Zirkonhypophosphit ein lichtempfindliches Zirkonsalz.

Von

O. HAUSER und H. HERZFELD.

Bei Gelegenheit der Nachprüfung der Reaktionen des Zirkons beschäftigten uns auch eingehend die Verbindungen des Zirkon-oxyds mit den verschiedenen Oxyden des Phosphors.

Über die Salze des Zirkons mit Phosphorsäure und ihren verschiedenen Hydratationsstufen werden wir in einer besonderen Arbeit berichten.

Das Subphosphat der Zirkonerde wird leicht erhalten indem man eine mäßig angewärmte Lösung von Zirkonnitrat in verdünnter Salzsäure mit überschüssigem Natriumphosphat fällt. Es bildet einen fein kristallinischen Niederschlag und ist in verdünnten Mineralsäuren so gut wie unlöslich. Diese letztere Eigenschaft teilt es mit dem in letzter Zeit durch die Untersuchungen von ROSENHEIM¹ und von WIRTH² näher bekannt gewordenen Thorium subphosphat. Bei der Abscheidung des Thoriums nach der Subphosphatmethode ist also die Gegenwart von Zirkon schädlich.

Die Analyse des lufttrockenen Präparats ergab die Formel $\text{Zr}(\text{PO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$.

	Ber.:	Gef.:
ZrO_2	46.07	46.48
PO_2	47.18	47.21

Zur Analyse wurde mit Soda und etwas Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser ausgezogen. Das Filtrat wurde beiseite gestellt; das Filter mit dem unlöslichen Niederschlag verglüht und erneut mit Soda geschmolzen, hernach die Schmelze mit reinem Wasser extrahiert und filtriert. Dann wurden die Filtrate vereinigt, mit Salpetersäure angesäuert und die Phosphorsäure mit Ammonmolybdat als Ammoniumphosphor-Molybdat gefällt und gewogen. Der Schmelzrückstand löste sich auf dem Filter leicht und

¹ Chem. Ztg. 1912, 82.

² Zeitschr. angew. Chemie 1912, 1676. — Chem. Ztg. 1913, 733.

vollständig in warmer verdünnter Salzsäure, ein sicheres Zeichen,¹ daß die Trennung von der Phosphorsäure vollständig war.

Wie das Thoriumsubphosphat bei der Monazitanalyse zur raschen Trennung des Thoriums von den dreiwertigen Erden benutzt wird, so wäre eventuell auch das Zirkoniumsubphosphat zu gedachtem Zweck brauchbar. Indessen besteht zurzeit kein Bedürfnis nach einer solchen Methode.²

Interessantere Eigenschaften als das Subphosphat des Zirkonimus weist sein Salz mit unterphosphoriger Säure auf.

Versetzt man eine Lösung von reinem Zirkonnitrat in Wasser mit unterphosphoriger Säure, so bildet sich zunächst ein amorpher Niederschlag, der sich in einem Überschuß des Fällungsmittels langsam wieder löst. Sollte die Wiederauflösung nicht vollständig sein, so ist das einer Verunreinigung der unterphosphorigen Säure mit phosphoriger Säure zuzuschreiben und man filtriert, nach reichlichem Zusatz der unterphosphorigen Säure, ab.

In diesen Lösungen ist das Zirkon in Form eines komplexen Anions enthalten, denn bei der Elektrolyse geht das Zirkon mit der unterphosphorigen Säure an den positiven Pol. Die dazu gehörige Säure ist in freiem Zustand nicht darstellbar; bei dem Versuch, sie aus den Lösungen abzuscheiden, erhielten wir immer das Zirkonhypophosphit selbst in ausgezeichneten Kristallisationen.

Am besten gelingt seine Darstellung durch Ausfällung mit Alkohol. Auf Zusatz von viel Alkohol setzen die nach obiger Angabe erhaltenen Lösungen bei längerem Stehen reichliche Mengen farbloser Kristalle ab, die durch ein hohes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet sind. Sie zeigen im polarisierten Licht Doppelbrechung mit nahezu orientierter Auslöschung (gemessen 85—87°) und sind häufig zu schiefen Kreuzen verwachsen; der Kreuzungswinkel beträgt 60—65°.

Die Analyse der über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab die Formel $\text{Zr}(\text{OPH}_2\text{O})_4$.

	Ber.:	Gef.:
ZrO_2	35.04	34.77
$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_3$	31.90	32.31

Die Analyse geschah wie bei dem Zirkoniumsubphosphat.

Im frischen lufttrockenen Zustand enthält die Substanz ein Molekül Kristallwasser, welches leicht abgegeben wird.

¹ BILTZ und MECKLENBURG, *Zeitschr. angew. Chem.* 1912, 25. 2/10.

² l. c.

Das Zirkoniumhypophosphit zeigt eine eigentümliche Lichtempfindlichkeit. Bei direkter Sonnenbelichtung färbt es sich rasch tiefviolett an; in diffusem Tageslicht erfordert der Vorgang mehrere Wochen. Die Ursache der Erscheinung konnte bisher nicht sicher festgestellt werden. Unter dem Miskroskop zeigen die gefärbten Kristalle keine auffälligen Zersetzungserscheinungen.

Wir hoffen indes die auffällige Erscheinung noch klarstellen zu können.

Berlin, Technologisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1913.