Gold da ist, entscheiden zu können. Da aber die Kiese selbst ihre Entstehung einem Reductionsprocess aus Eisenoxydulsalzen verdanken, so muss man das Gold als Metall vorhanden annehmen, denn ehe der Eisenvitriol selbst zu Schwefeleisen wurde, fällte er das Gold. Einige Exemplare goldführender Albits von Winters Ader, Grfsch. Calaveras in Californien, enthalten Krystalle von Schwefelkies, auf denen kleine Goldkrystalle sitzen.

XLVI.

Ueber die Fluozirkonate und die Formel der Zirkonerde.

Von

C. Marignac.

(*Compt. rend. t. L, p. 952.*)

Berzelius hat für die Zirkonerde die Formel Zr_2O_3 aufgestellt und ist zu dieser durch die Vergleichung der beiden Verbindungen geführt worden, welche das Fluozirkonium mit dem Fluorkalium bildet; ich habe mich aber überzeugt, dass das eine dieser beiden Salze nicht genau die von Berzelius angegebene Zusammensetzung hat; es stimmt ausserdem diese Formel wenig mit den Eigenschaften der Zirkonerde überein. Die von einigen anderen Chemikern angenommene Formel ZrO hat gar keinen Beweis für sich und stimmt mit den chemischen Eigenschaften der Zirkonerde noch viel weniger.

Deville und Troost (s. dies. Journ. LXXIV, 201) haben dagegen gezeigt, dass dem Chlorzirkonium die Formel $ZrCl_2$ zu geben ist, wenn seine Dampfdichte mit dem allgemeinen Gesetz für Condensation der gasförmigen Verbindungen in Uebereinstimmung gebracht werden soll.

Die Zirkonerde wäre hiernach ein Bioxyd, der Titansäure, Zinnsäure und Kieselsäure entsprechend, eine Vor-

aussetzung, welche mehr als jede andere von den chemischen Eigenschaften der Zirkonerde bestätigt wird. In seinen ersten Untersuchungen über das Zirkonium giebt Berzelius an, dass dasselbe an die Seite des Siliciums zu stellen sei, hat es aber von diesem dennoch getrennt, wohl nur um der auch heute noch üblichen Eintheilung der Elemente in metallische und nichtmetallische zu folgen. Es hat sich ausserdem bei Analysen der Zirkonerde und der Titansäure gezeigt, dass es bis jetzt noch keine geeignete Methode zur Trennung der so oft zusammen vorkommenden Körper giebt.

Ich glaube daher, dass eine vollständigere Untersuchung der Fluozirkonate, ähnlich der, welche ich über die Fluosilicate, Fluotitanate und Fluostannate (s. dies. Journ. LXXIV, 161) veröffentlichte, Licht über diese Streitfragen verbreiten werde.

Was zunächst die Darstellung dieser Salze aus Zirkon betrifft, so fand ich, dass das Fluorwasserstoff-Fluorkalium selbst grob gepulverten Zirkon in der Rothglühhitze sehr gut zersetzt. Man erhält ein Gemenge von Fluosilicat und Fluozirkonat des Kalis, aus welchem das letztere sehr leicht rein darzustellen ist.

Das Fluozirkonium bildet mit den meisten Fluormetallen lösliche und krystallisirbare Doppelsalze; seine Rolle als Säure scheint jedoch weniger hervorzutreten als bei den Fluorüren des Siliciums, Titans und Zinns.

Alle Fluozirkonate, ausser denen des Kaliums und Natriums, zersetzen sich ziemlich leicht bei längerem Glühen an der Luft, wobei das Fluor als Fluorwasserstoffsäure (durch Mitwirkung der atmosphärischen Feuchtigkeit) entweicht. Die Constitution dieser Doppelsalze scheint mir ausser allem Zweifel zu setzen, dass man im Fluozirkonium 2 Aeq. Fluor annehmen muss. Denn man findet zwischen dem Fluor des basischen Fluorürs und dem des Fluozirkoniums folgende Verhältnisse:

1 : 4 oder 1 : 4

1 : 2 „ 2 : 4

3 : 4 „ 3 : 4

1 : 1 „ 4 : 4

Nach dieser regelmässigen Reihe kann man nicht wohl 3 Aeq. Fluor im Fluozirkonium annehmen.

Von diesen 4 Typen ist der zweite der gewöhnlichste; ein Salz der Art ist das beständigste und fast das einzige, welches in Wasser wieder gelöst und umkrystallisirt werden kann; dieser Typus ist demnach der eines normalen Fluozirkonats MF, ZrF_2 .

Das Natriumfluozirkonat, vollkommen krystallisirend, ist das einzige, welches nicht in eine dieser einfachen Typen passt; man findet darin das Verhältniss 5 : 8, welches zu der Formel führt:

Aber auch diese ungewöhnliche Zusammensetzung schliesst die alte Formel der Zirkonerde aus, denn sie würde die noch viel zusammengesetztere Formel $15\text{NaF} + 8\text{Zr}_2\text{F}_3$ erfordern.

Nach der Constitution dieser Salze könnte man hoffen zahlreiche Beispiele von Isomorphismus zwischen diesen und der so gut charakterisirten Gruppe der Fluosilicate, Fluotitanate und Fluostannate zu finden; dieser Isomorphismus ist jedoch nicht gewöhnlich. Ich habe ihn nur beim Zink- und Nickelfluozirkonat beobachtet. Diese zwei Salze enthalten 6 Aeq. Krystallisationswasser, bilden sechsseitige Prismen mit rhomboëdrischen Endflächen, und sind unmöglich zu unterscheiden von den Krystallen der Fluosilicate, Fluotitanate und Fluostannate derselben Metalle. Ich glaube aber, dass ein so absoluter Isomorphismus nicht als zufällig betrachtet werden kann, und dass diese Uebereinstimmung, verbunden mit den aus der Constitution der Fluozirkonate gezogenen Schlüssen, nicht gestattet, die Zirkonerde von der Kieselsäure, Titansäure und Zinnsäure zu trennen.

Ich habe die folgenden (in isomorphe Gruppen getheilten) Fluozirkonate chemisch und krystallographisch bestimmen können und werde erst später sie näher beschreiben.

KF, ZrF_2	} gerade rhombi- sche Prismen.	$\text{ZnF, ZrF}_2 + 6\text{HO}$	} Rhom- boëder.
$\text{NH}_4\text{F, ZrF}_2$		$\text{NiF, ZrF}_2 + 6\text{HO}$	
3KF, 2ZrF_2	} reguläre Octaëder.	$\text{KF, NiF, 2ZrF}_2 + 8\text{HO}$	} schiefes rhombisches Prisma.
$3\text{NH}_4\text{F, 2ZrF}_2$			
$\text{KF, 2ZrF}_2 + 2\text{HO}$	} schiefes rhombisches Prisma.	$2\text{MnF, ZrF}_2 + 6\text{HO}$	} Id.
		$2\text{CdF, ZrF}_2 + 6\text{HO}$	
5NaF, 4ZrF_2	Id.	$2\text{ZnF, ZrF}_2 + 12\text{HO}$	} Id.
$\text{MgF, ZrF}_2 + 5\text{HO}$	} Id.	$2\text{NiF, ZrF}_2 + 12\text{HO}$	
$\text{MnF, ZrF}_2 + 5\text{HO}$		$2\text{CuF, 2ZrF}_2 + 12\text{HO}$	
		$3\text{CuF, 2ZrF}_2 + 16\text{HO}$	

XLVII.

Ueber Stickstoffselen.

Wenn Selenchlorür, SeCl_2 , in einem mit Eis und Kochsalz gekühlten Gefäss mit verdünntem Ammoniakgas behandelt wird, so tritt nach Dr. Espenschied (Ann. der Chem. u. Pharm. CXIII, 101) eine ruhige Zersetzung ein. Es ist aber nöthig, dass die Abkühlung stark und das Ammoniak trocken und gehörig durch Luft oder Wasserstoffgas verdünnt sei, sonst entstehen sehr heftige Explosionen. Das Selenchlorür wird anfangs grün, zuletzt braun, aber nie vollständig zersetzt, und die Masse zu zerreiben und wiederholt mit Ammoniak zu behandeln ist wegen der alsdann eintretenden Explosionen nicht thunlich.

Die erhaltene Masse, in Wasser gegossen, setzt sich als ziegelrothes Pulver zu Boden, während im Wasser selenige Säure sich löst. Getrocknet über Schwefelsäure explodirt die rothe Masse durch Schlag, Reiben oder Erhitzen mit heftigem Knall und rothem Rauch. Bei $40-50^\circ$ sintert sie zusammen und wird schwarz. Sie ist ein Gemenge, denn durch Schwefelkohlenstoff oder besser Cyankalium lässt sich Selen ausziehen und dann bleibt Stickstoffselen als orangegelbes Pulver zurück. Dieses ändert bei 150° seine Farbe nicht und ist so explosiv, dass der leiseste Druck es zum Detoniren bringt, aber Wärme