrigens kommt auch, wenn man die Ungenauigkeit, mit welcher mikrogoniometrische Messungen an kleinen Krystallen ausführbar sind, berücksichtigt, das von mir gefundene Verhältniß der Hauptaxe zu einer Nebenaxe in der scheinbar quadratischen Pyramide, $a : b = 1,19 : 1$, dem $a : b$ in der rhombischen Brookitpyramide $= 1,16 : 1$ nahe genug, um die obige Interpretation der Zirkon- und Norerdekrystallisation thatsächlich zu unterstützen. Der Winkel der gemessenen Polkanten, von nahe 80° , ist auch als der des Brachydoma's, welcher $81^\circ 26'$ beträgt, für die Brookitform zu deuten.

Gleichzeitig erhellet aber aus diesen Untersuchungen, wie bedenklich es ist, auf Grund weniger mikroskopischer Beobachtungen oder Messungen auf die Isomorphie oder Pleomorphie von Krystallen resp. verschiedener Substanzen oder einer und derselben schließen zu wollen.

Nicht nur aus dem bisher beschriebenen Verhalten der Zirkon- und Norerde wird deren Identität immer wahrscheinlicher, sondern auch noch aus dem Verhalten ihrer schwefelsauren Doppelsalze, welches gerade wesentlich zur Unterscheidung der beiden Erden von Svanberg benutzt wurde.

Es ist wahr, daß die im Zirkon enthaltenen Erden mit schwefelsaurem Kali ein unlösliches Doppelsalz liefern, während ein anderes Doppelsalz in Lösung bleibt. Das lösliche eingedampft bildet bei starker Concentration einen zähen Gummi. Dampft man diesen zur Trockne und schmilzt ihn mit zweifach-schwefelsaurem Kali in der Glühhitze zusammen,

so zerfällt er beim Auflösen in Wasser wieder in ein unlösliches Doppelsalz und in ein lösliches, welches letztere sich wiederum in derselben Weise verhält, wie ersteres u. s. f. Um indessen über Identität oder Nichtidentität beider Substanzen endgültig zu entscheiden, dürfte es gerathen sein, ausgedehntere vergleichende Untersuchungen über die Krystallformen analoger Verbindungen beider Elemente abzuwarten.

c) *Niobsäure*. — A. E. Nordenskiöld *) erhielt aus Boraxschmelze Krystalle von Niobsäure, welche von drei Paaren sich rechtwinkelig schneidender Flächen begrenzt waren, auf das polarisirte Licht wirkten und bei 14° das spec. Gewicht 5,48 und 5,20 besaßen. Er hielt sie für *rhombisch* krystallisirt.

Im Perrot'schen Ofen erhielt ich anfänglich kleine und unvollkommene Krystallisationen der Niobsäure, welche aus vier sich in Einem Punkte kreuzenden Balken von gleicher Länge bestanden und welche wie Feldstühle auf der Unterlage standen. Vor dem Glasbläsertisch entstanden in der Schmelze etwas vollkommener und erkennbare Krystallisationen. Sie stimmten auffallend mit den trigonalen Wachstumsformen des Chlorkaliums aus wässerigen Lösungen überein, welche die Balkensysteme erster und zweiter Ordnung entwickelt hatten. Die Balken erster Ordnung sind diejenigen, welche die vier Paare diagonal gegenüberliegender Würfecken verbinden und in den zuerst erhaltenen Formen allein erschienen, diejenigen zweiter Ordnung, welche den benachbarten Balken parallel, von einem Balken erster Ordnung aus, nach den drei in einer Würfecke sich schneidenden Kanten laufen. Es entstehen dadurch dreiflügelige

*) Pogg. Ann. XXIV, 626 (1861).

Fiedersysteme an einem Balken, deren Ebenen unter 120° gegeneinander geneigt sind, und in welchen Ebenen die Balken zweiter gegen die erster Ordnung einen Winkel von $70^\circ 32'$ einschließen. Solche Fiedersysteme waren hinreichend groß zu erhalten, um letzteren Winkel sehr annähernd constatiren zu können.

Bei fortgesetzter Behandlung vor der Glasbläserflamme unter Erhitzung der einen Tiegelhälfte schlossen sich diese Krystalskelette zu sehr regelmäfsig ausgebildeten Würfeln. Die gröfseren von ihnen mafsen in den Kanten etwa $\frac{1}{5}$ MM. Sie glänzten lebhaft demantartig, waren unter dem Mikroskop schwach violett gefärbt, aber durchsichtig, im Inneren nicht selten noch die ersten Wachstumsformen erkennen lassend. Im reflectirten Lichte, in Masse, hatten sie eine licht chokoladebraune Farbe. Nordenskiöld erhielt sie farblos, vielleicht wurde jene Farbe durch eine Spur Eisen bewirkt. Das spec. Gewicht bestimmte ich zu 4,31. Marignac fand für geglühte, aus Kaliumnioboxyfluorid gewonnene Niobsäure 4,37, 4,46, 4,51 bis 4,53. Die Säure Nordenskiöld's war wohl tantalsäurehaltig.

Den Krystallisationserscheinungen nach stehe ich nicht an, die Formen der Niobsäure für *regulär* zu halten. Das optische Verhalten widerspricht dem, denn die Substanz wirkt entschieden auf das polarisirte Licht. Ob das optische Verhalten in diesem Falle für die Entscheidung des Krystallsystems als mafsgebend gehalten werden kann, will ich dahin gestellt sein lassen; denn es ist denkbar, dafs das trigonale Wachstum der Würfel der Niobsäure Lamellensysteme erzeugt, wie sie bei Chlorkalium in sehr eleganter Weise beobachtet werden können. Diese Lamellensysteme müssen gegen die Unterlage des Krystalls unter 45° geneigt sein und können möglicherweise eine Lamellarpolarisation des

Lichtes bedingen, an welcher die Molecularconstitution der Substanz an sich keinen Antheil hat.

Carlsruhe, 1. Mai 1871.

Ueber normale Valeriansäure;

von *Ad. Lieben* und *A. Rossi* *).

Die normale Valeriansäure wird aus normalem Cyanbutyl durch Kochen mit weingeistigem Kali erhalten. Es ist für diesen Zweck nicht nothwendig, erst das reine Cyanbutyl abzuscheiden, sondern man verfährt am bequemsten in folgender Weise. Das normale Butylchlorür, -bromür oder -jodür, deren Darstellung wir in unserer Abhandlung über normalen Butylalkohol *) beschrieben haben, wird mit mehr als der äquivalenten Menge Cyankalium und mit Alkohol von 85 pC. in Glasröhren eingeschmolzen und durch etwa zwei Tage auf 100 bis 110° erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhren wird die alkoholische Flüssigkeit, welche das Cyanbutyl in Lösung hält, zur Trockne destillirt (hauptsächlich um Jodkalium zu beseitigen), in das Destillat festes Kali eingetragen, und am Rückflusskühler ein bis zwei Tage gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt. Der eigenthümliche widrige Geruch des Cyanbutyls verschwindet dabei nicht ganz. Man destillirt dann den Alkohol vollständig ab und gießt auch wohl noch etwas Wasser auf den Rückstand, um wieder abzudestilliren. Das alkoholische Destillat haben wir in der Regel statt gewöhnlichen Alkohols als Zusatz zum Chlorbutyl

*) Diese Annalen CLVIII, 137.