

Studien über das elementare Zirkonium II;

von *E. Wedekind.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingelaufen am 1. November 1912).

In der ersten Mitteilung¹⁾ über das elementare Zirkonium habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. S. Judd Lewis über die analytische Untersuchung, sowie über die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Zirkoniums berichtet. Es handelte sich dabei z. T. um käufliche Präparate; nur die mit D, E, F und G bezeichneten Proben waren von uns selbst dargestellt bzw. umgeschmolzen. Die Darstellungsmethode des Präparates G, die sich als besonders zweckmäßig erwiesen hat und inzwischen mit Erfolg zur Gewinnung von anderen schwer schmelzbaren Metallen benützt worden ist, war noch nicht mitgeteilt worden, ebenso standen noch Berichte über zahlreiche andere Beobachtungen, insbesondere über das sogenannte amorphe Zirkonium aus. Das vorliegende experimentelle Material habe ich demgemäß in folgende Abschnitte gegliedert:

1. Darstellung des Zirkoniummetalles nach dem Calciumverfahren.
2. Schmelzpunkt des Zirkoniums.
3. Verhalten des Zirkoniums gegen Wasserstoff.
4. Verhalten des Zirkoniums gegen Stickstoff.
5. Das amorphe Zirkonium.
6. Reduktion des Zirkonoxydes mit Magnesium im Wasserstoffstrom.

1. Darstellung des Zirkoniummetalles nach dem Calciumverfahren.

(In Verbindung mit Dr. *Hans Kužel*-Baden bei Wien.)

Die Reduktion des Zirkonoxydes mit Metallen hat bisher bekanntlich sehr wenig befriedigende Resultate

¹⁾ Vgl. diese Annalen 371, 366 (1910).

gegeben. Mit *Magnesium* erfolgt zwar nach Phipson¹⁾ und nach Clemens Winkler²⁾ heftige Umsetzung, aber Winkler fand später selbst³⁾, daß die Reduktion immer unvollkommen bleibt und daß das Produkt als ein Gemenge von Zirkoniumwasserstoff mit unverändertem Oxyd anzusprechen ist. Etwas besser steht es anscheinend mit der Wirkung des Magnesiums auf das Zirkonkaliumfluorid K_2ZrF_6 , denn ich konnte bei den Temperaturen des elektrischen Lichtbogenofens ein 94 prozentiges Metall gewinnen⁴⁾; dieses wurde aber nicht weiter untersucht, weil die weiter unten zu beschreibende Methode sich als wesentlich zweckmäßiger erwiesen hat. An sich sollte ferner das *Aluminium*, dessen ausgezeichnete Reduktionswirkungen bekannt sind, zur Darstellung des Metalles aus dem Oxyde geeignet sein. Indessen versagt hier das Goldschmidtsche Verfahren, wie auch bei anderen sehr hochschmelzenden Metallen; zahlreiche Versuche haben mir gezeigt, daß auch bei größeren Mengen die entwickelte Wärme nicht ausreicht, um das Metall zum Sintern bzw. zum Schmelzen zu bringen: das fein verteilte Reduktionsprodukt läßt sich von dem Aluminiumoxyd nicht trennen, ganz abgesehen davon, daß es teilweise sich wieder an der Luft oxydiert hat.⁵⁾ Das Reaktionsprodukt ist zudem aluminiumhaltig, was bei der Verwandtschaft des Zirkoniums zum Aluminium nicht weiter überraschend ist.⁶⁾

¹⁾ Compt. rend. 61, 745 (1865).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2664 (1890).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 24, 888 (1890).

⁴⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 331 (1904).

⁵⁾ Etwas besser sind die Resultate, wenn man nach der Kühnischen Modifikation des Goldschmidt-Verfahrens arbeitet. Vgl. auch L. Weiss, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 65, 225 (1909); L. Weiss gelang es auch durch Reduktion von Zirkonoxyd-Eisenoxydgemischen Ferrozirkonium darzustellen.

⁶⁾ Bei der Einwirkung von Aluminium auf Zirkonkaliumfluorid entstehen bekanntlich Aluminiumzirkonide $ZrAl_2$ bzw. $ZrAl_3$, das sogenannte kristallisierte Zirkonium des Handels; vgl. Wedekind, Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 331 (1904).

Nach diesen Mißerfolgen mit Magnesium und Aluminium lag es nahe die Darstellung des Zirkoniums aus dem jetzt so wohlfeil gewordenen Oxyd mittels Calciummetall¹⁾ zu versuchen. Calcium ist ja schon hin und wieder als Reduktionsmittel verwendet worden. Moissan²⁾ erwähnt z. B. die heftige Reaktion zwischen Kieselsäure und Calcium, welche zum Calciumsilicid führen soll; er hat auch schon Versuche mit Uranoxyd und Vanadinsäure angestellt. Ferner hat Beckmann³⁾ einige Metalloxyde, wie Bleioxyd und Kupferoxyd mit Calcium zu Metall reduziert. Ob aber dieses Metall auch zur Darstellung von Zirkonium, Titan, Thorium usw. aus ihren schwer reduzierbaren Oxyden geeignet ist, bzw. welche besonderen Versuchsbedingungen Erfolg versprechen, darüber war uns, als wir vor mehreren Jahren mit unseren eigenen Versuchen begannen, nichts bekannt.⁴⁾ Zwei Umstände mögen hier erwähnt werden, welche ein Reduktionsverfahren mit Calcium auch bei den genannten Oxyden aussichtsvoll erscheinen ließen, der hohe Siedepunkt des Metalles, der einen wesentlichen Verlust am Reduktionsmittel bei den zu erwartenden hohen Temperaturen ausschließt⁵⁾, und dann die Tatsache, daß Calcium bei höherer

¹⁾ Die unmittelbare Anregung, mit Calcium zu experimentieren, stammt von Hrn. Dr. Hans Kužel, welcher bereits einige Versuche in dieser Richtung mit anderen Oxyden gemacht hatte. Hr. Dr. Kužel hat auch die weiteren Untersuchungen, über welche zum Teil später zu berichten ist, in jeder Beziehung — besonders durch Gewährung reicher Hilfsmittel — gefördert.

²⁾ Compt. rend. 127, 588 (1899).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 904 (1905).

⁴⁾ Erst nach Beendigung unserer Untersuchung erfuhren wir — gelegentlich eines Patentstreites — von ähnlichen Versuchen, die in der Dissertation von Alfred Burger (Basel 1907) beschrieben, aber sonst nicht publiziert sind; in welcher Weise sich das Burger'sche Verfahren von dem unsrigen unterscheidet, soll weiter unten kurz auseinandergesetzt werden.

⁵⁾ Calcium siedet im Vakuum zwischen 900—1000°; es kann also auch in geschlossenen Apparaten, soweit nicht Verunreinigungen mit Calciumhydrid in Frage kommen, kein hoher Druck entstehen.

Temperatur (oberhalb 800°) unedler wird, d. h. zu Sauerstoff, Chlor usw. größere Verwandtschaft zeigt, als bei niederen Temperaturen¹⁾; es war also zu erwarten, daß beim Arbeiten mit größeren Quantitäten durch die auftretende Reaktionswärme²⁾ diese Temperatur erreicht, und damit eine zunehmende Reduktionswirkung erreicht wird. Günstig ist auch der Umstand, daß das bei der Reduktion entstehende Calciumoxyd infolge seiner Löslichkeit in Säuren leicht zu entfernen, ein Schmelzen des entstehenden Metalles also nicht erforderlich ist. Andererseits mußte verhindert werden, daß das in feiner Verteilung zu erwartende Metall an der Luft wieder oxydiert wird; das wird am sichersten durch Arbeiten im *Vakuum* erreicht. Schließlich ist für ein Gelingen Voraussetzung, daß das Zirkonium sich mit dem überschüssigen Calcium *nicht* zu einer Legierung vereinigt, aus welcher es nicht unverändert zurückgewonnen werden kann. Das ist nicht der Fall; gerade die Elemente, auf die es ankommt, Zirkonium, Titan, Thorium usw., haben keine Verwandtschaft zum Calcium.

Der Verlauf des Reduktionsprozesses wird natürlich durch eine möglichst innige Mischung der Ausgangsmaterialien günstig beeinflusst. Diese läßt sich aber nur unvollkommen erreichen, da das Calciummetall nicht in Form von Pulver zu beschaffen ist; man muß sich daher mit den feinsten Spänen begnügen, die man durch Sieben größerer Mengen des käuflichen Metalles³⁾ erhält. Das Mischen wird zunächst in einer Reibschale und darauf in einer Porzellanmühle vorgenommen; hierbei verkleinert sich auch das Korn des Calciummetalles etwas (was in

¹⁾ Vgl. R. Abegg, Handbuch d. anorgan. Chem. II, 90, und Stockem, Metallurgie I, 24 (1904).

²⁾ Die Bildungswärme des Calciumoxydes beträgt +131 Calorien.

³⁾ Das von den elektrochemischen Werken in Bitterfeld gelieferte Metall hat ein sehr verschiedenes Aussehen und leider auch einen wechselnden Reinheitsgrad. Eine Zeitlang waren relativ feine Späne zu haben, deren Herstellung indessen technische Schwierig-

Abwesenheit von Zirkonoxyd nicht der Fall ist). Die Mühle darf man nicht zu lange rotieren lassen (höchstens einige Stunden), da gelegentlich Entzündungen und spontane Reaktion beim Öffnen des Deckels vorgekommen sind, die bei größeren Mengen gefährlich werden können. Es wird stets mit einem Überschuß an Calcium gearbeitet; zahlreiche Versuche haben aber gezeigt, daß es keinen Zweck hat, wesentlich mehr als die doppelte theoretische Menge Metall anzuwenden.

Das eigentliche Darstellungsverfahren gestaltet sich schließlich folgendermaßen:

Das Gemenge von 50 g reinem Zirkonoxyd und 64 g Calcium wird in ein sorgfältig getrocknetes, einseitig geschlossenes, eisernes Rohr¹⁾ von 36,5 cm Länge, 6,5 cm lichtem Durchmesser und 5 mm Wandstärke eingebracht, worauf ein eiserner — mit Öse versehener — Schutzdeckel, der zur Schonung der Bleidichtung dient, locker eingesetzt wird, und zwar etwa 10—15 cm unterhalb des

keiten zu bieten scheint; diese sind unreiner als die groben Späne. Der Gehalt an Silicium, der besonders störend ist, ist aber allmählich heruntergegangen, ebenso der Eisengehalt.

Während im Jahre 1910 bezogenes Calcium 0,92—2,36 Proz. unlöslichen Rückstand und 0,72—2,15 Proz. Eisen enthielt, führten Analysen von Proben, die im Januar (I) bzw. Juni (II) dieses Jahres bezogen waren, zu folgenden Resultaten:

| I | | II | |
|-------------------------|------------|-------------------|-------------|
| Ca (frei) | 91,8 Proz. | Ca (Gesamt) 95,5 | 94,92 Proz. |
| Ca (an Cl gebunden) 0,6 | „ | Fe 0,26 | 0,26 „ |
| Fe 0,3 | „ | Cl 1,34 | 1,37 „ |
| Cl 1,1 | „ | Si 0,67 | 0,64 „ |
| Si 0,6 | „ | Zusammen 97,77 | 97,19 Proz. |
| Zusammen 94,4 Proz. | | | |

Der verbleibende Rest von I besteht aus Calciumoxyd, derjenige von II aus Sauerstoff.

¹⁾ Dieses Rohr, welches die Form eines großen Reagensglases hat, läßt sich dadurch billig beschaffen, daß man ein Siederohr für Dampfkessel in passender Länge auf der Drehbank abschneiden, an der Schnittfläche polieren und an der Außenwand mit einem Gewinde versehen läßt. Diese Rohre sind sehr widerstandsfähig und leicht zu reinigen.

an der Außenwand des Rohres befindlichen Gewindes. Hierauf wird der aus Rotguß hergestellte und ebenfalls mit einem starken Gewinde versehene Deckel aufgeschraubt und auf dem Schraubstock so fest wie möglich angezogen; als Dichtung hat sich Blei bewährt, das als starker Ring in den Deckel eingegossen war, der mit einem gut schließenden Metallhahn versehen ist. Man evakuiert zunächst mit der Wasserstrahlluftpumpe. Um die dem Pulver anhängende Luft schneller und sicherer herauszuschaffen, wird nach Erreichung des niedrigsten Druckes das untere Rohrende in Wasser von 80—90° erwärmt, wobei zunächst der Druck wieder steigt. Wenn das Manometer wieder den früheren Druck anzeigt, wird die Verbindung mit der Hochvakuumpumpe hergestellt: mit einer guten Dichtung gelingt es auf 0,5—0,1 mm zu evakuieren. Hierauf wird der Metallhahn sofort geschlossen, die Verbindung mit der Vakuumpumpe gelöst, und das Rohr ohne Verzug an einem bereitstehenden Stativ in senkrechter Stellung befestigt und am Boden mit der Gebläseflamme bis zum Eintritt der Reaktion erhitzt. Letztere gibt sich in der Regel dadurch leicht zu erkennen¹⁾, daß auch diejenigen Teile des Apparates in mehr oder weniger starkes Glühen geraten, welche von der Flamme nicht getroffen werden. Im Augenblicke des Erglühens wird die Flamme abgestellt und sofort mit der Gebläseluft gekühlt. Sobald kein Glühen mehr zu erkennen ist, wird das noch warme Rohr — bis etwa 10 cm unter dem Deckelrand — in kaltes Wasser getaucht. Nach dem *völligen* Erkalten, d. h. nach mindestens $\frac{3}{4}$ Stunde, wird das Rohr geöffnet, dessen Innenwände durchweg bis zum Schutzdeckel mit einem weißen Überzug von Kalk bedeckt sind. Der Inhalt läßt sich in der Regel durch Klopfen als zusammengebackene poröse Masse leicht herauschaffen; an den

¹⁾ Je feiner das Korn der Mischung ist, um so lebhafter ist die Reaktion; diese macht sich — namentlich bei größeren Portionen — auch durch ein deutliches Zittern des Rohres bemerkbar.

Wandungen haftende Anteile werden verworfen bzw. nur für qualitative Reaktionen aufgehoben. Der erhaltene Klumpen wird möglichst schnell zerkleinert und zunächst zur Entfernung des überschüssigen Calciums mit ausgekochtem kaltem Wasser behandelt. Es empfiehlt sich, hierbei möglichst unter Abschluß von Luft zu arbeiten, was dadurch leicht erreicht werden kann, daß man das Gefäß in einen mit Tubus und aufgeschliffenem Deckel versehenen Zylinder bringt: durch den Tubus wird Wasserstoff eingeleitet, während mit einem durch eine Öffnung des Deckels eingeführten Rührer die Masse in Bewegung gehalten wird. Wenn die Reaktion nachgelassen hat, wird Essigsäure und schließlich stark verdünnte Salzsäure bis zur bleibenden sauren Reaktion zugefügt. Der Rückstand wird möglichst schnell fein zerrieben und nochmals unter Luftabschluß mit verdünnter ausgekochter Salzsäure digeriert. Darauf wird das Ganze — ebenfalls unter Luftabschluß — filtriert und mit luftfreiem Wasser bis zum Verschwinden der Calciumreaktion gewaschen. Hierzu diente ein auf einer Absaugflasche montierter Vorstoß, welcher mit einer Filterscheibe und mit einem durchbohrten Stopfen versehen war: die eine Öffnung diente der Wasserstoffzufuhr, die andere war für den Tropftrichter bestimmt, welchem das luftfreie Wasser direkt aus einem unter Wasserstoffdruck stehenden Reservoir zugeführt wurde. Nach beendetem Auswaschen¹⁾ wurde das Wasser durch Aceton verdrängt, worauf das Pulver zunächst im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur und dann im Hochvakuum bei 250—300° getrocknet wurde.²⁾ Der für die Analyse bestimmte Anteil wurde dann noch bei höherer Temperatur (800—1000°) in völlig evakuierten Porzellanröhren entgast.

¹⁾ Dasselbe wurde als beendet betrachtet, wenn in etwa 200 ccm Waschflüssigkeit nach dem Verdampfen spektroskopisch kein Calcium mehr nachweisbar war.

²⁾ Hierbei bedient man sich zweckmäßig der Reagensgläser aus schwer schmelzbarem Glas, die in einem Metallbad erhitzt werden.

Diese Operation wurde in dem kleinen Kryptolofen von Friederich vorgenommen: ein Reagensglas aus Berliner Porzellan¹⁾ (15 cm Länge, 1,9 cm Durchmesser) wurde mit etwa 5 g Metallpulver beschickt, mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen, durch dessen eine Öffnung das Schutzrohr für das Thermoelement ging, während die andere Öffnung für das Zuleitungsrohr bestimmt war, an welches ein mit zwei Glashähnen versehenes T-Rohr angeschmolzen war. Der eine Hahn war mit der Wasserstrahlpumpe, der andere mit der Hochvakuumpumpe verbunden. Der obere Teil des Porzellanrohres war zum Schutz des Gummistopfens in einer Länge von etwa 6 cm von einem Kühler aus Eisenblech²⁾ umgeben; der untere Teil des Rohres befand sich direkt in der Kryptolmasse des Ofens. Es wurde zunächst mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert, dann angeheizt und schließlich Hochvakuum hergestellt. Sobald die Quecksilberpumpe die entwickelten Gase nicht mehr fortschaffen konnte, wurde der Strom abgestellt, auf etwa 200° abkühlen gelassen, mit der Wasserstrahlpumpe von neuem evakuiert und schließlich nach abermaligem Einschalten des Stromes wieder Hochvakuum hergestellt. Die Temperatur wurde langsam auf 900 bis 1000° gesteigert und dann etwa 10 Minuten auf 1000 bis 1050 belassen. Abgekühlt wurde unter ständigem Evakuieren; bei 250° konnte das Porzellanrohr aus der Kryptolmasse herausgezogen und durch Herunterziehen des Metallkühlers schnell auf Zimmertemperatur gebracht werden.

Der Inhalt der Porzellanröhren bot nun bei vielen Versuchen insofern eine Überraschung, als das Metall zu

¹⁾ Diese Rohre erwiesen sich im allgemeinen als sehr widerstandsfähig; trotzdem war ein gelegentlicher Bruch durch ungleichmäßiges Glühen der Kryptolmasse unvermeidlich.

²⁾ Hierdurch konnte ein vollkommener Schutz gegen die starke Wärmestrahlung erreicht werden, zumal eine ausgelochte dicke Astbestplatte — auf der Oberfläche des Ofens befindlich — den unteren Teil des Kühlers vor direkter Bestrahlung schützte.

vollständig zusammenhängenden Klumpen zusammen-
gesintert war; einige Stücke sahen wie Reguli aus, die
nur von einigen Poren durchsetzt waren. Durch Abfeilen
des unansehnlichen Überzugs und Anschleifen einer Fläche
auf der Korundscheibe wurde ein schöner Metallspiegel
erhalten, der auch beim Liegen an der Luft sich nicht
veränderte. Da das Zirkonium erst bei Temperaturen
schmilzt¹⁾, die wesentlich höher sind, wie die bei den
Entgasungsversuchen angewandten, so muß hier ein
durch den physikalischen Zustand des feinen Metall-
pulvers begünstigter Sinterungsprozeß eingetreten sein.
Ich habe mich davon überzeugt, daß ein aus den
Klumpen durch Zertrümmerung gewonnenes Pulver unter
den gleichen Bedingungen *nicht* mehr zum Schmelzen
zu bringen ist.

Analysen des auf diesem Wege gewonnenen pulver-
förmigen und gesinterten Zirkoniums (Präparate F und G²⁾)
sind bereits früher mitgeteilt worden. Es sei daher nur
daran erinnert, daß dieselben nur Spuren von Calcium
(neben etwas Silicium und Stickstoff), sowie geringe
Mengen von Eisen (etwa 0,4 Proz.) enthielten. Inzwischen
sind noch verschiedene Analysen von Präparaten aus
neuen Versuchsreihen ausgeführt worden. Ich führe nur
die folgenden an.

Pulverförmiges Zirkonium.

0,2450 g gaben 0,3285 ZrO₂ (durch direkte Oxydation)³⁾, ent-
sprechend 99,09 Proz. Gesamtzirkonium.

Geschmolzenes Zirkonium.⁴⁾

0,4266 g gaben 0,5640 ZrO₂ (+ Fe₂O₃)⁵⁾ und 0,0103 ZrO₂ (Rück-
stand im Schiffchen).

¹⁾ Vgl. Abschn. 2.

²⁾ Vgl. diese Annalen **371**, **374** (1910).

³⁾ In diesen Proben wurden Calcium, Eisen und Silicium nicht
bestimmt.

⁴⁾ Nach dem Chlorverfahren von Wedekind und Lewis
bestimmt.

⁵⁾ Aus ZrCl₄ (+ FeCl₃).

Daraus berechnet sich

| | | |
|--------------------------|-------|-------|
| Zirkonium frei (+ Eisen) | 97,7 | Proz. |
| „ oxydiert | 1,78 | „ |
| Sauerstoff | 0,63 | „ |
| also Gesamtzirkonium | 99,48 | „ |

Die Dichte des pulverförmigen Metalls ergab sich zu 5,98 bei 18°, diejenige der geschmolzenen Stücke zu 6,204 bei 17,5° bzw. 6,280 bei 11°.

Durch einen besonderen Versuch wurde festgestellt, daß ein Gehalt an Oxyd fast gar keinen Einfluß auf die Dichte hat: ein Gemisch von 40 Proz. Metall und 60 Proz. Oxyd, das gepreßt und im Vakuum erhitzt war, hatte bei 21° die Dichte 5,97.

Die Ausbeute an pulverförmigem Material beträgt durchschnittlich 36 g aus 50 g Oxyd, das sind 97,5 Proz. der Theorie.

Zweite Reduktion mit Calcium.

Da das so gewonnene Zirkonium immer noch etwas Oxyd enthält, versuchte ich den Rest an Sauerstoff durch eine abermalige Einwirkung von Calciummetall zu entfernen. An eine spontane Reaktion, wie bei der ersten Reduktion, war natürlich nicht mehr zu denken; die Mischung mußte also von außen mindestens bis auf die Schmelztemperatur des Calciums erhitzt werden. Der Versuch gelang zuweilen in dem oben beschriebenen evakuierbaren Porzellanrohr durch Erhitzen im Kryptolofen; jedoch ereignet sich leicht ein Bruch, der mit großen Unzuträglichkeiten für die Apparatur verknüpft ist. Zudem greift das schmelzende Calcium das Porzellan an. Ich benutzte daher für die weiteren Versuche ein dickwandiges, nahtloses *Nickelrohr* in Reagensglasform, das aus einem Nickelblock gedreht (22 cm Länge, 3 cm lichte Weite, 0,5 cm Wandstärke) und mit einem Deckel aus Messing, der einen Metallhahn trug, verschließbar war. Die Dichtung zwischen Nickel und Messing war so ausgezeichnet, daß in dem Rohr leicht Hochvakuum hergestellt werden konnte. Das Schutzrohr für das

Thermoelement wurde außen mit starkem Eisendraht befestigt und der Deckel — zwecks Kühlung — mit engem Bleirohr umwickelt. Der Apparat wurde dann mit einer innigen Mischung von 15 g pulverförmigem Zirkonium und 1,5 g Calcium beschickt und in einem drehbaren Heraeusofen in schräger Lage derartig befestigt, daß das Rohr in einer Länge von etwa 9—10 cm aus dem Ofen hervorragte; sorgfältige Isolierung mit Asbestschnur und -pappe ist natürlich erforderlich.

Der Metallhahn des Deckels konnte nach Bedarf mit der Wasserstrahlpumpe oder mit der Hochvakuumpumpe verbunden werden: es wurde auch im übrigen weiter in ähnlicher Weise verfahren, wie bei dem oben geschilderten Versuch mit dem Porzellanrohr. Zwischen 250 und 300° tritt die erste Gasentwicklung¹⁾ ein, eine zweite gegen 800°; sobald wieder der frühere Druck erreicht ist, wird die Temperatur bis auf 950° gebracht, worauf man den Strom abstellt und unter ständigem Evakuieren erkalten läßt. Die weitere Verarbeitung des Rohrinhaltes geschieht unter den oben — bei der ersten Reduktion — geschilderten Vorsichtsmaßregeln; nur wurden Calcium und Kalk mit Chlorammoniumlösung entfernt und dann erst mit luftfreier Essigsäure behandelt. Das getrocknete und entgaste Produkt zeigt schönen Metallglanz; die Ausbeute beträgt 14 g.

0,1849 g gaben 0,2422 ZrO₂ (aus ZrCl₄) und 0,0053 ZrO₂ (Rückstand im Schiffchen), gef. 96,8 Proz. freies Zirkonium oder 97,2 Proz. Gesamtzirkonium.

Die erhoffte Verbesserung durch nochmalige Reduktion ist also nicht eingetreten: der Sauerstoffgehalt beträgt 2,4 Proz. gegen 1,8 Proz. bei dem durch einmalige Reduktion gewonnenen Material. Wahrscheinlich ist der Oxydgehalt weniger auf mangelhafte Reduktionswirkung, als auf eine Reoxydation zurückzuführen, die bei der

¹⁾ Diese Gasentwicklung rührt, wie besondere Versuche gezeigt haben, der Hauptsache nach vom Calcium her; das Gas wird also im wesentlichen aus Wasserstoff bestehen.

Reinigung trotz aller Vorsichtsmaßregeln nicht ganz vermeidlich zu sein scheint. Das Material macht aber unter dem Mikroskop einen durchaus einheitlichen Eindruck; es verbrennt in der Bunsenflamme mit prachtvollem Glanz und zeigt alle Eigenschaften, die von den früheren Präparaten her bekannt sind.

Schmelzen des Zirkoniums im Vakuum-Lichtbogenofen.

Da es wünschenswert war, die Dichtebestimmung mit total geschmolzenem Zirkonium zu wiederholen, um einen Vergleich zu haben mit den Zahlen, die früher an eigenen und fremden Präparaten gewonnen waren, sowie mit der von L. Weiss und E. Neumann¹⁾ angegebenen Dichte, so wurde versucht, das nach dem Calciumverfahren gewonnene Metall in dem Weiss-Neumannschen²⁾ Vakuumofen zu schmelzen. Die Vorbereitungen für diese Operation — Pressen des Pulvers zu Stiften in einer horizontal gelagerten Preßform³⁾ mittels einer hydraulischen Presse und Fritten⁴⁾ der Stäbe im Vakuum — wurden im wesentlichen nach den Angaben der genannten Autoren ausgeführt. An dem Ofen selbst, der mit *horizontaler* Elektrodeneinrichtung ausgerüstet war, wurde eine kleine Änderung angebracht, die sich in der Folge auch bei Schmelzversuchen mit anderen Metallen bewährt hatte. An Stelle der Glühlampe, die den Ofenraum von innen erleuchten soll, wurde nämlich eine Platin- bzw. Nickelspirale angebracht; diese wird durch

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 65, 266 (1909).

²⁾ a. a. O. S. 262.

³⁾ Für freundliche leihweise Überlassung dieser aus zähestem Stahl angefertigten Preßform bin ich Hrn. Dr. L. Weiss in Barmen zu vielem Dank verpflichtet.

⁴⁾ Das Fritten bewirkte ich in einseitig geschlossenen Röhren aus Berliner Porzellan, in welchen die Stäbe auf einer eisernen Rinne ruhten. Nachdem Hochvakuum hergestellt war, wurde die Röhre im horizontalen Heraeusofen langsam bis auf 900—1000° erhitzt; diese Temperatur wurde etwa eine Stunde eingehalten. Die Stäbe wurden dabei sehr hart und widerstandsfähig.

eine besondere Stromleitung zum Glühen gebracht, sobald das Wasserstoffvakuum (etwa 20 mm Druck) erreicht ist. Der noch vorhandene bzw. während des Versuches eindringende Luftsauerstoff verbrennt und der gebildete Wasserdampf wird zum größten Teil unschädlich gemacht durch große Quantitäten Phosphorpentoxyd, das auf dem Boden des Ofenraumes in flachen Schalen ausgebreitet ist; reiner Wasserstoff strömt beständig durch eine Capillare nach. Die beiden in die eisernen Elektrodenköpfe eingesetzten Stäbe werden vor Beginn des Versuches in Berührung miteinander gebracht; da sich im Stromkreis ein Thielescher Widerstand¹⁾ befindet, so kann man den Lichtbogen langsam — ohne jeden Ruck — durch vorsichtiges Entfernen der Elektroden erzeugen und zugleich die Stromstärke stetig steigern, bis das Metall in seinem eigenen Lichtbogen schmilzt. Am Boden des Ofens befindet sich ein großer Zirkon- oder Quarztiegel, der die abschmelzenden Tropfen aufnimmt und nach Bedarf durch eine in einer Stopfbüchse bewegliche Stange von außen gehoben oder gesenkt werden kann.

Es wurden mit dem zweimal reduzierten Material zwei Schmelzversuche ausgeführt; der eine mit 30—40 Ampere, der andere mit 80—90 Ampere. Bei dem ersten Versuch schmolz der positive Elektrodenstab allmählich zu dünnen Stalaktiten zusammen, ohne daß es zu einem Abschmelzen kam. Bei dem zweiten Versuch schmolz das Metall sehr schnell zu kleinen silberglänzenden Kugeln. Gleichzeitig macht sich eine lebhafte Zerstäubung bemerkbar, die mit erheblichem Materialverlust verbunden ist: die Elektroden, der obere Teil der Ofenwandungen und das Fenster des Schauholes waren nach Beendigung der Versuche mit einem feinen weißen Oxydstaub bedeckt. Die Kühlung durch die doppelwandigen Ofenwände und die Elektrodenzuführungen wirkt so ausgezeichnet, daß irgend eine Erwärmung der äußeren Teile

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 442 (1910).

nicht zu bemerken ist. Die Lichtentwicklung ist, wie Weiß und Neumann schon konstatiert haben, außerordentlich stark.

Die erhaltenen Kügelchen wurden durch Abreiben mit feinem Schmirgelpapier von der Oxydhaut befreit. Der Bruch sieht silberglänzend aus.

Durch eine Analyse (Chlormethode) wurden zunächst sämtliche vorhandenen Verunreinigungen ermittelt:

0,2212 g gaben 0,0051 ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen nach dem Waschen mit Salzsäure) und 0,0016 CaO.

0,4218 g Oxyd (aus $ZrCl_4 + FeCl_3$) verbrauchten nach der Reduktion im Wasserstoffstrom 0,5 ccm $\frac{n}{10}$ -Permanganat = 0,00084 Fe.

0,1694 g Oxyd mit 2,3 g konz. H_2SO_4 und 5 g HF abgeraucht¹⁾, gaben 0,0010 g Gewichtsverlust.

Daraus berechnen sich:

| | |
|----------------------|------------|
| Sauerstoff | 0,58 Proz. |
| Calcium | 0,50 „ |
| Eisen | 0,20 „ |
| Silicium | 0,27 „ |
| Zusammen | 1,55 Proz. |

Das geschmolzene Metall enthält also 98,5 Proz. Gesamtzirkonium.

Die Bestimmung der *Dichte* ergab **6,44** bei 16°. Dieser Wert ist nur wenig höher als der von mir früher als Durchschnittswert für verschiedene käufliche und selbst dargestellte Präparate angenommene (6,39). Weiss und Neumann²⁾ geben für ihre besten Präparate die Dichte 6,40 an. Aus dem oben angegebenen spezifischen Gewicht des kompakten Zirkoniums ergibt sich das *Atomvolum* zu 14,06, während sich aus den älteren Durchschnittswerten für die Dichten das Atomvolum zu 14,18 berechnete. An den früheren Erörterungen³⁾ über die

¹⁾ Vgl. hierzu E. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1753 (1911).

²⁾ a. a. O. 266.

³⁾ Diese Annalen **371**, 381 (1910); vgl. auch Wedekind und Lewis, Neue Atomgewichtskurven, Stuttgart 1910, S. 15.

Atomvolumkurve der vierwertigen Elemente wird dadurch natürlich nichts geändert.

Das Calciumverfahren¹⁾ liefert demnach ein Zirkoniummetall, das zwar nicht ganz so rein ist, wie das von L. Weiss und E. Neumann gewonnene, aber sich in seinen Eigenschaften von diesem nicht unterscheidet. Das Verfahren hat zudem den Vorzug der Bequemlichkeit und leicht zugänglicher und wohlfeiler Ausgangsstoffe.²⁾

Inzwischen ist eine ganze Reihe von hochschmelzenden Elementen, wie Titan, Thorium, Uran, Vanadium, Tantal usw. nach demselben Prinzip dargestellt worden, worüber später berichtet werden soll.

2. Der Schmelzpunkt des Zirkoniums.

Den Schmelzpunkt des Zirkoniums hatte W. von Bolton an einem meiner Präparate zu etwa 2350° ge-

¹⁾ Das oben (S. 151) erwähnte Verfahren von Burger unterscheidet sich von dem hier beschriebenen dadurch, daß man die Oxyde lediglich durch *Calciumdampf* reduziert. Werden dadurch auch die im käuflichen Calcium enthaltenen Verunreinigungen ausgeschaltet, so entsteht auf der anderen Seite doch der Nachteil, daß die Operationen nur mit ganz kleinen Mengen ausgeführt werden können und außerdem recht zeitraubend sind (zur Destillation von 2 g Calcium sind 2 Stunden erforderlich). Auch scheint die Wirkung des Calciumdampfes nicht immer so energisch zu sein, wie bei unserem Verfahren, denn Burger konnte Thoriumoxyd nach seiner Methode überhaupt nicht reduzieren, was mit dem für die Darstellung von Zirkonium geschilderten Verfahren keine Schwierigkeiten bereitet. Da Burger keine Angaben über die Eigenschaften des von ihm dargestellten Zirkoniums macht, so läßt sich kein Vergleich der Qualitäten der nach den beiden Verfahren gewonnenen Präparate anstellen. Für die Existenz des von Burger angenommenen Zwischenproduktes CaZrO_3 (Calciumzirkonat), das bei höherer Temperatur im Sinne der Gleichung $\text{CaZrO}_3 + 2\text{Ca} = \text{Zr} + 3\text{CaO}$ weiter reduziert werden soll, habe ich bei meinen Versuchen keine Anhaltspunkte gefunden; sämtliche Metallproben enthielten nur ganz geringe Mengen von Calcium.

²⁾ Das reinste käufliche Zirkonoxyd wird von der Firma Wesenfeld, Dicke u. Co. in Barmen-Rittershausen unter dem Namen „Kontrastin“ in den Handel gebracht.

funden.¹⁾ Inzwischen haben nun Weiss und Neumann gefunden²⁾, daß gepreßtes Zirkonmetall schon mit 60 bis 70 Ampere im eigenen Lichtbogen schmilzt; auch schmelzen aus kolloidalem Metall nach dem Kuzelschen Verfahren³⁾ hergestellte Zirkonfäden zu nieder, als daß sie zur Lampenfabrikation brauchbar wären. Es war daher zu vermuten, daß die von Boltonsche Bestimmung zu hoch ausgefallen ist.

Hr. G. K. Burgess (Bureau of Standards, Washington) hat nunmehr an einer von mir dargestellten Probe nach einer früher beschriebenen Methode⁴⁾ den Schmelzpunkt des Zirkons unter Anwendung von sehr wenig Metall auf einer Platinunterlage in einer Wasserstoffatmosphäre neu bestimmt. Er stellte mir die folgenden Resultate zur Verfügung: der Apparat war durch Ermittlung der Schmelzpunkte von reinem Nickel und reinem Palladium (1452° bzw. 1549°) geächtet und ergab für Zirkonium in drei Versuchen⁵⁾ die Schmelzpunkte 1529, 1533 und 1523°. Danach würde Zirkonium gegen 1530° schmelzen, also nur wenig höher als reines Eisen (Schmelzp. 1520°).

Die Differenz gegenüber der Angabe von v. Bolton ist so groß, daß kurz zu erörtern ist, welcher Wert als der wahrscheinlichere zu bezeichnen ist.

Burgess schmilzt auf einer *Platin*unterlage; dabei könnte frühzeitiges Sintern durch Bildung einer Legierung eintreten. Andererseits fand Burgess für Fe, Cr, Co, Ni und Mn, die auch durchweg Platin angreifen, Schmelzpunkte, die mit den auf anderen Wegen ermittelten genügend übereinstimmen. Der von v. Bolton angegebene

¹⁾ Diese Annalen 371, 387 (1910).

²⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 65, 264 (1910); bei meinen eigenen Versuchen (s. o.) schmolz das Metall schon mit 30—40 Amp.

³⁾ Österr. Patentschrift Nr. 28 662 (1907).

⁴⁾ Bull. of the Bureau of Standards 3, 345 ff. (1907).

⁵⁾ Die erste Versuchsreihe gab etwas höhere Werte, nämlich 1547, 1569 und 1549°.

Schmelzpunkt nähert sich schon dem des Zirkonoxydes¹⁾ (2500°); Burgess hält es daher für möglich, daß bei den Versuchen v. Boltons teilweise Oxydation des Metalls eingetreten war, wodurch der Schmelzpunkt zu hoch gefunden wurde. Eine endgültige Entscheidung läßt sich wohl zur Zeit noch nicht treffen; es ist aber wahrscheinlich, daß das Zirkonium wesentlich niedriger schmilzt, als v. Bolton angenommen hat.

Das nach dem Verfahren von Burgess geschmolzene Zirkonium kann vom Platin in bezug auf Farbe und sichtbare Strahlungseigenschaften kaum unterschieden werden; es ist zähflüssig, wie geschmolzenes Eisen.

3. Das Verhalten des Zirkoniums gegen Wasserstoff.

Cl. Winkler²⁾ hat schon die Existenz eines Zirkoniumwasserstoffes ZrH_2 wahrscheinlich gemacht; er hatte aber nur ein Gemenge mit Oxyd in den Händen.

Daß das Zirkonium Wasserstoff absorbiert, wurde schon früher³⁾ gezeigt. Inzwischen haben L. Weiss und E. Neumann⁴⁾ ein genau nach der Formel ZrH_2 zusammengesetztes Hydrid erhalten durch Überleiten von Wasserstoff über pulverisiertes rotglühendes Zirkonium. Wenn dieses Hydrid eine wirkliche chemische Verbindung ist, so bietet sie natürlich großes Interesse, da sie den ersten Fall von *zweiwertigem* Zirkon darstellen würde.⁴⁾

Ein von der chemischen Fabrik E. de Haën in Seelze bei Hannover übersandter Zirkoniumwasserstoff gab Veranlassung, die oben erwähnten Versuche wieder aufzunehmen. Nach Mitteilungen der Fabrik, welche mir ein größeres

¹⁾ Vgl. O. Ruff, Zeitschr. f. angew. Chem. 65, 264 (1910).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 24, 888 (1891).

³⁾ Diese Annalen 371, 378 (1910).

⁴⁾ In der Literatur finden sich außerdem Angaben über ein Suboxyd ZrO , dessen Existenz aber noch zweifelhaft ist; hierauf ist noch im fünften Abschnitt zurückzukommen.

Quantum ihres Präparates zur Verfügung stellte, sollte dasselbe die Formel ZrH_4 haben.¹⁾

Das Präparat besteht aus einem grauschwarzen zarten Pulver, das auf der Haut stark abfärbt und beim Erhitzen im Reagensglas mit starker Leuchterscheinung und unter Verpuffen verbrennt, wobei sich der kalte Teil des Proberohres mit Wassertröpfchen beschlägt. Dasselbe zeigte sich — wenn auch in geringerem Maße — beim Erhitzen des Präparates im Vakuum. Es enthielt also Feuchtigkeit; daher wurde die für die Analysen bestimmte Substanz zunächst im Exsiccator und dann im Hochvakuum bei 250° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.²⁾ Die Zirkoniumbestimmungen führten zunächst zu Werten (95,73, 95,9, 95,49 Proz. Zr), welche mit dem aus der Formel ZrH_4 berechneten Prozentgehalt (95,74 Proz.) übereinstimmten; der Wasserstoffgehalt war aber kleiner als der halbe theoretische Wert für eine Verbindung ZrH_4 .

Die weiteren Analysen wurden durch vorsichtige Verbrennung des Hydrides im Sauerstoff bzw. Luftstrom ausgeführt; um bei der heftigen Reaktion ein „Durchgehen“ von unverbrannt gebliebenem Wasserstoff zu verhüten, ließ man die Gase vor dem Eintritt in das Chlorcalciumrohr zunächst eine Schicht Kupferoxyd und darauf eine Lage Platinasbest passieren, an welche sich ein weiteres gewogenes Chlorcalciumrohr³⁾ anschloß.

a) 0,8492 g gaben 0,1532 H_2O und 1,0971 Oxyd.

b) 0,2347 g „ 0,0459 H_2O „ 0,3030 „

— — —

¹⁾ Vgl. auch Weiss und Neumann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 65, 271 Fußnote 1 (1910).

²⁾ Schon aus dem Aussehen des Präparates, das offenbar im Zustande sehr feiner Verteilung ist, konnte man schließen, daß es Feuchtigkeit hartnäckig zurückhalten würde; vgl. hierüber unsere Erfahrungen mit dem amorphen Zirkonium in Abschnitt 5.

³⁾ Die Analyse a) zeigte, daß diese Vorsicht nicht unangebracht war, denn durch das Passieren über den Platinasbest wurden noch 0,04 Proz. H verbrannt, die in der Kupferoxydschicht unverändert

| Gefunden: | Ber. für | | | |
|-------------|----------|-------|------------------|------------------|
| | a | b | ZrH ₂ | ZrH ₄ |
| Zirkonium | 95,47 | 95,41 | 97,82 | 95,74 |
| Wasserstoff | 2,02 | 2,19 | 2,18 | 4,26 |

Wie man sieht, stimmen die Zahlen für Zirkonium auf ein Hydrid ZrH₄, diejenigen für Wasserstoff auf ein Hydrid ZrH₂. Es lag auf der Hand, daß dieser Widerspruch auf Anwesenheit von *Oxyd* (eventuell auch von Nitrid) zurückzuführen war. Die experimentelle Beantwortung der Frage ist indessen nicht ganz einfach, weil nach Weiss und Neumann das bei der Oxydation des Zirkonwasserstoffs entstehende Oxyd das bis dahin unbekannte Sesquioxid Zr₂O₃, und nicht das gewöhnliche Dioxid ZrO₂ sein soll. Wenn man nun annimmt, daß das bei obigen Analysen erhaltene Oxyd auch reines Sesquioxid war, so berechnet sich der Zirkoniumgehalt nicht zu 95,47 bzw. 95,41 Proz., sondern zu 102,2 bzw. 102,1 Proz., bzw. Zirkonium + Wasserstoff zu 104,22 bzw. 104,29 Proz.

Das ist offenbar nicht zulässig; ich habe mich auch durch einen besonderen Versuch davon überzeugt, daß das von mir aus dem Hydrid erhaltene Oxyd zwar noch zu weiterer Sauerstoffaufnahme fähig ist, wenn man es mit Bisulfat aufschließt und mit Ammoniak wieder ausfällt, aber die Gewichtszunahme erreicht bei weitem nicht das Gewicht, welches sich für den Übergang von Zr₂O₃ in ZrO₂ berechnet:

0,4622 g Oxyd (aus Hydrid durch Oxydation) gaben 0,4697 ZrO₂
 (ber. 0,4947 ZrO₂) oder statt der berechneten Gewichtszunahme von 0,0325 nur eine solche von 0,0075.

Auf diesem Wege läßt sich also nur feststellen, daß die gefundenen Werte für Zr etwas zu klein sind.¹⁾

geblieben waren. Mit der Drehschmidtschen Platincapillare hatte ich nicht so guten Erfolg. (Gef. z. B. 1,68 Proz. H.)

¹⁾ Benützt man den aus obigen Zahlen sich ergebenden Faktor zur Umrechnung des erhaltenen Oxydgemisches auf ZrO₂, so erfährt der aus obiger Analyse a) sich ergebende Prozentgehalt an Zr

Ich habe daher eine besondere Zirkonbestimmung ausgeführt nach der von Lewis und mir für das metallische Zirkonium ausgearbeiteten Chlormethode.¹⁾ Der aus dem flüchtigen Chlorid sich ergebende Anteil zeigt dann das freie, sowie das an Wasserstoff (eventuell auch an Stickstoff) gebundene Zirkonium an, während der Rückstand den an Sauerstoff gebundenen Anteil angibt.

- a) 0,3808 g gaben 0,4625 ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,0285 ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen).
 b) 0,3821 g gaben 0,4753 ZrO_2 (aus $ZrCl_4$) und 0,0205 ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen).
 c) 1,6901 g verbrauchten (nach dem Aufschließen mit Ätzkali und Überdestillieren des Ammoniaks) 1,3 cem $\frac{n}{10}$ -HCl = 0,0018 N.

Daraus berechnen sich:

| | a | b | c | |
|---------------------------------|-------|-------|------|-------|
| Zirkonium (nicht an O gebunden) | 89,76 | 91,92 | — | Proz. |
| Zirkonium (an O gebunden) . . . | 5,53 | 3,97 | — | „ |
| Sauerstoff | 1,95 | 1,40 | — | „ |
| Stickstoff | — | — | 0,11 | „ |
| Gesamtzirkonium | 95,29 | 95,89 | — | „ |

Unter Verwendung des oben angegebenen Wasserstoffgehaltes (Analyse b) berechnet sich nach Analyse a der Gehalt des de Haënschen Präparates an ZrH_2 zu 91,95 Proz.; davon sind

| | | aus Analyse b | Ber. für ZrH_2 |
|-----------------------|-------|------------------|---------------------|
| Zirkonium | 97,62 | 97,68 | 97,82 |
| Wasserstoff | 2,38 | 2,32 | 2,18 |

Der geringe Stickstoffgehalt ist hierbei nicht berücksichtigt worden.

95,47) eine Erhöhung auf 96,8 Proz. Indessen scheint der Gehalt an Sesquioxid, dessen Existenz zudem noch nicht genügend festgestellt ist, bei den einzelnen Glühprodukten verschieden zu sein. Ein 98,5 prozentiges Zirkonmetall gab z. B. auf 1,302 g beim Verglühen 0,3132 g Gewichtszunahme (ber. für Zr_2O_3 0,3449 g) und bei der Umwandlung in ZrO_2 eine weitere von 0,1191 g (statt der berechneten von 0,1150 g).

¹⁾ Vgl. Journ. chem. Soc. **95**, 456 (1909) und Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 725 (1909).

Eine Prüfung auf *Magnesium* fiel negativ aus.¹⁾

Damit dürfte die Formel ZrH_4 widerlegt sein. Eine andere Frage ist natürlich, ob der Zirkoniumwasserstoff wirklich eine chemische Verbindung darstellt, oder ob vielleicht eine feste Lösung vorliegt. Mit der Beantwortung dieser Frage hängt die eventuelle Bivalenz des Zirkoniums auf das engste zusammen. Mit Rücksicht hierauf habe ich das Zirkonhydrid etwas näher untersucht, ohne allerdings das Problem endgültig lösen zu können.

Zunächst wurde festgestellt, bei welcher Temperatur der Wasserstoff beim Erhitzen entweicht.

Zu dem Zwecke wurde eine Probe scharf getrocknetes Hydrid in einem völlig evakuierten Porzellanrohr allmählich bis auf 1100° erhitzt; die Gasentwicklung begann gegen 300° und hielt an bis $800\text{--}900^\circ$.

Oberhalb 900° wurden durch die Pumpe keine Gase mehr fortgeschafft. Nach dem Erkalten fanden sich in dem Rohr zusammengesinterte Stückchen, die oberflächlich etwas oxydiert waren. Diese hatten die Dichte $6,79^2)$, während dem Zirkoniumhydrid das spezifische Gewicht $5,47$ zukommt. Der Gehalt an Gesamtzirkonium wurde im Mittel zu $96,4$ Proz. gefunden, ist also trotz der Erhöhung des Oxydgehaltes höher als im Zirkoniumhydrid. In absolut dicht schließenden Röhren würde man also aus dem de Haënschen Zirkonhydrid ein 97 bis 98 prozentiges Zirkoniummetall gewinnen können. Die Entzündungstemperatur des Zirkonwasserstoffes liegt im Luftstrom bei $120\text{--}125^\circ$, im Sauerstoffstrom gegen 100° . Kohlendioxyd wird erst gegen 420° reduziert.

Endlich habe ich den *Dissoziationsdruck* des Hydrides bis 1100° gemessen und zwar sowohl an dem de Haënschen Präparat, als auch an einem Hydrid, das ich selbst

¹⁾ Auf *Magnesium* war zu prüfen, da das Präparat durch einen Reduktionsprozeß mit *Magnesium* gewonnen sein soll.

²⁾ Dieser Wert ist auffallender Weise sogar etwas höher als die Dichte des kompakten Zirkoniums.

aus dem nach dem Calciumverfahren gewonnenen Metall dargestellt habe, und zwar unter 0,5 Atmosphären Überdruck bei 700° in der früher erwähnten Nickelbombe.

Für die Gewinnung des Hydrids diene folgende Einrichtung: Die im ersten Abschnitt erwähnte Nickelbombe wurde mit einer gewogenen Menge fein gepulvertem Zirkonmetall beschickt, und mit einem T-Rohr versehen, senkrecht in einem entsprechend aufgestellten Heraeus-Ofen befestigt. Das eine Verbindungsrohr führte zur Hochvakuumpumpe, das andere, durch einen Glashahn verschließbar, zur Wasserstoffbombe (der Wasserstoff war natürlich in üblicher Weise auf das sorgfältigste gereinigt); alle unvermeidlichen Verbindungen wurden durch starken Druckschlauch bewirkt.

Der Apparat wurde zunächst mit der Quecksilberpumpe vollkommen evakuiert und dann mit Wasserstoff gefüllt; diese Operationen wurden mehrere Male wiederholt, bis man sicher sein konnte, daß alle Luft verdrängt war. Dann wurde der Druck langsam auf etwa 0,5 Atmosphären erhöht und zugleich angeheizt; innerhalb einer Stunde steigerte man die Temperatur bis auf 700° und ließ dann langsam erkalten.

0,6226 g Metall gaben eine Gewichtszunahme von 0,0137 (ber. für ZrH_2 0,0138).

0,5193 g Hydrid gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom 0,0909 H_2O , entsprechend 1,95 Proz. H (ber. für ZrH_2 2,18 Proz. H).

Das Gewicht des bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom erhaltenen Oxydes entsprach nicht dem von Weiss und Neumann (s. o.) angenommenen Sesquioxid Zr_2O_3 .

0,4110 g Hydrid gaben 0,5331 g Oxyd (ber. für Zr_2O_3 0,5035, für ZrO_2 0,5440).

Nach dem Aufschließen mit Bisulfat und Fällen mit Ammoniak trat keine Gewichtszunahme ein.

Der Dissoziationsdruck des Zirkoniumhydrides.

Die Messung des Dissoziationsdruckes des Hydrids bei Temperaturen bis zu 1100° wurde zunächst in einem

Quarzrohr, dann in einem einseitig geschlossenen Porzellanrohr vorgenommen, nachdem sich gezeigt hatte, daß das Quarzrohr schon von 700° ab etwas durchlässig für Gase wurde.

Das mit Substanz beschickte Porzellanrohr war mit einem Glasrohr von gleicher Weite durch einen starken Druckschlauch verbunden; diese Verbindungsstelle war von einem Quecksilberschluß umgeben. An das Glasrohr war ein dünneres T-Rohr angeschmolzen, welches in Quecksilber tauchte und als Barometerrohr fungierte; der wagerecht liegende Schenkel führte zur Hochvakuum-pumpe und war an einer Stelle so stark verjüngt, daß er schnell und bequem abgeschmolzen werden konnte. Das mit dem Thermolement verbundene Porzellanrohr befand sich zu $\frac{2}{3}$ seiner Länge in einem wagerecht gestellten Heraeus-Ofen. Nachdem ich mich durch einen blinden Versuch davon überzeugt hatte, daß die Apparatur auch bei erhöhter Temperatur das Vakuum stundenlang

Angewandte Substanzmenge: 0,4457 g Hydrid, b = 751 mm.

| t | Druck in mm | t | Druck in mm |
|-------------|-------------|------|-------------|
| Zimmertemp. | 0 | 750° | 217,0 |
| 150° | 1,0 | 800 | 317,0 |
| 200 | 1,5 | 850 | 496,0 |
| 300 | 5,0 | 900 | 572,0 |
| 350 | 12,0 | 950 | 611,0 |
| 380 | 17,0 | 980 | 628,0 |
| 400 | 20,0 | 1000 | 637,0 |
| 425 | 25,0 | 1050 | 654,0 |
| 450 | 36,0 | 1100 | 669,0 |
| 475 | 56,0 | | |
| 500 | 71,0 | 850 | 603,0 |
| 550 | 96,0 | 750 | 504,0 |
| 600 | 120,0 | 320 | 76,0 |
| 650 | 148,0 | 25 | 43,0 |
| 700 | 181,5 | | |

Das Anheizen von Zimmertemperatur auf 1100° dauerte 2 Stunden, ungefähr die gleiche Zeit nahm die Abkühlung in Anspruch.

hält, wurden die Druckmessungen in der Weise vorgenommen, daß eine abgewogene Menge frisch getrockneten Hydrides in einem Quarzröhrchen in das hintere Ende des Porzellanrohres gebracht wurde, worauf man das Ganze völlig evakuierte und das Glasrohr an der verjüngten Stelle abschmolz. Die Ablesungen des Quecksilberstandes erfolgten an einer auf Glas geätzten Skala mittelst eines Fernrohres.

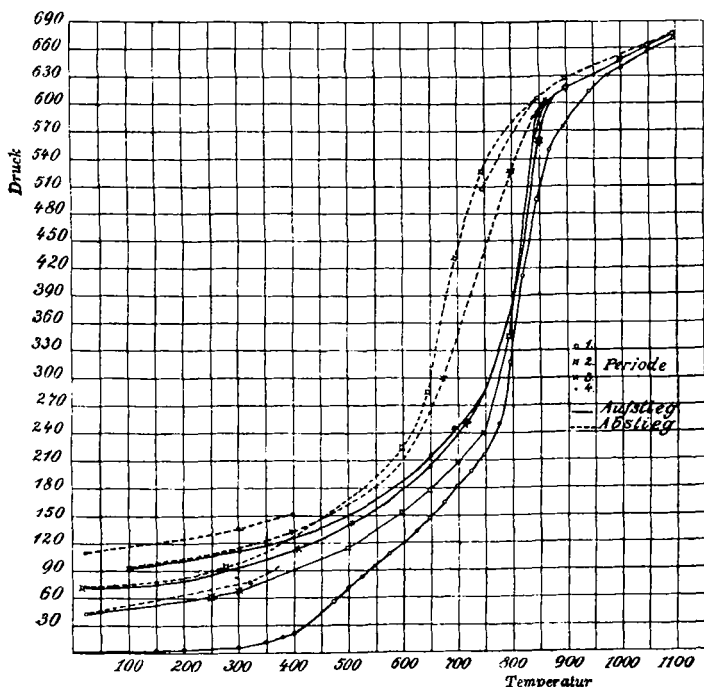
Der Verlauf einer Versuchsreihe ist aus vorstehender Tabelle (S. 171) zu ersehen, welche auch die während der Abkühlung beobachteten Drucke enthält.

Der Druck beträgt also bei 1100° noch nicht eine Atmosphäre. Die während der Abkühlungszeit beobachteten Drucke sind bei denselben Temperaturen wesentlich höher, als während der Erhitzungsperiode. Offen-

| t | Druck in mm | t | Druck in mm |
|-----------------|-------------|------------------|-------------|
| 25 ^o | 43,0 | 650 ^o | 200,0 |
| 250 | 61,0 | 750 | 255,0 |
| 300 | 67,5 | 830 | 460,0 |
| 500 | 113,0 | 850 | 562,0 |
| 600 | 154,0 | 900 | 616,0 |
| 650 | 177,0 | 1000 | 648,0 |
| 700 | 208,0 | 1050 | 662,0 |
| 800 | 345,0 | 1100 | 675,0 |
| 900 | 614,0 | | |
| 1000 | 646,0 | 800 | 580,0 |
| 1050 | 661,0 | 675 | 301,0 |
| 1100 | 676,0 | 400 | 132,0 |
| | | 100 | 93,0 |
| 900 | 625,0 | | |
| 750 | 525,0 | 300 | 111,0 |
| 700 | 428,0 | 700 | 242,0 |
| 650 | 285,0 | 900 | 619,0 |
| 600 | 223,0 | 1100 | 677,0 |
| 275 | 93 | | |
| 20 | 69 | 400 | 150,0 |
| | | 300 | 135,0 |
| 410 | 114,0 | 20 | 107,0 |
| 510 | 141,0 | | |

bar erfolgt die Einstellung des Gleichgewichtes während des Abkühlens sehr langsam, so daß der verbleibende Wasserstoff sich bei niedrigen Temperaturen überhaupt nicht mehr in meßbarer Weise mit dem Metall verbindet. Bei Wiederholungen des Versuches muß also die Menge des ungebunden gebliebenen Wasserstoffes immer größer werden. Das ist auch tatsächlich der Fall, wie aus der Fortsetzung nebenstehender Versuchsreihe zu ersehen ist.

Die Abhängigkeit des Dissoziationsdruckes des Zirkonhydrides von der Temperatur habe ich in nachstehendem Diagramm graphisch veranschaulicht.



Diese Beobachtungen gaben Veranlassung, einige Messungen von der anderen Seite des Gleichgewichtes her anzustellen. Zu dem Zweck wurde das Porzellanrohr mit fein gepulvertem Zirkonium beschickt und der Apparat mit reinem Wasserstoff von 1 Atmosphäre Druck

bei 800° gefüllt. Im übrigen wurde wie oben verfahren. Die Ergebnisse enthält nachstehende Tabelle:

| | t | Druck in mm | | t | Druck in mm |
|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|
| 1 1/2 Stde. | 800° | 752,0 | 1 1/2 Stde. | 550° | 247,0 |
| | 750 | 632,0 | | 500 | 207,0 |
| | 700 | 491,0 | | 400 | 146,0 |
| | 600 | 308,0 | | 15 | 104,0 |
| | 500 | 205,0 | | | |
| | 400 | 149,0 | 1 1/2 Stde. | 200 | 110,0 |
| | 250 | 109,0 | | 600 | 293,0 |
| | 150 | 103,0 | | 700 | 399,0 |
| | 50 | 100,0 | | 800 | 532,0 |
| 25 | 99,0 | 840 | | 752,0 | |
| | | | | | |
| 3/4 Stde. | 200 | 104,0 | 1 1/2 Stde. | 700 | 471,0 |
| | 300 | 109,0 | | 450 | 188,0 |
| | 400 | 139,0 | | 20 | 123,0 |
| | 500 | 201,0 | | | |
| | 600 | 287,0 | | | |
| | 700 | 397,0 | | | |
| | 800 | 544,0 | | | |
| 837 | 752,0 | | | | |

Die Einwirkung von Wasserstoff auf Zirkonium erfolgt also unter gewöhnlichem Druck sehr langsam; sie wird aber durch Überdruck beschleunigt, wie schon aus den Versuchen von Weiss und Neumann und den weiter oben erwähnten Beobachtungen hervorgeht.

Ferner zeigt sich wieder sehr deutlich, daß die Dissoziation oberhalb 800° sehr schnell ihrem Maximum zustrebt; bei 837° ist der Anfangsdruck wieder erreicht. Es wird sich also empfehlen — auch bei der Darstellung des Hydrids unter Druck — 800° nicht zu überschreiten; das Temperaturoptimum wird wahrscheinlich gegen 700° liegen.

Der Zirkonwasserstoff unterscheidet sich hinsichtlich seines Verhaltens bei der Dissoziation vom Cer- und Lanthanwasserstoff, deren eigenartiges Verhalten — zeitliche Veränderungen der Dissoziationsdrucke — Muthmann und Bauer¹⁾ bei einer analogen Untersuchung

¹⁾ Diese Annalen 325, 281 (1902).

beobachteten. Das Zirkonhydrid erinnert vielmehr an die von Troost und Hautefeuille¹⁾ untersuchten Hydride des Natriums und Kaliums, welche einen nur von der Temperatur abhängigen Dissoziationsdruck besitzen; Troost und Hautefeuille machen zwar keine Angaben über das Verhalten bei *fallenden* Temperaturen, aber es ist wohl kaum ein Zweifel, daß auch hier Verzögerungen der Gleichgewichtseinstellung eintreten.

Das gesamte Verhalten des Zirkoniumwasserstoffs macht das Vorliegen einer wirklichen chemischen Verbindung ZrH_2 wahrscheinlich, in welcher das Zirkonium als *zweiwertig* anzunehmen wäre.

Nach Clemens Winkler²⁾ ruft der Wasserstoff, den Salzsäure aus dem im Wasserstoffstrom erhaltenen Reaktionsprodukt von Zirkonoxyd und Magnesium entwickelt, in Silberlösung einen dunkeln bis orangegelben Niederschlag hervor, der mit einer spiegelnden Ablagerung an der Glaswand verbunden war. Winkler fand in dem Niederschlag zwar kein Zirkon, hält es aber trotzdem für wahrscheinlich, daß dem Wasserstoff ein Zirkonwasserstoff beigemischt war.

Ich habe nun den analogen Versuch mit dem Rohprodukt der Einwirkung von Calcium auf Zirkonoxyd ausgeführt; das durch Behandlung mit Wasser und verdünnten Säuren entstandene Gas wurde in Silbernitratlösung geleitet: es entstand kein Niederschlag, ebenso wenig bei Verwendung von Wasserstoffgas, welches eine glühende Schicht eines Gemenges von Zirkonoxyd und Magnesium bzw. Calcium passiert hatte. Auch bei zahlreichen Versuchen, das feste Reaktionsprodukt von Winkler durch weitere Einwirkung von Magnesium in hochprozentiges Zirkonmetall umzuwandeln, wurden niemals Anzeichen für die Existenz³⁾ eines *gasförmigen*

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 2, 273 (1874).

²⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2665 (1890).

³⁾ Winkler gibt selbst an, daß der von ihm untersuchte Wasserstoff mit nicht leuchtender, rauchfreier Flamme brannte und

Zirkonwasserstoffs aufgefunden (vgl. die im Abschnitt 6 mitgeteilten Versuche).

Überblickt man nun das Verhalten der Elemente der vierten Gruppe des *periodischen Systems* (abgesehen von Germanium, Zinn und Blei), so findet man eine auffallende Unstetigkeit. Schon das dem Kohlenstoff so nahe verwandte *Silicium* unterscheidet sich von diesem Element durch eine viel geringere Mannigfaltigkeit, sowie durch die Eigenschaften seiner Wasserstoffverbindungen. Die folgenden Elemente (Titan, Zirkonium, Cer usw.) zeigen einen starken Sprung in ihrem Verhalten gegen Wasserstoff, insofern, als sie in diesen Verbindungen — mit Ausnahme des Endgliedes — nicht mehr vierwertig auftreten; diese sind auch weder gasförmig noch flüchtig. Vom *Titan* weiß man nur, daß es Wasserstoff mit größter Hartnäckigkeit festhält, auch wenn es geschmolzen war; ein wasserstofffreies Titanmetall scheint überhaupt noch nicht dargestellt zu sein. Das reinste von L. Weiss und H. Kaiser¹⁾ gewonnene 97,4 prozentige Metall enthielt 1,56 Proz. Wasserstoff, obwohl es im Vakuum einen Schmelzprozeß bei mindestens 2200° durchgemacht hatte. Das Zirkonium bildet lediglich ein festes Hydrid ZrH_2 , aus welchem der Wasserstoff aber bei Temperaturen unter 800° vollständig ausgetrieben werden kann. Das *Cerium* bildet nach den Untersuchungen von Muthmann und Kraft²⁾ lediglich einen festen Cerwasserstoff von der Zusammensetzung CeH_3 , der schon bei beginnender Rotglut lebhaft dissoziiert. Das Thorium hat wiederum eine starke Ver-

beim Passieren durch eine glühende Röhre keine Ausscheidung erkennen ließ.

¹⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 65, 393 (1910); dieser Wasserstoffgehalt entspricht nahezu einer Verbindung TiH mit 2,08 Proz. H. Das amorphe Titan (aus Titankaliumfluorid und Natrium) enthält 2,67 Proc. Wasserstoff und nimmt beim Erhitzen im Wasserstoffstrom noch weitere 3,5 Proz. H auf; anscheinend handelt es sich hier lediglich um Absorption.

²⁾ Diese Annalen 325, 265 (1902).

wandtschaft zum Wasserstoff, mit dem es sich bei Rotglut unter Aufleuchten verbindet; das Thoriumhydrid, welches Winkler¹⁾ als ThH_2 ansprach, ist nach Matignon²⁾ als eine Verbindung ThH_4 aufzufassen, in welcher also das Element wieder vierwertig wäre, wie die beiden Anfangsglieder der Reihe in ihren Wasserstoffverbindungen.

4. Das Verhalten des Zirkoniums gegen Stickstoff.

Dieses beansprucht insofern Interesse, als man a priori — schon wegen des Verhaltens des dem Zirkonium nahestehenden Titans³⁾ — eine energische Einwirkung erwarten sollte, zumal schon aus früheren Angaben bekannt⁴⁾ ist, daß sich nitridhaltiges Zirkonmetall bei verschiedenen Reduktionsprozessen leicht bildet, die einen mehr oder weniger vollkommenen Abschluß von Luft nicht gestatteten. Versuche mit pulverförmigem Zirkon, das kurz vorher getrocknet und entgast war, bei verschiedenen Temperaturen haben nun ergeben, daß unterhalb 1000° nur relativ wenig Stickstoff bei der *direkten* Einwirkung auf das Metall aufgenommen wird, wie man ohne weiteres an der geringen Gewichtszunahme erkennen kann. Proben, die mehrere Stunden im Stickstoffstrom auf 170° erhitzt waren, gaben über-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 873 (1891).

²⁾ Compt. rend. **131**, 837 (1900).

³⁾ Titan und Stickstoff reagieren bekanntlich gegen 800° unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und unter Bildung des Nitrides TiN.

⁴⁾ Mallet [Am. Journ. of Sc. [2] **28**, 349 (1859)] erhielt zuerst Nitride, als er amorphes Zirkonium mit Aluminium zur Weißglut erhitzte; es entstand eine broncefarbene Substanz, die in der Kalischmelze Ammoniak entwickelte. Bei der Reduktion von Zirkonoxyd mit überschüssigem Magnesium an der Luft erhielt ich vor längerer Zeit [Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 392 (1905)] ein nitridhaltiges Metall mit 8,3 Proz. Stickstoff. Da die Reaktionstemperatur hierbei kaum das w. u. erwähnte Optimum (etwa 1000°) erreicht haben dürfte, so hat vermutlich das gleichzeitig gebildete Magnesiumnitrid bei diesem Prozeß als Stickstoffüberträger mitgewirkt.

haupt keine Ammoniakreaktion, auch nach dem Erhitzen auf 500° zeigt das Metall kaum eine Veränderung im Aussehen. Erst gegen 700° nimmt das Metall einen Stich ins Grünliche an; die Gewichtszunahme beträgt etwa 1 Proz. und nach zweistündigem Erhitzen auf 800° etwa 4,0 Proz. Dieses Präparat gab beim Schmelzen mit Kali eine starke Ammoniakreaktion; die Analyse ergab 3,15 Proz. Stickstoff, während eine auf 700° erhitzte Metallprobe 1,6 Proz. Stickstoff anzeigte. Erst oberhalb 1000° wird die Stickstoffaufnahme beträchtlich: ein auf 1050° im Stickstoffstrom erhitztes¹⁾ Metallpulver zeigte nach Entfernung einer feinen grauweißen Schicht eine gelbe bis olivgrüne Farbe.

2,1230 g Metall nahmen um 0,2180 g zu, entspr. 9,31 Proz.
Ber. für Zr_3N_2 9,34 Proz.

Um festzustellen, ob die Gewichtszunahme bei der oben erreichten Temperatur konstant ist, wurde eine weitere Probe Metall während *einer Stunde* auf 1050 bis 1080° im Stickstoffstrom erhitzt:

3,7288 g nahmen um 0,3718 g zu, entspr. 9,06 Proz. (Ber. für Zr_3N_2 9,34 Proz.).

Die *Analysen* der beiden Proben (I und II) führten zu folgenden Resultaten:

- I. 0,6081 g gaben 0,0382 ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen) = 6,28 Proz. Oxyd und 0,6996 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$).
- 0,8375 g (nach Abzug von 6,28 Proz. Oxyd, 0,7849 g an Stickstoff gebundenem Metall entsprechend) gaben 0,0741 g Stickstoff.²⁾
- II. 0,4717 g gaben 0,0208 g ZrO_2 (Rückstand im Schiffchen) = 4,41 Proz. Oxyd und 0,5536 g ZrO_2 (aus $ZrCl_4$).
- 0,5688 g (nach Dumas mit Kupferoxyd verbrannt) gaben

¹⁾ Das Metall befand sich in Magnesiumschiffchen, die in einem Rohr aus Hartporzellan im Heraeus-Ofen erhitzt wurden.

²⁾ Das Material wurde mit heißer 80 prozentiger Schwefelsäure aufgeschlossen (schließlich unter Zugabe von etwas Flußsäure), worauf das Ammoniak in Freiheit gesetzt und in der üblichen Weise bestimmt wurde.

43,6 ccm Stickstoff (12°, 738 mm Druck).

| Daraus berechnen sich | I | II |
|-------------------------|-------------|-------------|
| Zirkonium an N gebunden | 85,02 | 86,73 Proz. |
| Zirkonium an O gebunden | 4,64 | 3,26 „ |
| Sauerstoff | 1,64 | 1,15 „ |
| Stickstoff | 8,85 | 8,83 „ |
| | Zus. 100,15 | 99,97 Proz. |

Nach Abzug des Oxydgehaltes ergeben sich:

| | I | II | Ber. für Zr_3N_2 |
|------------|-------|-------|--------------------|
| Zirkonium | 90,72 | 90,73 | 90,66 Proz. |
| Stickstoff | 9,43 | 9,24 | 9,34 „ |

Hier dürfte somit ein neues *Zirkonnitrid* Zr_3N_2 vorliegen. Die bisher beschriebenen Nitride, welche durch Erhitzen von Zirkonchlorid-Ammoniak dargestellt wurden, haben die Zusammensetzung Zr_2N_3 bzw. Zr_2N_8 und sehen grau aus.¹⁾

Das Nitrid Zr_3N_2 hat die Dichte 6,75 bei 15°; unter dem Mikroskop erscheint es als ein metallglänzendes tombakfarbenes, krystallinisches Pulver. Das Nitrid ist widerstandsfähiger gegen Sauerstoff und Chlor als das Metall; es erfordert höhere Temperaturen und längeres Erhitzen, um die Reaktion einzuleiten bzw. zu Ende zu führen. Das Verhalten gegen Säuren ist dasselbe wie bei dem Metall; nur Flußsäure löst das Nitrid leicht auf. Heiße konz. Schwefelsäure löst nicht vollständig; nach Zugabe von etwas Flußsäure ist aber sämtlicher Stickstoff als Ammoniak abgespalten (vgl. Analyse). Gegen gelöste Alkalien ist das Nitrid beständig, wird aber von schmelzendem Ätzkali unter Ammoniakentwicklung unvollständig aufgeschlossen. Geschmolzene Soda schließt ebenfalls nur teilweise auf. Das Nitrid ist im gepreßten Zustande ein *Leiter* des elektrischen Stroms; eine Pastille von 1,2 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser läßt beim Anlegen einer Spannung von 125 Volt 10 Amp. hindurch. Es gerät dabei

¹⁾ Matthews, Journ. Am. Chem. Soc. 20, 843 (1898); das das von Mallet und später von mir (s. o.) erhaltene nitridhaltige Metall sah bronzefarben aus, wie das oben beschriebene Nitrid.

schnell in starkes Glühen und zerfällt dann unter Bildung einer grauweißen Asche.

Das Nitrid zeigt im Gegensatz zum Hydrid bei Temperaturen bis zu 1100° keinen meßbaren Dissoziationsdruck.

Beim Glühen im *Wasserstoff*strom verändert das Nitrid weder sein Aussehen noch sein Gewicht. Steigert man die Temperatur auf 1050° , so wird etwas Stickstoff als *Ammoniak* abgespalten, und zwar nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen 8,7 Proz. der theoretischen Ausbeute. Auch auf dem umgekehrten Wege — Einwirkung von Stickstoff auf das *Hydrid* bei 1050° — entsteht nur wenig Ammoniak (2,3 Proz.). Das Reaktionsprodukt besteht aber aus *Nitrid* und hat dieselben Eigenschaften, wie das aus Zirkonmetall gewonnene Nitrid.

Die Einwirkung von *Ammoniakgas* auf Zirkonium bei 1000° führt ebenfalls zu dem oben beschriebenen *Nitrid*:

2,1250 g 97 prozentiges Metall nahmen um 0,2341 g zu, entspr. 9,92 Proz. (Ber. für Zr_3N_2 9,34 Proz.).

0,5125 g Nitrid (nach Dumas mit Kupferoxyd verbrannt) gaben 41,4 ccm Stickstoff ($16,5^{\circ}$, 751,5 mm Druck) = 9,59 Proz. Ber. für Zr_3N_2 9,34 Proz.

5. Das sog. amorphe Zirkonium

(in Gemeinschaft mit *Dr. S. Judd Lewis*).

Die ältere Literatur verzeichnet drei Modifikationen des Zirkoniums, das krystallisierte, das graphitartige und das amorphe Element. Von diesen ist die sog. krystallisierte Modifikation (Troost, Franz) bereits ausgeschieden, nachdem ich nachgewiesen habe, daß dieselbe ein Aluminiumzirkonid mit etwa 37 Proz. Aluminium ist.¹⁾ Auch die Existenz der graphitartigen Modifikation,

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 331 (1904); vgl. auch O. Höning-schmidt, Monatsh. f. Chem. **27**, 1069 (1906), sowie Weiss und Neumann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **65**, 258 (1909); Troost will auch ein krystallisiertes Zirkonium durch Elektrolyse des geschmolzenen Kaliumdoppelfluorides erhalten haben; ich fand schon

welche Troost¹⁾ durch Einwirkung von Eisen auf Natriumzirkonat bei „Kupferschmelzhitze“ in Form von stahlgrauen Blättchen erhalten haben will, ist mehr als fraglich, da eine Reduktion von Zirkonoxyd durch Eisen — namentlich unterhalb seines Schmelzpunktes — ganz ausgeschlossen ist. Neben dem grauen bzw. regulinischen Zirkonium bleibt also nur noch das schwarze amorphe Metall, welches zuerst von Berzelius als „Radikal der Zirkonerde“ aus Zirkonkaliumfluorid und Kalium in eisernen Röhren dargestellt worden ist. Berzelius hat bekanntlich keine Analysen des von ihm zuerst isolierten Elementes mitgeteilt; aus eigenen Versuchen und aus der inzwischen erschienenen Arbeit von Weiss und Neumann²⁾ geht hervor, daß Berzelius nur ein stark oxydiertes Material in den Händen gehabt haben kann. Die von ihm mitgeteilten Eigenschaften des Elementes — Aussehen, Fehlen des elektrischen Leitvermögens usw. — weichen z. T. von denjenigen des grauen bzw. geschmolzenen Zirkoniums in so ausgesprochener Weise ab, daß diese Unterschiede nicht allein durch die oxydischen Verunreinigungen hervorgerufen sein können. Es war also wünschenswert festzustellen, ob das nach dem Verfahren von Berzelius erhältliche Produkt eine besondere Modifikation darstellt oder, ob vielleicht ein niederes Oxyd vorliegt.

Zu dem Zweck mußte die Berzeliussche Methode³⁾ in dem Sinne verbessert werden, daß eine Rückoxydation des Metalles tunlichst verhindert wird.

Da inzwischen Weiss und Neumann auch schon einige zweckmäßige Änderungen dieses Verfahrens mitfrüher, daß hierbei lediglich ein amorphes und unreines Metall entsteht. Die Methode kommt auf das Berzeliussche Verfahren heraus, ist aber unbequemer und unwirksamer.

¹⁾ Vgl. Abegg, Handbuch d. anorg. Chem. III, 2, 493.

²⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 65, 254 (1909).

³⁾ Die Reaktion wurde in Röhren ausgeführt, die lediglich mit einem Deckel lose verschlossen waren, so daß sowohl das Kalium als auch das Zirkonium der Oxydation ausgesetzt waren.

geteilt haben, beschränken wir uns hier auf eine kurze Schilderung der von uns benutzten Arbeitsweise.

Um Luft und Feuchtigkeit möglichst auszuschließen, verwendeten wir ein Rohr aus Kupfer von etwa 3 cm Durchmesser und 18 cm Länge, das auf der einen Seite durch eine hart aufgelötete Kupferscheibe verschlossen war, während auf der anderen Seite ein kupferner Deckel aufgeschraubt werden kann, welcher mit einer Bohrung und einem kleinen Rohransatz versehen ist. Zum Schutz der Bleidichtungen war der obere Rand des Heizrohres von einer Metallkapsel umgeben, die mit zwei Rohransätzen versehen war und bei entsprechend schnellem Wasserstrom als wirksamer Kühler diente und so zugleich ein event. Abdestillieren des Alkalimetalles verhinderte. Die Füllung des Apparates wurde in der Weise vorgenommen, daß das Rohr zunächst zur Hälfte mit frisch über Natrium destilliertem Äther und dann erst mit trockenem Zirkonkaliumfluorid und Kalium beschickt wurde. Nach dem Verschließen wurde dann vorsichtig evakuiert und erst, nachdem aller Äther verdampft war und der Druck auf mindestens 15—20 mm gesunken war, erhitzt. Der Apparat wurde hierzu in einen größeren Baboschen Trichter gebracht, in dessen Boden sich ein Loch befand, welches einen etwas geringeren Durchmesser hatte, als der Boden des Rohres; der Trichter wurde dann mit Holzkohlen gefüllt und in einer Höhe von etwa 12 cm mit Asbestpappe abgedeckt. Schließlich wurde über dem Gebläse etwa 20 Minuten erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Vakuumleitung oberhalb des Deckels verschlossen und mit einem Rückflußkühler versehen; zugleich wurde der untere Teil des Apparates mit Eiswasser gekühlt und durch den Kühler etwas absoluter Alkohol eingegossen. Dann wurde der Quetschhahn vorsichtig geöffnet und gewartet, bis keine Reaktion mehr erfolgte. Nachdem noch etwa 40 ccm Alkohol zugefügt waren, wurde der Apparat geöffnet und der Inhalt vorsichtig in eine mit gekühltem Alkohol ge-

füllte Schale entleert.¹⁾ Man wäscht dann mit Alkohol bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, hierauf mit Wasser, bis eine Probe mit Chlorcalcium und Essigsäure keinen Niederschlag mehr gibt; das Waschen wird endlich mit lauwarmem Wasser²⁾ fortgesetzt, bis das Filtrat mit Natronlauge keine Fällung mehr gibt. Es folgt eine mehrstündige Digestion mit mäßig verdünnter, kalter Salpetersäure³⁾ (1 Vol. konz. Säure und 3—4 Vol. Wasser). Beim Filtrieren geht ein Teil kolloid durchs Filter, worüber schon früher berichtet wurde.⁴⁾ Nach gründlichem Auswaschen mit kaltem Wasser wird letzteres mit Alkohol-Äther oder Aceton verdrängt und das Produkt zunächst im Vakuumexsiccator getrocknet. Es bildet ein tiefschwarzes, äußerst fein verteiltes Pulver, welches auf der Haut stärker abfärbt als Kohle.

Im Verlaufe der Versuche haben wir uns davon überzeugt, daß das auch bequemer zu handhabende *Natrium*⁵⁾ besser wirkt als Kalium. Für die jetzt zu beschreibenden Versuche wurden indessen nur Präparate verwendet, die mit *Kalium* hergestellt waren, um jede wesentliche Änderung des Berzeliusschen Verfahrens zu vermeiden.

Eine charakteristische Eigenschaft des amorphen Zirkoniums ist die große Oberflächenentwicklung; es war

¹⁾ Da das Reaktionsprodukt durchweg eine ziemlich kompakte Masse bildet, die z. T. an den Rohrwandungen haftet, so muß mit einem scharfen Instrument nachgeholfen werden; die Masse muß dabei aber stets alkoholfleucht gehalten werden (da noch unverändertes Kalium vorhanden sein kann).

²⁾ Verwendung von kochendem Wasser ist nicht zu empfehlen, da leicht etwas Oxydation eintritt.

³⁾ Berzelius digerierte bei 40—50° mit Salzsäure; diese verändert aber immer das Aussehen des Zirkoniums etwas. Die Salpetersäure hat hier außerdem den Zweck, etwa dem Apparat entstammendes Kupfer zu entfernen.

⁴⁾ Kolloid-Zeitschr. II, 1 (1908).

⁵⁾ Die Umsetzung ist in der Regel vollständig, wenn man nur etwas mehr als die berechnete Menge anwendet. Auch Weiss und Neumann (a. a. O.) arbeiteten mit Natrium.

daher auch vorauszusehen, daß es Feuchtigkeit mit großer Hartnäckigkeit zurückhalten würde. Das ist auch der Fall: man muß im Vakuum bei mindestens 200° trocknen, um Gewichtskonstanz zu erreichen. Die scharf getrockneten Präparate sind sogar hygroskopisch. Der aus dem Gewichtsverlust ermittelte Prozentgehalt an Wasser von Präparaten, die aus verschiedenen unabhängigen Versuchen stammen, ist aus folgender Zusammenstellung zu ersehen:

| | | |
|-------------------------------------|------|---------------|
| I. im Vakuum ¹⁾ bei 130° | 2,66 | Proz. Wasser. |
| II. „ „ „ 200° | 3,95 | „ „ |
| III. „ „ „ 200° | 4,13 | „ „ |
| IV. „ „ „ 200—220° | 4,35 | „ „ |

Erhitzt man bis auf 300°, so wird das amorphe Zirkonium häufig pyrophorisch, und zwar erfolgt die Entzündung noch 14 Stunden nach dem Erkalten, sobald das Präparat an die Luft kommt.

Die nachstehend mitgeteilten Analysen sind durchweg nach der „Chlormethode“ ausgeführt; um die Veränderlichkeit an der Luft zu prüfen, wurden einzelne Präparate — nach längerem Liegen in verschlossenen Gefäßen — abermals analysiert.

0,3906 g entwässerte Substanz (I) gaben 0,1928 ZrO₂ (aus ZrCl₄) und 0,2372 ZrO₂ (Rückstand).

Dieselbe Substanz nach *zwei Jahren* (II):

0,4180 g nahmen bei 200° um 0,0182 g ab;

0,3998 g getrocknete Substanz gaben 0,1886 ZrO₂ (aus ZrCl₄) u. 0,2552 ZrO₂ (Rückstand).

0,1742 g nahmen bei 200° um 0,0072 ab und gaben durch direkte Oxydation 0,1858 ZrO₂.

Daraus berechnen sich:

| | I | II | |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| Wasser (in der lufttrocknen Substanz) | — | 4,35 | 4,13 |
| In der entwässerten Substanz: | | | |
| Gesamtzirkonium | 81,33 | 82,00 | 82,22 |
| (davon freies Zirkonium) | 36,47 | 34,85 | — „) |
| Sauerstoff | 15,84 | 16,65 | — „ |
| Zusammen | 97,17 | 98,65 | |

¹⁾ Das Erhitzen kann selbstverständlich nur im Hochvakuum (etwa 0,1 mm Druck) vorgenommen werden, da im Wasserstrahlvakuum schon merkliche Oxydation eintritt.

Wie man sieht, bleibt nun noch ein Defizit, 2,83 bzw. 1,35 Proz., aufzuklären. Zunächst wurde festgestellt, daß das Präparat, welches im Februar 1907 stickstofffrei war, im März 1909 Stickstoff enthielt, allerdings in so minimaler Menge, daß sich eine quantitative Bestimmung erübrigte. Ferner zeigte sich, daß beim Lösen in Flußsäure ein kleiner unlöslicher Rückstand hinterbleibt, und daß beim Verbrennen im Sauerstoffstrom etwas Kohlen säure gebildet wird.

0,2114 g getrocknete Substanz gaben 0,0007 Unlösliches, das beim Glühen 0,0002 Asche hinterließ.

0,1918 g, lufttrocken, gaben beim Erhitzen im Sauerstoffstrom 0,0094 H₂O und 0,0006 CO₂.

Daraus berechnen sich:

| | |
|-------------------------|------------|
| unlöslicher Stoff . . . | 0,33 Proz. |
| Asche | 0,10 „ |
| flüchtiger Stoff . . . | 0,23 „ |
| Wasser | 4,90 „ |
| Kohlenstoff | 0,09 „ |

Von den gefundenen 4,90 Proz. Wasser sind die direkt bestimmten 4,35 Proz. Feuchtigkeit (siehe oben) abzuziehen. Es verbleiben somit 0,55 Proz. Wasser, das bei 200° nicht ausgetrieben wurde. Der gefundene Kohlenstoff kann wohl nur von Filtrierpapierfasern stammen; die 0,09 Proz. C würden dann 0,22 Proz. Cellulose entsprechen, welche 0,13 Proz. Wasser liefern. Es bleiben dann noch 0,42 Proz. Wasser zu erklären. Obwohl beim Trocknen im Vakuum bei 200° Gewichtskonstanz eingetreten war, ist man nicht sicher, daß sämtliche Feuchtigkeit ausgetrieben war; wir haben uns davon überzeugt, daß man bei höherer Temperatur noch einen kleinen Rest Feuchtigkeit austreiben kann, aber die Substanz wird dabei, wie schon erwähnt, in der Regel pyrophorisch und damit für eine analytische Untersuchung unbrauchbar.¹⁾ Das vollständige Analysenergebnis stellt sich folgendermaßen dar:

¹⁾ In einem Falle gelang es ein auf hohe Temperatur im Vakuum erhitztes Präparat zur Analyse zu bringen: es enthielt 81,40 Proz. Gesamtzirkonium.

| | |
|--|--------------------------|
| Gesamtzirkonium | 82,15 Proz. (Mittelwert) |
| Sauerstoff | 16,65 „ |
| Wasser (bei 200° nicht ausgetrieben) | 0,42 „ |
| Zusammen | 99,22 Proz. |

Der noch verbleibende Rest besteht aus 0,1 Proz. unlöslichem Rückstand, 0,23 Proz. organischer Substanz (Cellulose) und Spuren von Stickstoff.

Hieraus ergibt sich, daß das Zirkonium von Berzelius kein einheitlicher Stoff ist; es hat den Charakter eines *Gels*, das mit großer Hartnäckigkeit Wasser zurückhält und im nassen Zustande wegen seiner klebrigen Eigenschaften schwer zu filtrieren und auszuwaschen ist. Die kolloiden Eigenschaften kommen auch dadurch zum Ausdruck, daß es, wie schon früher mitgeteilt wurde, beim Anätzen mit Säuren sehr leicht in ein Hydrosol übergeht. Das amorphe Zirkonium nimmt bei längerem Liegen Sauerstoff und vielleicht auch etwas Stickstoff aus der Luft auf.

Der disperse Charakter des amorphen Zirkoniums legte einen Vergleich mit dem *Gel* nahe, welches man durch Koagulation oder durch Eindampfen des dialysierten Hydrosols erhalten kann. Das durch Verdampfen gewonnene Präparat bildet schwarze, glänzende Häute; das gefällte Gel unterscheidet sich sonst im Aussehen nicht von dem amorphen Zirkonium. Das Zirkoniumgel muß für die Analyse besonders sorgfältig getrocknet werden, da es die Feuchtigkeit ebenso oder noch stärker zurückhält als das amorphe Zirkonium; der Wassergehalt beträgt 2,7—3,8 Proz.

- I. 0,3159 g (durch Eindampfen gewonnen) nahmen um 0,0085 ab, entsprechend 2,69 Proz. Wasser.
0,3074 g getrocknete Substanz gaben 0,1334 ZrO₂ (aus ZrCl₄) und 0,1980 g ZrO₂ (Rückstand).
- II. 0,3864 g (durch Koagulation gewonnen) nahmen um 0,0145 ab, entsprechend 3,75 Proz. Wasser.
0,3719 g getrocknete Substanz gaben 0,1500 ZrO₂ (aus ZrCl₄) und 0,2536 ZrO₂ (Rückstand).
0,5326 g verbrauchten bei der Ammoniakbestimmung 5,5 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl.

Daraus berechnen sich:

| | I | II |
|-------------------------|-------|-------------|
| Gesamtzirkonium . . . | 79,67 | 80,20 Proz. |
| (davon freies Zirkonium | 32,07 | 29,81 „) |
| Sauerstoff | 16,81 | 17,79 „ |
| Stickstoff | — | 0,26 „ |
| Zusammen | 96,48 | 98,25 Proz. |

Das verbleibende Defizit ist wohl wieder der Hauptsache nach auf Wasser zurückzuführen, welches bei 200° nicht ausgetrieben werden konnte.

Das amorphe Zirkonium und sein Gel stehen sich also sehr nahe; daß letzteres noch mehr Oxyd und auch meßbare Mengen von Stickstoff enthält ist bei der Empfindlichkeit dieses fein verteilten Materials gegen die Bestandteile der Luft nicht weiter überraschend. Auch in den *Eigenschaften* besteht weitgehende Übereinstimmung. Von besonderem Interesse sind die Dichte und das Verhalten gegen den elektrischen Strom. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes im Pyknometer macht natürlich bei der Beschaffenheit des Materials einige Schwierigkeiten; als Mittelwert ergab sich 3,75 bei 16°. Ein durch Einwirkung von *Natrium* auf Zirkonkaliumfluorid gewonnenes Präparat (mit 81,4 Proz. Gesamtzirkonium) hatte das spezifische Gewicht 3,92 bei 21°.¹) Dieser Wert ist um 2,48 bzw. 2,65 Einheiten kleiner als die Dichte des kompakten Zirkoniums. Je höher die Temperatur ist, bei welcher das amorphe Zirkonium bzw. sein Gel getrocknet sind, um so größer findet man die Dichte: ein bei fast 1000° im Hochvakuum erhitztes Präparat hatte das spezifische Gewicht 5,79 bei 21°. Hier ist offenbar eine Zustandsänderung eingetreten. Etwas ähnliches findet man bei der Untersuchung auf *Leitfähigkeit*. Wir konnten die Angabe von Berzelius bestätigen, welcher schreibt, daß „ihm (dem Zirkonium) das Vermögen fehlt, als Zwischenglied in einem hydroelektrischen

¹) Weiss und Neumann geben 4,7 für ein 93,5 prozentiges Material an; vgl. Zeitschr. f. anorgan. Chem. 65, 255 (1909).

Apparat die Elektrizität hindurchzulassen“. Wir prüften unser amorphes Zirkonium sowie sein Gel in Form von gepreßten Pastillen¹⁾, die zwischen zwei blanken Metallplatten eingespannt wurden; es isoliert bei niedrigen Spannungen vollkommen. Eine im Hochvakuum bei etwa 1000° gesinterte Pastille leitet aber. Sie erhitzt sich in wenigen Sekunden auf Rot- und dann auf Gelbglut und verbrennt schließlich unter blendender Lichterscheinung.

In seinen *chemischen* Eigenschaften weicht das amorphe Zirkonium nur wenig von denjenigen des gewöhnlichen Metalles ab. Es verbrennt schon bei gelindem Erhitzen unter starkem Leuchten zu weißem Oxyd und ist sehr beständig gegen verdünnte Säuren²⁾; die Einwirkung von Chlor verläuft etwas langsamer als beim metallischen Zirkonium. Beim Erhitzen mit Schwefel erfolgt unter Feuererscheinung die schon von Berzelius beschriebene Reaktion; nach dem Abdestillieren des Schwefels hinterbleibt eine zimtbraune Masse, die natürlich kein reines Schwefelzirkonium ist, wie Berzelius annahm, sondern ein Gemenge des Sulfides mit Oxyd, eventuell auch mit Oxysulfid. Die Analysenresultate sind demgemäß auch schwankend: gefunden wurden z. B. 63,24 bzw. 62,22 Proz. Zr und 14,02 bzw. 13,21 Proz. S. Dieses unreine Sulfid oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft zu Zirkonoxyd und Schwefeldioxyd und wird von Salpetersäure und Flußsäure aufgelöst.

Die Einwirkung von *Selen* auf amorphes Zirkonium verläuft weniger heftig: es entsteht ein schwarzgraues *Selenid*, das sich in starker Flußsäure fast vollständig auflöst.

Es bleibt jetzt noch die *chemische Natur* des amorphen Zirkoniums zu diskutieren. Die bisher mitgeteilten Tat-

¹⁾ Das amorphe Zirkonium läßt sich außerordentlich leicht zu gut zusammenhängenden Stücken pressen; es genügt dazu eine gewöhnliche Pastillenpresse für Molekulargewichtsbestimmungen.

²⁾ Auch konz. Schwefelsäure und Salpetersäure greifen in der Kälte nicht merklich an.

sachen lassen sich allerdings mit dem Vorliegen eines Gemenges von fein verteiltem Metall mit Oxyd erklären. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß man es mit dem oft gesuchten Zirkonmonoxyd $ZrO^1)$ zu tun hat, welches als Abkömmling des zweiwertigen Zirkoniums dem Zirkoniumwasserstoff ZrH_2 an die Seite gesetzt werden könnte. Die inzwischen von Weiss und Neumann²⁾ mitgeteilten Versuche über die Darstellung von amorphem Zirkonium aus Zirkonkaliumfluorid und *Natrium* scheinen zwar zunächst eine solche Annahme ganz auszuschließen, da sie ein 93,5 prozentiges Zirkonium erhielten. Auffallend bleibt aber, daß es Weiss und Neumann möglich war, ihr oxydhaltiges Zirkonium mit *Natrium* weiter zu reduzieren, obwohl Zirkondioxyd an sich durch Alkalimetalle nicht reduziert wird.³⁾ Dieser Widerspruch würde sich lösen, wenn die oxydische Verunreinigung in Form von Suboxyd vorlag und dieses durch *Natrium* reduzierbar ist. Die Berzeliussche Methode sollte an sich ein sauerstofffreies Metall liefern, da nur mit sauerstofffreien Reagenzien gearbeitet wird; das Oxyd bildet sich also erst nachträglich bei den verschiedenen Operationen, bei denen — trotz aller Vorsichtsmaßregeln — der Einfluß von Luft und Wasser auf das fein verteilte Metall nicht verhindert werden kann. Diese langsame Oxydation könnte zunächst zur Bildung des Suboxydes⁴⁾ führen. Gegen das Vorliegen eines Gemenges von Metall und Dioxyd könnte man an sich folgende Beobachtungen anführen:

1. Das amorphe Zirkonium reagiert mit Chlor weniger heftig, als das graue Metall, obwohl es viel feiner ver-

¹⁾ Dennis u. Spencer [Journ. am. chem. Soc. 18, 651 (1896)] sprechen das durch Einwirkung von *Natrium* auf Zirkonkaliumfluorid entstehende Produkt als ein Gemisch von Zirkonium und Zirkonmonoxyd an.

²⁾ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 65, 255 (1909).

³⁾ Vgl. Weiss und Neumann, a. a. O., S. 248.

⁴⁾ Unsere Präparate ergaben bei der Analyse einen Sauerstoffgehalt (15,8 Proz.), welcher dem für ZrO berechneten (15,0 Proz.) sehr nahe kommt.

teilt ist als letzteres (vielleicht wegen eines Oxyd-überzuges).

2. Das amorphe Zirkonium leitet im Gegensatz zu der metallischen Modifikation den elektrischen Strom nicht.¹⁾

3. Die Dichte des amorphen Zirkoniums ist niedriger als die einer Mischung von fein gepulvertem grauem Metall und Dioxyd, dem man absichtlich eine ähnliche Zusammensetzung gegeben hat.²⁾

Gegen das Vorhandensein eines Suboxydes sprechen andererseits folgende Tatsachen:

1. Die Bildung von Zirkoniumchlorid und Zirkon-dioxyd bei der Einwirkung von Chlor auf amorphes Zirkonium; ein Suboxyd läßt an sich bei dieser Reaktion lediglich die Entstehung eines Oxychlorides $ZrOCl_2$ voraussehen.³⁾

2. Die Umwandlung des schwarzen amorphen Zirkoniums beim Erhitzen auf höhere Temperatur (im Hochvakuum) in das graue Metall, das sich durch das höhere spezifische Gewicht und die elektrische Leitfähigkeit zu erkennen gibt.

Besonders ausschlaggebend für die Beurteilung der chemischen Natur des amorphen Zirkoniums scheint mir die Tatsache zu sein, daß mitunter der Berzelius-Pro-

¹⁾ Das hochprozentige Zirkonium von Weiss und Neumann ist ein guter Leiter des Stromes, vermutlich aber erst nach den gewaltigen Drucken, denen das Material beim Pressen zu Stiften ausgesetzt war.

²⁾ Das Gemenge enthielt der Analyse zufolge 41,18 Proz. freies Zirkonium und 58,02 Proz. Dioxyd und hatte das spezifische Gewicht 5,97, während unser amorphes Zirkonium die Dichte 3,8, dasjenige von Weiss und Neumann die Dichte 4,7 hat. Das spezifische Gewicht der künstlichen Mischung steht also demjenigen des regulinischen Metalles (6,4) viel näher als dem spezifischen Gewicht des amorphen Zirkoniums.

³⁾ Das wasserfreie Zirkonoxychlorid $ZrOCl_2$ ist nicht bekannt, es läßt sich auch nicht durch Entwässerung des Hydrates $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ darstellen, so daß wir die Realisierbarkeit der Reaktion $2ZrOCl = ZrCl_2 + ZrO_2$, die für die vorliegende Frage von Bedeutung ist, nicht prüfen konnten.

zeß — besonders bei Verwendung von Natrium als Reduktionsmittel und bei höheren Temperaturen — das *graue* metallische Zirkonium liefert. Dasselbe enthielt 93,4 Proz. Gesamtzirkonium bzw. 82,0 Proz. freies Zirkonium und hatte das spezifische Gewicht 5,82 (also mehr als eine Einheit höher als das 93 prozentige Präparat von Weiss und Neumann).

Wenn man das Fazit aus allen Beobachtungen zieht, so kommt man zu dem Schluß, daß das amorphe Zirkonium von dem eigentlichen Metall — abgesehen von den schwankenden Verunreinigungen durch Oxyd — lediglich dadurch unterschieden ist, daß es sich im Zustande außerordentlich großer Oberflächenentwicklung befindet, d. h. daß es die *kolloide* Form des Metalles darstellt, welche durch Behandlung mit Säuren leicht in das Hydrosol übergeht. Das aus diesem durch Koagulation entstehende Hydrogel stimmt in seinen allgemeinen Eigenschaften mit dem direkt nach dem Berzelius-Prozeß darstellbaren amorphen Zirkonium überein. Dieses geht durch Erhitzen im Vakuum in das Metall über, welches daher bei der Einwirkung von Alkalimetall auf Zirkonkaliumfluorid bei entsprechend erhöhter Temperatur auch direkt entstehen kann. Relativ niedrige Temperatur bei der Darstellung ist somit der Bildung von fein verteiltem Metall, d. h. von sogenanntem amorphem Zirkonium günstig. Die beiden Formen des Zirkoniums stehen demnach in demselben Verhältnis zu einander, wie das amorphe und das kristallisierte Silicium.¹⁾

6. Über die Reduktion des Zirkonoxydes mit Magnesium im Wasserstoffstrom;

(Nach Versuchen mit *J. Teletow*.)

Eine Wiederholung bzw. Modifikation der bekannten Versuche von Cl. Winkler²⁾ und Dennis und Spencer³⁾

¹⁾ Die Analogie ist sehr weitgehend, da das amorphe Silicium auch aus der entsprechenden komplexen Fluorverbindung mittelst Kalium entsteht, ebenfalls schwer in reinem Zustande zu gewinnen

erschien zur Vervollständigung unserer Kenntnisse des elementaren Zirkoniums angezeigt, da sich merkwürdigerweise $\frac{1}{3}$ des Oxydes der Reduktion entziehen soll. Winkler vermutete daher, daß dem Reaktionsprodukt das mehrfach erwähnte Suboxyd ZrO beigemischt sein könnte. Dennis und Spencer³⁾ sind sogar der Meinung, daß bei der Reduktion von Zirkondioxyd mit Magnesium im wesentlichen Zirkonmonoxyd neben wenig Zirkonmetall entsteht, bleiben aber den Beweis für die Existenz dieses Monoxydes schuldig.¹⁾

Wir haben nun die Reduktionsversuche mit Magnesium in der Weise wieder aufgenommen, daß wir bei höherer Temperatur arbeiteten, als es bisher geschehen ist, und außerdem das zunächst erhaltene Produkt einer abermaligen Reduktion mit Magnesium unterworfen.

Die Versuche wurden in einem 1 m langen Eisenrohr ausgeführt, dessen Enden mit zwei Messingkapseln versehen waren, die als Kühler dienten, um die Gummistopfen vor der Wärmestrahlung zu schützen. Auf beiden Seiten befindliche Glashähne gestatteten nach Belieben im Vakuum oder im Wasserstoffstrom zu arbeiten. Das sorgfältig verriebene und getrocknete Gemisch von Zirkonoxyd und Magnesium wurde nicht in Porzellschiffchen, sondern in langen Eisenschiffen erhitzt, um eine Verunreinigung mit Silicium zu verhüten. Die Reduktionsprodukte wurden zunächst mit Chlorammoniumlösung und dann mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt bis zum Verschwinden der Magnesiumreaktion. Schließlich wurde im Wasserstoffstrom bei 180° getrocknet.

ist, die Elektrizität nicht leitet und leicht kolloid in Lösung geht. Nur erfolgt hier die Umwandlung in die kristallisierte Form erst beim Schmelzpunkt des Siliciums.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 888 (1891).

³⁾ Journ. amer. chem. Soc. **18**, 651 (1896).

¹⁾ Das angeblich beim Berzelius-Prozeß entstehende ZrO soll in verdünnter Salzsäure löslich sein.

1. 15 g Zirkonoxyd und 7,5 g Magnesium bei etwa 16 mm Druck $\frac{1}{4}$ Stunde auf helle Rotglut erhitzt.
0,2138 g gaben 0,2328 ZrO_2 , entsprechend 78,67 Proz. Gesamtzirkonium.
2. 12 g dieses Produktes mit 6 g Magnesium unter denselben Bedingungen abermals erhitzt.
0,2085 g gaben 0,2320 ZrO_2 , entsprechend 82,23 Proz. Gesamtzirkonium.
3. 15 g Zirkonoxyd und 7,5 g Magnesium wie oben 45 Minuten erhitzt.
0,1180 g gaben 0,122 ZrO_2 , entsprechend 76,79 Proz. Gesamtzirkonium.
0,4471 g gaben 0,6050 ZrO_2 , entsprechend 76,51 Proz. Gesamtzirkonium.
4. 12 g dieses Produktes mit 6 g Magnesium im Wasserstoffstrom geglüht.
0,4725 g gaben 0,4985 ZrO_2 , entsprechend 77,97 Proz. Gesamtzirkonium.
5. 15 g Zirkonoxyd und 8 g Magnesium 20 Minuten im Wasserstoffstrom auf helle Rotglut erhitzt.
0,6275 g gaben 0,6620 ZrO_2 , entsprechend 76,2 Proz. Gesamtzirkonium.
6. Produkt aus 5. abermals mit überschüssigem Magnesium im Wasserstoffstrom erhitzt.
0,3285 g gaben 0,3535 ZrO_2 , entsprechend 79,53 Proz. Gesamtzirkonium.

Die bei der zweiten Reduktion erhaltenen Rohprodukte waren in der Regel schon etwas pyrophorisch, so daß man sehr vorsichtig sein mußte, sobald der Inhalt der Schiffchen an die Luft kam. Alle Versuche, eine *dritte* Reduktion durchzuführen, scheiterten regelmäßig in diesem kritischen Augenblick. Mitunter gelang es zwar, das rohe Reduktionsprodukt in einen mit Wasserstoff gefüllten Exsiccator zu bringen, aber selbst nach eintägigem Stehen entzündete sich das Material unter gewaltiger Licht- und Wärmeentwicklung, sobald es für die Analyse an die Luft gebracht wurde.

Hieraus geht hervor, daß man durch eine zweite Reduktion den Gehalt am Gesamtzirkonium zwar etwas erhöhen kann, daß es aber nicht möglich ist, bis zu einem Suboxyd ZrO zu gelangen, welches fast 85 Proz.

Zr enthalten sollte. Für die Existenz eines Monoxydes haben sich somit auch auf diesem Wege keine Anhaltspunkte ergeben.¹⁾

Meinen Assistenten, den Herren Dr. H. Baumhauer, Dr. P. Kober, Th. Goost und Fräulein Dr. M. von Wrangell, die mich nacheinander bei den in den Abschnitten 1., 3., und 4. beschriebenen Versuchen auf das eifrigste unterstützt haben, danke ich auch an dieser Stelle für ihre Mitwirkung. Zugleich spreche ich der Kgl. bayrischen Akademie der Wissenschaften, welche mir die Mittel zur Beschaffung des elektrischen Vakuumofens bewilligte, meinen ergebensten Dank aus.

Straßburg, im Oktober 1912.

Zur Chemie des Chlorophylls.

Antwort an Hrn. R. Willstätter; von *L. Marchlewski*.

[Mitteilung aus dem mediz.-chemischen Laboratorium der Jagiellonischen Universität.]

(Eingelaufen am 28. November 1912.)

An dieser Stelle²⁾ haben Willstätter und Isler meine neueren Arbeiten über Chlorophyll einer Kritik unterworfen und ihr Urteil in dem folgenden Satze zusammengefaßt: „Adoptiert doch Marchlewski Resultat für Resultat, Methode für Methode aus unseren Arbeiten, ohne die Quellen zu zitieren und beleuchtet er doch alle

¹⁾ Das Produkt der Einwirkung von Magnesium auf Zirkonoxyd besteht also lediglich aus einem Gemenge von Zirkpniumwasserstoff bzw. amorphem Zirkonium und unverändertem Zirkon-dioxyd.

²⁾ Diese Annalen 390, 269 (1912).