

## Darstellung und Untersuchung regulinischen Zirkoniums.

Von

LUDWIG WEISS und EUGEN NEUMANN.

Mit 3 Figuren im Text.

Zirkoniummetall wurde von BERZELIUS<sup>1</sup> im Jahre 1824 zum ersten Male dargestellt und eingehend untersucht. Er erhielt es durch Reduktion von Kaliumzirkonfluorid mit Kalium dadurch, daß er diese Substanzen in eisernen Röhren von  $\frac{1}{4}$  Zoll Höhe, die an einem Ende verschlossen und an dem anderen Ende mit einem Deckel versehen waren, erhitze. Das auf diese Weise gewonnene Metall stellte ein amorphes schwarzes Pulver dar und soll ein Nichtleiter der Elektrizität sein. Amorphes Zirkonium mit allen den von BERZELIUS angegebenen Eigenschaften erzielte TROOST,<sup>2</sup> als er Chlorzirkoniumdampf über metallisches Natrium leitete, das sich in einer auf Rotglut erhitzten Porzellanröhre befand. Zu denselben Ergebnissen gelangte er, als er das Kaliumzirkonfluorid mit Natrium oder mit Natrium und Zink in einem Tiegel erhitze. An Stelle des Natriums wandte Troost mit Vorteil noch das Magnesium zur Darstellung amorphen Zirkoniums an.

TROOST<sup>3</sup> war es auch, dem zum erstenmal die Darstellung des krystallisierten Zirkoniums gelang. Er erhielt es durch Erhitzen von Kaliumzirkonfluorid (1 Teil) mit Aluminium (1.5 Teilen) in einem aus Gaskohle gefertigten Tiegel auf Eisenschmelztemperatur.

Über graphitartiges Zirkonium berichtet er, daß dasselbe nur unter ganz besonderen Bedingungen zu entstehen scheint; in Form kleiner, sehr leichter stahlgrauer Schuppen erhielt er es, als er „Zirkonerde-Natron“ mittels Eisen bei Kupferschmelzhitze zersetzte.

Das Zirkonoxyd wird durch Alkalimetalle nicht reduziert. PHIPSEN<sup>4</sup> fand dagegen, daß Magnesiummetall in der Glühhitze und in einer Wasserstoffatmosphäre die Zirkonerde reduziert, und zwar

---

<sup>1</sup> *Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem.* 1825, 117.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 61, 109; A. 136, 349.

<sup>3</sup> *Jahresber.* 1865, 182.

<sup>4</sup> *Compt. rend.* 61, 745.

erhielt er ein samtschwarzes Metall, nachdem es von dem entstandenen Magnesiumoxyd durch Salzsäure befreit worden war. Bei Wiederholung dieser Versuche fand CL. WINKLER,<sup>1</sup> dafs hierbei nicht reines Metall entsteht, sondern dafs sich in beträchtlichen Mengen Zirkoniumwasserstoff bildet. Bei Anwendung ungenügender Mengen des Reduktionsmittels gelangte dieser Autor zum Zirkonmonoxyd, welches als tiefschwarzes beim Erhitzen zu Zirkondioxyd verbrennendes Pulver erhalten wurde.

Die Gewinnung regulinischen Zirkonmetalles gelingt also auf diese Weise nicht. Geschmolzenes, jedoch stark kohlenstoffhaltiges Metall erhielt MOISSAN<sup>2</sup> im Jahre 1893 durch Reduktion des Zirkonoxyds mit Kohle im elektrischen Ofen durch die Einwirkung eines Stromes von 360 Amp. und 70 Volt. Die grofse Härte des Produktes — es ritzte Rubin — und sein grofser Kohlenstoffgehalt (4.22—5.10% Kohlenstoff) beweisen jedoch, dafs das Zirkonium von MOISSAN wohl kaum noch als Metall angesprochen werden darf. Die gleichzeitig von TROOST<sup>3</sup> wieder aufgenommenen Versuche zur Herstellung von Zirkonmetall nach einem dem MOISSANSchen ähnlichen Verfahren ergaben selbst bei Anwendung von überschüssigem Zirkonoxyd und beim Glühen des Produktes im Kohlensäurestrom bei 35 Amp. und 70 Volt nur ein Carbid mit 22—23% Kohlenstoff.

Mit der Darstellung von amorphem Zirkonium befaßten sich späterhin DENNIS und SPENCER<sup>4</sup> gelegentlich des Versuches zur Darstellung von Zirkoniumtetraiodid, in dem sie über metallisches Zirkon Joddämpfe leiten wollten. Zur Gewinnung von Metall wandten sie das Verfahren von BERZELIUS an, mit dem Unterschiede, dafs sie an Stelle des Kaliums das billigere Natrium anwandten. Ihr Produkt war jedoch stark durch Zirkonmonoxyd verunreinigt, welches man angeblich durch Salzsäure entfernte; so erhielten sie ein Zirkonmetall, das nur geringe Mengen von Natrium enthielt.

In jüngster Zeit hat E. WEDEKIND<sup>5</sup> ausführliche Versuche zur Darstellung von metallischem Zirkon angestellt; zunächst versuchte er die Gewinnung des Metalls nach einer dem Verfahren von MOISSAN ähnlichen Methode, so zwar, dafs er an Stelle des Kohlenstoffs Silicium oder Ber als Reduktionsmittel benutzte. Aus einem Gemisch

<sup>1</sup> Ber. 23, 2664.

<sup>2</sup> Compt. rend. 116, 1222; Chem. Centrbl. 93 II, 191.

<sup>3</sup> l. c.

<sup>4</sup> Chem. Centrbl. 96 II, 651.

<sup>5</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1909, 725.

von 5 g Zirkonerde mit 1.1 g Bor im Kohleschiffchen im elektrischen Ofen bei Anwendung eines Stromes von 650 Amp. und 120 Volt entstand eine dunkle, poröse, scheinbar nicht vollständig durchgeschmolzene Masse. Bei längerem Erhitzen des Zirkondioxyd-Borgemisches mit Hilfe eines Stromes von 800 Amp. bildete sich eine grauschwarze metallisch aussehende Schmelze. Das Produkt enthielt neben 30% Kohle ca. 58% Zirkon und erwies sich als ein Zirkoniumcarbid. Mit überschüssigem Silicium entstand bei Anwendung eines Stromes von 700—800 Amp. eine metallisch glänzende Schmelze, die bei längerem Erhitzen im elektrischen Ofen in dunklen charakteristischen Krystallen sublimierte und jedenfalls Zirkoniumsilicid war.

Sogenanntes „krystallisiertes Zirkonium“ ( $\text{ZrAl}_2$ ) erhielt WEDEKIND<sup>1</sup> beim Erhitzen fein pulverisierten Kaliumzirkonfluorids mit einem Überschusse von gekörntem Aluminium im elektrischen Ofen (5—6 Minuten bei 90—100 Amp. und 30—35 Volt). Beim Lösen des Aluminiums blieb glänzendes blättrig krystallisiertes  $\text{ZrAl}_2$  zurück. Durch Schmelzen dieses Produktes im elektrischen Strom zwischen Platinelektroden konnte man dasselbe in  $\text{Zr}_3\text{Al}_4$  umwandeln.

Aluminium ist also infolge seiner Neigung, sich mit dem Zirkonium zu vereinigen, zur Darstellung des letzteren aus Kaliumzirkonfluorid nicht ohne weiteres geeignet. Magnesium scheint eine solche Verbindungsfähigkeit mit Zirkonium nicht zu besitzen, denn als dieses in Form kurzer, dünner Stäbchen mit dem Doppelsalz vermischt, im elektrischen Ofen während 5—6 Minuten mit Strömen von 90—100 Amp. erhitzt wurde, fand sich im Tiegel eine zum Teil kompakte Masse, aus welcher das überschüssige Magnesium mit Salzsäure ausgezogen werden konnte. Sie erwies sich als fast ebenso beständig wie das Aluminiumzirkonid, hatte aber ein ganz anderes Aussehen. Das so gewonnene Zirkonium enthielt 94.12% Metall.

Schließlich sei noch erwähnt, daß E. WEDEKIND zahlreiche Versuche anstellte, um das Element durch Schmelzelektrolyse des Kaliumzirkonfluorids darzustellen. Das an der Kathode ausgeschiedene Metall war aber nie krystallisiert, sondern amorph und mit den Zersetzungsprodukten des Doppelsalzes verunreinigt. Es konnte davon nicht völlig befreit werden und wurde als ein dunkelgraues ziemlich leicht oxydables Pulver erhalten.

Dieses Verfahren kommt übrigens im Prinzip auf das BER-

---

<sup>1</sup> Z. f. Elektrochem. 19 (1904), 331.

ZELIUSsche Verfahren zur Darstellung von amorphem Zirkonium durch Einwirkung von Kalium auf Kaliumzirkonfluorid hinaus, denn das zunächst abgeschiedene Kalium zersetzt im Augenblicke seiner Abscheidung das noch vorhandene Fluorid. Ferner versuchte E. WEDEKIND<sup>1</sup> die Reduktion der Zirkonerde durch Aluminium nach dem GOLDSCHMIDTschen Verfahren, jedoch erreichte er keine völlige Reduktion, da sich die Reaktion im allgemeinen nur schwierig fortpflanzte. Das Reaktionsprodukt bestand aus einem krystallinischen Pulver, nachdem zuvor das überschüssige Aluminium durch Behandlung mit verdünnten Säuren entfernt worden war. Das krystallisierte Pulver enthielt noch Tonerde, die jedoch ohne gleichzeitige Zersetzung des behandelten Metalls nicht entfernt werden konnte. WEDEKIND griff deshalb auf das alte Reduktionsverfahren mit Magnesium zurück.

Aber auch dieses erwies sich als völlig unbrauchbar. Das Reaktionsprodukt stellte ein braunschwarzes nach Ammoniak riechendes Pulver dar. Offenbar hatte sich Magnesiumnitrid gebildet, da die Reaktion ohne Ausschluß von Luft ausgeführt worden war. Bei der Reinigung ging ein Teil des Produktes in einem bestimmten Zeitpunkt des Auswaschens kolloidal als blaue Lösung durchs Filter. Diese Erscheinung hörte bald auf, setzte aber bei Behandlung mit Salzsäure wieder ein. Es war sehr schwierig, eine Ausflockung der kolloidalen Lösung zu bewirken; endlich fand WEDEKIND im Wasserstoffsuperoxyd ein brauchbares Fällungsmittel, aber der Niederschlag war schwer auszuwaschen und das Produkt war nichts weniger als rein.

Aus all dem geht hervor, daß es bis jetzt noch nicht gelungen war, reines Zirkoniummetall in geschmolzenem Zustande herzustellen. Die Gründe hierfür sind in Kürze zusammengefaßt, folgende:

Die schwere Reduzierbarkeit der Zirkonverbindungen und die starke Oxydationsfähigkeit des pulverförmigen Metalls erschweren die Abscheidung desselben in sauerstofffreiem Zustande ganz außerordentlich. Hierzu kommt noch der Umstand, daß der Schmelzpunkt des Metalls sehr hoch liegt. Will man daher dieses Metall in reinem und in geschmolzenem Zustande gewinnen, so muß man darauf bedacht sein, mit möglichst hohen Temperaturen zu arbeiten, wobei zugleich Sauerstoff gänzlich auszuschließen ist. Man konnte natürlich den einfachsten Weg einschlagen dadurch, daß man zunächst ein weniger reines, nicht geschmolzenes Metall nach

<sup>1</sup> Chem. Ztg. 1907, 655.

einem der bekannten Verfahren herstellte, und unter geeigneten Bedingungen die Schmelztemperatur des Metalls zu erreichen suchte in der Erwartung, daß dabei die verunreinigenden Bestandteile eine Verflüchtigung erfahren würden. Dieser Weg hat sich bei den in nachfolgendem zu beschreibenden Versuchen als gangbar erwiesen.

Zur Herstellung des pulverförmigen und noch unreinen Zirkons konnte das Verfahren von BERZELIUS angewandt werden, welches, wie oben erwähnt, auf einer Reduktion des Kaliumzirkonfluorids mit Kalium beruht. Allerdings mußte es in verschiedenen Punkten abgeändert werden, bis man mit diesem Verfahren wirklich brauchbare Resultate erzielte. Fernerhin versprach die Einwirkung von Aluminium auf Kaliumzirkonfluorid insofern ein brauchbares Resultat, als man erwarten konnte, daß die nach diesem Verfahren zu gewinnende krystallisierte Zirkoniumverbindung bei sehr hohen Temperaturen das Aluminium in dampfähnlichem Zustande abgeben würde, wobei gleichzeitig ein Schmelzen des zurückbleibenden schwerer flüchtigen Zirkoniums zu erwarten war. Dieses Verfahren erwies sich indessen nicht als durchaus einwandfrei, da es nicht gelang, das Aluminium vollständig wegzudestillieren. Als Mittel zur Erhitzung konnte bei den zu erwartenden hohen Temperaturen nur der elektrische Strom in Frage kommen und zur Abhaltung des Sauerstoffs mußte man entweder das Vakuum oder Wasserstoff oder am besten eine Atmosphäre von stark verdünntem Wasserstoff anwenden. Der Wasserstoff bietet außerdem den Vorteil, daß er die Elektrizität sehr gut leitet, so daß man mit niedrigen Spannungen auskommen kann.

Apparate zur Ausführung von Schmelzversuchen unter stark vermindertem Drucke bei Anwesenheit von Wasserstoff wurden von WERNER VON BOLTON<sup>1</sup> bei der Firma Siemens & Halske konstruiert, und zwar zum Zweck der Darstellung von geschmolzenem Tantal, Niob und Vanadin.

W. VON BOLTON stellte das Tantal in solchen Apparaten aus Tantal-tetroxyd her, welches unter Dissoziation in Metall und Sauerstoff angeblich zersetzt werden soll.

Eine genauere Beschreibung seiner Apparatur gibt W. VON BOLTON indessen nicht. Der eine von uns hat es daher unternommen, solche Öfen selbst zu konstruieren. Abbildungen derselben finden sich in dieser Abhandlung weiter unten. Die Beschreibung dieser Apparate wollen wir an einer späteren Stelle geben.

---

<sup>1</sup> Z. f. Elektrochem. 11, 45—51.

## Ausgangsmaterialien.

### 1. Kaliumzirkonfluorid.

Zur Darstellung des Kaliumzirkonfluorids verwandten wir ausschliesslich brasilianische Zirkonerde ( $\text{ZrO}_2$ : 88.09%,  $\text{SiO}_2$ : 7.39%,  $\text{TiO}_2$ : 0.74%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 3.78%).

Nach MARIGNAC<sup>1</sup> wird das gepulverte Mineral vor dem Schmelzen mit Kaliumbifluorid  $\text{KHF}_2$  mit Salzsäure behandelt, um event. vom Mörtel anhaftendes Eisen wegzulösen. Dies ist aber nicht nötig, weil neben dem Zirkon auch noch Titan und Eisen aufgeschlossen werden, welche dann leicht durch fraktionierte Krystallisation vom Zirkonsalz getrennt werden können. In einer ziemlich geräumigen dickwandigen Platinschale wurde ein Gemisch von 1 Teil Zirkonerde und 3 Teilen Bifluorid durch ein Gebläse auf Rotglut erhitzt, 10 bis 15 Minuten lang auf dieser Temperatur gehalten, bis alles in Fluß gekommen war und dann in eine etwas grössere Platinschale ausgegossen. Den Salzkuchen pulverisierte man; alsdann gab man ihn in eine Schale von Hartblei und kochte mit Wasser, dem einige Tropfen 40% iger reiner Flußsäure zugesetzt waren. Die siedend heisse Flüssigkeit wurde mit dem sich hierbei ausscheidenden Kaliumsiliciumfluorid abfiltriert und der Filtrückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen. Aus dem Filtrat, das durch Eis und Kochsalz stark abgekühlt wurde, krystallisierte das Kaliumzirkonfluorid in wasserfreien mikroskopisch kleinen rhombischen Krystallen aus. Aus verdünnter Lösung erhielt man dagegen das Salz in Form langer Prismen (5—10 mm). Die letzten Krystallansätze waren titanhaltig und führten ausserdem sämtliches im Rohmaterial enthaltene Eisen mit sich.

Das gewonnene Kaliumzirkonfluorid, das frei von Titan und Eisen war, wurde gut getrocknet und erwies sich nach den erhaltenen Analysenresultaten als sehr rein, so daß von einer weiteren Umkrystallisation Abstand genommen werden konnte.

Angewandt:	I.	II.	III.
Substanz $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ . . .	0.1326 g	0.8290 g	0.6070 g
Gefunden $\text{ZrO}_2$ . . .	0.0582 g	0.0360 g	0.0265 g
	32.47% Zr	32.12% Zr	32.28% Zr

Theoretisch: 32.15% Zr.

---

<sup>1</sup> MARIGNAC, *Jahresber.* 1860, 134.

## 2. Verarbeitung des Kaliumzirkonfluorids auf amorphes Zirkonmetall durch Reduktion mit metallischem Natrium.<sup>1</sup>

Die Reduktion nahmen wir nach dem Verfahren von BERZELIUS vor, das nur in wenigen Punkten abgeändert wurde. Als Gefäße dienten Zylinder aus Eisenblech von 4 cm lichter Weite und 7 cm Höhe, welche auf der einen Seite abgeschlossen waren. In den Eisenzylinder brachte man schichtenweise Scheiben von umgeschmolzenem Natriummetall und äquivalente Mengen von Kaliumzirkonfluorid, schliesslich wurde eine dicke Schicht gut entwässerten Chlorkaliums eingebracht und das Ganze unter einer Presse stark verdichtet. Zur Einleitung der Reaktion genügte es, den Boden des Eisenzylinders mit einer Bunsenflamme zu erhitzen. Hatte die Reaktion eingesetzt, so pflanzte sich dieselbe von Schichte zu Schichte fort, ohne daß es nötig war, die Temperatur zu steigern. Zur Abhaltung der Luft diente ein Strom von Wasserstoff, welchen man durch einen aufgesetzten durchbohrten Deckel zuleitete.

Das zu den Reduktionen verwandte Natrium mußte vorher umgeschmolzen werden. Man führte dies am einfachsten in der Weise aus, daß man in einem großen eisernen Löffel Natriumbarren ohne Anwendung eines luftabhaltenden Mittels auf freier Flamme einschmolz und sodann in entsprechend weite Papphülsen eingoß. So wird das Natrium frei von Hohlräumen erhalten. Vor der Verwendung werden die so gewonnenen Stangen mit Äther fest abgerieben, wodurch sie ein fast quecksilberartiges Aussehen erhalten. Man kann davon mit einem geeigneten Messer, das nur einen bestimmten Vorschub gewährt, Scheiben von stets gleicher Größe und gleichem Gewicht abhauen.

Als die Reaktion beendet war, erhitze man mit dem Gebläse noch einige Zeit, um einen Überschufs von Natrium nach Möglichkeit zu entfernen. Nach dem Erkalten warf man den Eisenzylinder in ein größeres Gefäß, das mit Wasser gefüllt war. Es trat infolge des noch überschüssig vorhandenen Natriums eine lebhaftere Reaktion ein, wobei manchmal ein heftiges Umherschleudern des Tiegelinhaltes stattfand. Das an den Tiegelwandungen noch festsitzende Metall wurde mittels eines spitzen Instrumentes entfernt. Die Metallbrocken, die noch unverändertes Natrium enthielten, wurden zerdrückt. Das Metall setzte sich in Form eines schwarzen

---

<sup>1</sup> Siehe hierzu: E. WEDEKIND, *Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Kolloide* 1908, 1—5.

Pulvers langsam ab und konnte durch Schlämmen von den Verunreinigungen leicht getrennt werden. Zur weiteren Reinigung behandelte man das geschlämmte Produkt noch mit verdünnter Salzsäure bei 40—50°, um unzersetztes Kaliumzirkonfluorid und event. entstandenes Zirkonhydroxyd  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  zu entfernen. Die Salzsäure wurde schliesslich durch Auswaschen mit Alkohol und Äther entfernt. Auf 60 g Kaliumzirkonfluorid wurden stets 20—22 g Natrium angewendet. Die Ausbeute an Zirkonmetall kam der theoretischen immer sehr nahe. Erhalten wurden ca. 15 g bei jedem Versuch.

Das so gewonnene Metall stellte ein schwarzes Pulver dar, das sich an der Luft schon bei gelindem Erwärmen entzündete und mit starker Lichtentwicklung zu einem schneeweissen Oxyd verklomm. Von konzentrierter Salzsäure, konzentrierter Salpetersäure wird es sehr schwer angegriffen, etwas leichter von konzentrierter Schwefelsäure. Das beste Lösungsmittel ist Flusssäure, in welcher es sich ohne Wärmezufuhr vollständig löst. Bemerkenswert ist folgendes:

Läfst man das Metallpulver längere Zeit in Salzsäure stehen, filtriert sodann und wäscht mit Wasser aus, so nimmt die Waschflüssigkeit eine dunkle Farbe an, welche in darauffallendem Lichte braundurchscheinend, im durchfallenden aber grau und undurchsichtig erscheint.<sup>1</sup>

Die Untersuchung wurde nach einem Verfahren ausgeführt, über das in einem besonderen Abschnitte berichtet werden soll. Hier nur die Resultate:

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonmetall . . . .	0.0504 g	0.0503 g	0.0527 g
Gefunden $\text{ZrO}_2$ . . . .	0.0635 g	0.0637 g	0.0668 g
	93.21 % Zr	93.69 % Zr	93.77 % Zr

Das spezifische Gewicht dieses Materials betrug: 4.7.

Aus den Analysenresultaten ist zu schliessen, daß das Metall durch Oxyd stark verunreinigt ist. Deshalb reduzierten wir das gewonnene Metall nochmals, und zwar mit der Hälfte des theoretisch notwendigen Natriums ganz analog nach obigem Verfahren. Das so gewonnene Metall sah wohl etwas dunkler aus, war aber dennoch nicht vollständig reduziert.

---

<sup>1</sup> Diese Beobachtung wurde schon von E. WEDEKIND gemacht, *Zeitschr. f. Chemie u. Ind. d. Kolloide* 1908, 1—5.



Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonmetall . . . .	0.1271 g	0.1026 g	0.0869 g
Gefunden $\text{ZrO}_2$ . . .	0.1643 g	0.1325 g	0.1124 g
	95.63% Zr	95.54% Zr	95.69% Zr

Der Sauerstoffgehalt des Metalls ist natürlich auf eine Zersetzung durch Wasser oder durch Natronlauge beim Auslaugen der Schmelze zurückzuführen. Die nicht zu vermeidenden, geringen überschüssigen Mengen von Natrium reagieren wohl zunächst mit dem Wasser, wobei durch die erzeugte Wärme stellenweise ein Angriff des Metalls stattfindet. Nimmt man die Auslaugung in einem sehr großen Gefäß mit Wasser unter ständigem Rühren vor, so daß also örtliche Erhitzungen nicht so leicht auftreten können, so wird das Metall schon weniger angegriffen. Vollkommen wird die Bildung von Zirkonhydroxyd vermieden, wenn man zum Auslaugen der Schmelze an Stelle des Wassers absoluten Alkohol verwendet und erst nach gänzlicher Wegnahme des freien Natriums mit Wasser und verdünnter Salzsäure wäscht. Die Darstellungsweise erfordert sehr viel Zeit, doch sind die Resultate sehr befriedigend. Die Analysen von drei Proben führten zu folgenden Ergebnissen:

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonmetall . . . .	0.0793 g	0.1006 g	0.1158 g
Gefunden $\text{ZrO}_2$ . . .	0.1048 g	0.1333 g	0.1532 g
	97.77% Zr <sup>1</sup>	98.03% Zr	97.87% Zr

Die nach den drei genannten Verfahren dargestellten Metallmengen wurden miteinander vereinigt und sodann das Schmelzen derselben versucht.

Aus dem fein zerriebenen Metall wurden zunächst ohne jedes Bindemittel Stifte geformt und diese in einem geschlossenen Raum einem sehr hohen Druck ausgesetzt. Auf diese Weise gelang es, aus 30 g Metall Stifte in einer Länge 12.8 cm, Dicke 0.5 cm und Breite 1 cm von großer Haltbarkeit herzustellen. Die dazu notwendige Pressform war aus zähstem Stahle hergestellt und in ihre einzelnen Teile zerlegbar. Das Material wurde gewöhnlich mit

<sup>1</sup> Diese Metalle enthalten noch etwas Wasser und ein nicht unbeträchtlicher Teil ist als Sauerstoffverbindung vorhanden (WEDEKIND l. c.).

einem Druck von 60 *t* pro 1 qcm belastet, so daß die Druckwirkung auf die Stempelfläche (bei einer Länge des Stempels von

$$l = 12.8 \text{ cm und Breite } b = 0.5 \text{ cm}) = 12.8 \cdot 0.5 \cdot 59.95 = 383.69 \text{ } t$$

betrug.

Die so erhaltenen Zirkoniumstifte leiten den elektrischen Strom sehr gut; der durchschnittliche Widerstand von 3 Stiften von genannten Dimensionen, der nach der WHEATSTONESchen Brückenmethode bestimmt wurde, betrug 118.6 Ohm.

Mit diesen Stiften, die immer halbiert wurden, führten wir nun Schmelzversuche im elektrischen Vakuumofen aus.

In dem Moment, als zwischen den beiden Zirkoniumstiften ein Flammenbogen erzeugt wurde, wurden dieselben auch schon in Stücke zerrissen. In manchen Fällen sprangen die Stifte beim Einschalten des Stromes an jener Stelle ab, an der sie in die Elektrodenköpfe fest eingeschraubt waren. Der Versuch mußte dann sofort abgebrochen werden, um ein Anschmelzen der Elektrodenköpfe zu verhindern. Obwohl es gelang, das Metall in Form von kleinen geschmolzenen Kügelchen zu erhalten, gaben wir diese Versuche bald auf, denn auf diese Weise wären wir nie zu nennenswerten Mengen geschmolzenen Metalls gelangt. Wir versuchten nun die Stifte, bevor sie in den Ofen eingesetzt wurden, zu fritten in der Weise, daß ein Stift in einen kleineren Vakuumofen (Fig. 3) zwischen zwei kurze Zirkonelektroden eingespannt wurde. Bevor der Strom eingeschaltet wurde, stellte man einen guten Kontakt zwischen den Elektroden und dem zu präparierenden Zirkonstifte her, indem man die Elektroden auf den Stift schwach aufpresste. Der Stift sollte nun nach Durchgang des Stromes allmählich zum Glühen gebracht werden. Auch dieser Versuch schlug vollständig fehl, weil unter diesen Umständen der Stift in Stücke zerrissen wurde.

Wir gaben infolgedessen die Versuche einstweilen auf und stellten sogenanntes „krystallisiertes Zirkonium“ durch Reduktion des Kaliumzirkonfluorids mit Aluminiummetall dar in der Absicht, aus dem hierbei resultierten Zirkonaluminium bei den hohen Temperaturen des Vakuumofens das Aluminium zu verdampfen, um dann geschmolzenes reines Zirkonium zu erhalten.

### 3. Darstellung des krystallisierten Zirkoniums.

Im allgemeinen verfahren wir nach der von TROOST angegebenen Methode.

In einem gewöhnlichen Graphittiegel wurde Kaliumzirkonfluorid (1 Teil) im Windofen langsam erhitzt, bis das Doppelsalz vollständig geschmolzen war. Alsdann gab man 1.5 Teile Aluminiumbarren nach und nach hinzu, liefs das Reaktionsprodukt 10—15 Minuten auf der durch den Windofen erreichbaren Temperatur. Nach dieser Zeit war die Reaktion beendet. Hierauf deckte man die geschmolzene Masse mit einer Schicht Chlorkalium ab und liefs im Ofen erkalten. Der Metallregulus sammelte sich am Boden des Tiegels an und liefs sich sehr leicht aus dem Tiegel herausnehmen, ohne dafs man denselben zertrümmern mußte. Ein solcher Tiegel wurde sehr widerstandsfähig und konnte wiederholt zur Ausführung der Reduktionen verwendet werden. Von der Schlacke, die sich über dem Regulus ansammelte, konnte er leicht getrennt werden. Die Oberfläche des Metallbrockens zeigte dicht aneinandergedrängte Metallblättchen. Nach dem Zertrümmern des äufserst zähen Metalls zeigte sich dasselbe frei von unzersetzten Doppelsalzen. Die Reduktion war demnach vollständig. Die metallischen Klumpen wurden zunächst mit Natronlauge übergossen und so lange sich selbst überlassen, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr bemerkbar war. Die zurückbleibenden Klumpen zerdrückte man und behandelte sie noch so lange mit Natronlauge, bis die Blättchen von anhaftendem geschmolzenen Aluminium vollständig befreit waren. Zum Überflusse wurden dieselben noch mit verdünnter Salzsäure digeriert, dann mit heifsem Wasser und zum Schlusse noch mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Das so gereinigte Produkt stellte sehr dünne Blättchen dar, welche in Farbe, Glanz und Brüchigkeit an das Antimon erinnern und die das Licht lebhaft reflektieren. Von den Eigenschaften dieses Zirkonaluminiums sind die folgenden am meisten bemerkenswert: Beim Erhitzen an der Luft ist das Zirkonaluminium äufserst widerstandsfähig. Hierbei treten prachthafte Anlauffarben auf, die Krystalle werden zuerst messinggelb, dann tombakbraun, darauf mitunter grünlich und schliesslich tiefblau; selbst auf gutwirkendem Gebläse konnte eine Oxydation nicht erzielt werden.

Auch gegen chemische Einflüsse erwies es sich als sehr widerstandsfähig. Kochende Alkalien sind ohne jede sichtbare Wirkung, Schwefelsäure und Salpetersäure wirken in der Kälte auf Zirkonaluminium nicht ein, heifse und konzentrierte greifen es langsam an. Königswasser wirkt in der Kälte nur sehr langsam ein, aber in der Wärme ziemlich rasch. Das beste Lösungsmittel ist die Fluor-

wasserstoffsäure, die in konzentriertem oder verdünntem Zustande selbst in der Kälte die Metallblättchen rasch auflöst.

Die spezifische Gewichtsbestimmung ergab die Werte: 3.88; 3.93 und 3.94.

Die Analyse wurde nach zwei Verfahren ausgeführt: 1. nach J. THOMAS DAVIS jun.<sup>1</sup>: Die Trennung von Aluminium und Zirkonium beruht darauf, daß das Zirkonium aus einer neutralen oder schwachsauren Lösung durch Natriumjodat vollständig gefällt wird, während Aluminium in Lösung bleibt. Eine Probe des fein pulverisierten Materials wurde zunächst durch anhaltendes Glühen auf dem Gebläse in  $ZrO_2$  bzw.  $Al_2O_3$  übergeführt und dann durch Schmelzen mit Natriumbisulfat in Lösung gebracht. Man versetzt die Lösung mit Natriumcarbonat, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, den man mit wenig Salzsäure löst. Hierauf wird Natriumjodat im Überschusse zugefügt und ungefähr eine Viertelstunde erhitzt. Nach dem Absitzen des Niederschlages kann man sofort abfiltrieren, während DAVIS vorschreibt, daß man erst nach 12 Stunden abfiltrieren soll. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, geglüht und gewogen. Im Filtrat wird das Aluminium wie bekannt bestimmt.

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonaluminium <sup>2</sup> . . .	0.0858 g	0.1025 g	0.1049 g
Gefunden $ZrO_2$ . . .	0.0837 g	0.1002 g	0.1024 g
Zr in % . . . . .	72.17	72.32	72.22
Gefunden $Al_2O_3$ . . . .	0.0447 g	0.0532 g	0.0548 g
Al in % <sup>2</sup> . . . . .	27.58	27.47	27.65

Diese Trennungsmethode erwies sich als die genaueste; danach wurde auch das geschmolzene Zirkonaluminium analysiert.

2. Die Methode nach BAILEY<sup>3</sup> liefert sehr schlechte Resultate. Mit dem Zirkonium fällt nämlich eine nicht unwesentliche Menge Aluminium als Hydroxyd mit. Das Aluminium konnte im geglühten Zirkonoxyd mit Kobaltnitrat nachgewiesen werden.

Die Lösung der Sulfate von Zirkonium und Aluminium versetzte man in der Kälte mit frisch destilliertem 30%igen Perhydrol,

<sup>1</sup> Chem. Centrbl. 1889 I, 454.

<sup>2</sup> Nach E. WEDEKIND, Zeitschr. angew. Chem. 1909, 725, enthält das sog. „krystallisierte“ Zirkonium, 37.4 % Aluminium, entsprechend der Formel  $ZrAl_2$ . Obige Analyse führt annähernd auf die Formel  $Zr_4Al_5 - Zr_3Al_4$ .

<sup>3</sup> Journ. Chem. Soc. London 1886, 149.

erhielt aber keinen Niederschlag. Erst auf Zusatz von einigen Tropfen Natriumacetat wurde das Zirkonium gefällt.

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonaluminium . . . .	0.1051 g	0.1109 g	0.0977 g
Gefunden $\text{ZrO}_2$ . . . .	0.1112 g	0.1200 g	0.1004 g
Zr in % . . . . .	78.27	80.05	76.02
Gefunden $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . .	0.0399 g	0.0356 g	0.0387 g
Al in % . . . . .	20.09	16.90	20.48

Aus dem fein pulverisierten Zirkonaluminium fertigten wir Stifte nach dem schon oben beschriebenen Verfahren an. Diese Stifte

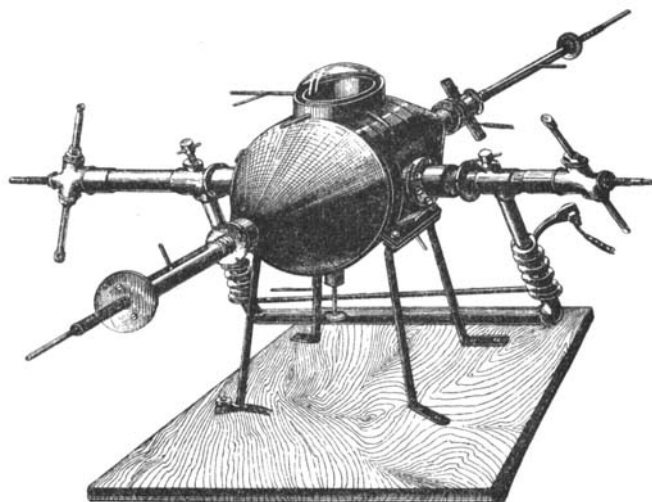


Fig. 1.

leiten den Strom sehr gut, besitzen ferner die angenehme Eigenschaft, sich leicht fritten zu lassen; bei dieser Operation oxydierten sich die Stifte zwar oberflächlich in geringfügiger Weise, obwohl der Druck im Vakuumofen nur 8—10 mm betrug. Die Oxydschicht konnte sehr leicht entfernt werden. Die Stifte zeigten eine wesentlich größere Härte als im ungefrittetem Zustande. Die präparierten Stifte wurden nun ohne weiteres in einem kleinen Vakuumofen unter Zuströmen von Wasserstoff dem elektrischen Flammenbogen ausgesetzt.

Die Elektroden des Apparates waren in horizontaler Richtung beweglich. Bei einer Stromstärke von 40—45 Amp. und 20—25 Volt schmolzen die Elektrodenenden und nach einiger Zeit tropfte geschmolzenes Metall ab. Die Tropfen zeigten tombakähnliches Aussehen, waren durchaus kompakt, ohne Hohlräume. Es gelang auf

diese Weise, 2—3 g des geschmolzenen Metalls aus Zirkonaluminium darzustellen. Beim Zertrümmern desselben im Diamantmörser trat manchmal ein kurzes Aufleuchten auf.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des geschmolzenen Produktes ergab folgende Werte: 5.66; 5.68 und 5.63.

Die Härte beträgt 6.5.

Gegen chemische Agenzien ist das pulverisierte Metall ebenso beständig wie das ungeschmolzene. Nur von Flußsäure wird es vollständig aufgelöst.

Die Analyse, die nach dem DAVISSchen Verfahren ausgeführt wurde, ergab folgende Resultate:

Angewandt:	I.	II.	III.
Metall . . . . .	0.0811 g	0.0545 g	0.0993 g
Gefunden $\text{ZrO}_2$ . . . . .	0.1000 g	0.0673 g	0.1224 g
Zr in % . . . . .	91.22	91.35	91.19
Gefunden $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	0.0130 g	0.0088 g	0.0158 g
Al in % . . . . .	8.48	8.54	8.42

Das Metall ist demnach nicht vollständig rein. Es läßt sich jedenfalls durch wiederholtes oder andauerndes Schmelzen aus Zirkonaluminium ganz aluminiumfreies Zirkonmetall herstellen, in dessen gelang uns das nur mit ganz kleinen Mengen.

Die weiteren Schmelzversuche wurden mit einem von Biermann-Hannover bezogenen pulverförmigen Zirkonmetall und solchem, das aus Kaliumzirkonfluorid von uns selbst hergestellt worden war, ausgeführt. Das von Biermann bezogene Metall hatte einen durchdringenden an organische Substanz erinnernden Geruch, welcher jedenfalls durch die Anwesenheit von Alkohol, der als Schutzmittel gegen Oxydation zugegeben wird, teilweise verursacht wird. Unter großen Schwierigkeiten war es möglich, die organischen Beimengungen zu entfernen. Selbst nach tagelangem Extrahieren des Pulvers in absolutem Alkohol und Äther machte sich der Geruch nach organischer Substanz noch bemerkbar. Das auf diese Weise gereinigte Metall konnte nun in Stiftenform geprefst werden, die aber leider beim Fritten in Stücke zersprangen. Nachdem aber die Stifte zuvor im Wasserstoffstrom ca. 2 Stunden auf die mit einem Verbrennungs- ofen erreichbare Temperatur erhitzt worden waren, konnten sie zum Fritten verwendet werden. Der Wasserstoff war aufs sorgfältigste gereinigt worden. Er mußte vollständig frei von Sauerstoff sein, denn schon die geringste Menge dieses Gases führte eine Oxydation

der Stifte herbei. In einer Quarzröhre konnten bequem 2—3 Stifte nach dem oben angegebenen Verfahren erhitzt werden.

Mit den gefritteten Stiften wurden nun im Vakuumofen die nachfolgenden Versuche ausgeführt. Zunächst soll an Hand bei-

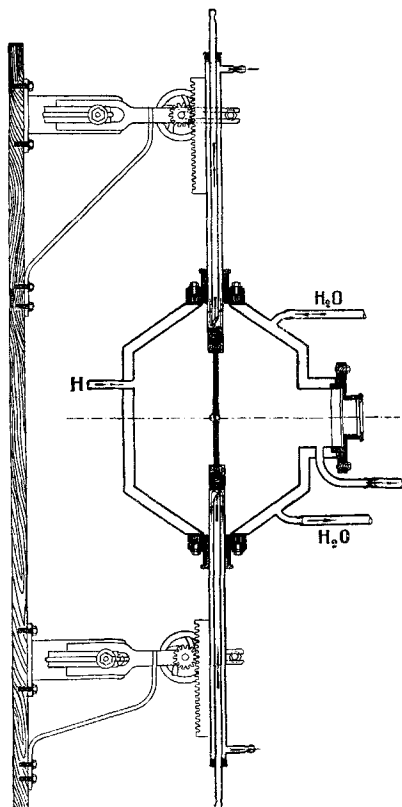


Fig. 2.

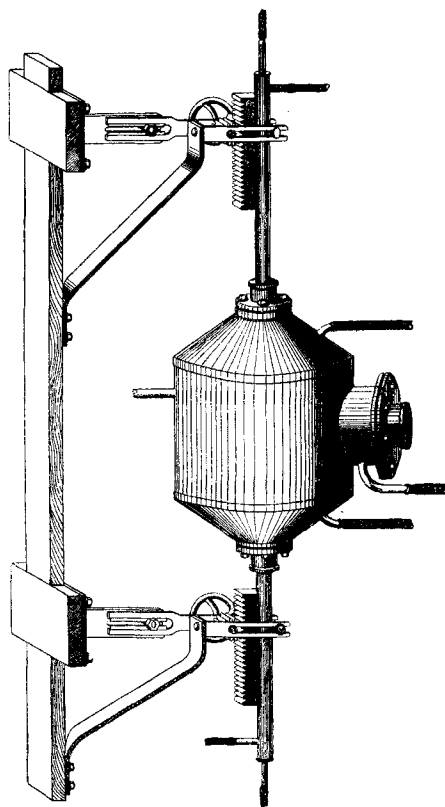


Fig. 3.

stehender Fig. 2 u. 3 über die Konstruktion der Ofen berichtet werden.

#### 4. Konstruktion des Vakuumofens.

##### Schmelzen im Wasserstoffvakuum.

Der Ofen besteht aus einem geräumigen Gefäß aus Kupferblech, welches die Form eines stehenden Zylinders mit beiderseits aufgesetzten Kegeln hat. Die Spitzen dieser Kegel sind abgestumpft und zum Einführen von Elektroden eingerichtet. Das Metallgefäß ist von einem zweiten größeren von derselben Form umgeben; der

Hohlraum wird von Wasser zur Kühlung des ganzen Systems durchflossen.

Die Elektroden sind in senkrechter Richtung beweglich und zu diesem Zwecke an ihren beiden Enden mit einem Zahngestänge versehen, das in ein Zahnrad mit Handscheibe eingreift. Durch Drehen der Zahnräder können die Elektroden, welche in Stopfbüchsen gedichtet sind, einander genähert oder voneinander entfernt werden.

Die Elektroden sind an ihrem einen Ende mit Gewinden versehen, auf welche die Klemmvorrichtung zur Befestigung von Stiften des geprefsten Zirkonimpulvers geschraubt werden können. Da zu erwarten war, daß die Elektrodenenden beim Schmelzprozeß sehr heiß werden würden, mußte für eine gute Kühlung Sorge getragen werden; man erreichte dies dadurch, daß man die Elektrodenhalter mit kaltem Wasser durchströmen ließ, welches durch eine dünne Kupferröhre in das Innere des Elektrodenraumes eingeführt wurde, so daß die Elektrodenwandungen eine starke Kühlung erfahren.

Als positive Elektrode diente die obere Elektrode samt dem Kupferkessel, an welchem das positive Kabel direkt angeschlossen war. Die untere Elektrode mußte daher vom Kupferkessel isoliert sein. Dies wurde dadurch erreicht, daß die Messingplatte, durch welche die untere Elektrode hindurchgeführt wurde, mittels Stoffgummi vom Apparate isoliert war. Die Schrauben, welche diese Platten befestigten, waren mit Hartgummiisolationen versehen.

Bei einer anderen Ofenkonstruktion wurde noch ein magnetisches Gebläse eingebaut; dieser Ofen ist in Fig. 1 abgebildet und ist in seiner Wirkungsweise wohl ohne weiteres verständlich.

Die Wasserstoffzufuhr wurde durch einen Quetschhahn reguliert. Es erwies sich als sehr vorteilhaft, den Apparat zuerst zu evakuieren und hierauf den Wasserstoff zuströmen zu lassen, bis der Ofenraum damit angefüllt war. Alsdann begann man unter Zuströmenlassen von Wasserstoff das Evakuieren von neuem und setzte dasselbe so lange fort, bis im Innern des Apparates ein Druck von 10—11 mm erreicht war. Nach Erreichung dieses Vakuums wurde zwischen den Stiften ein Lichtbogen erzeugt. Es zeigte sich, daß der obere Stift, welcher den positiven Pol darstellte, schmolz, während der untere, als negativer Pol, höchstens zum Rotglühen kam. Unter Einhaltung des richtigen Elektrodenabstandes, ungefähr 2—3 mm, schmolz das



Metall Tropfen um Tropfen auf die untere Elektrode ab, Stalagmiten bildend, die mitunter bei einem Durchmesser von 3—4 mm eine Länge von 2—3 cm erreichten.

Bevor das Zirkon im Vakuum geschmolzen wurde, führte man einen Schmelzversuch bei gewöhnlichem Drucke im Wasserstoffstrom aus. Der Wasserstoff wurde in einem größeren Apparate dargestellt und durch eine Serie von Waschflaschen gereinigt, bis die gasanalytische Untersuchung keinerlei Verunreinigung mehr erkennen liefs; dann wurde er getrocknet und über erhitzte Kupferspiralen und Kupferdrehspäne und dann in den Schmelzapparat geleitet, in dem der Lichtbogen erzeugt wurde.

Derselbe war äufserst unruhig und rifs öfters ab. Das Metall schmolz zwar, wurde aber in kleine Kügelchen zersprengt. Es war so unmöglich, das Metall zum Abtropfen zu bringen und nennenswerte Mengen darzustellen, da es aufserordentlich schwer war, die Luft aus dem Apparat vollständig durch Wasserstoff zu verdrängen. Nach diesen resultatlos verlaufenen Versuchen gingen wir zu solchen im Vakuum über, die ganz befriedigend ausfielen.

Das Metall schmolz unter lebhafter Lichtentwicklung, so dafs man sich die Augen mit sehr dunklen Gläsern schützen mufste. Der Flammenbogen brannte ruhig, die aufgewandte Stromstärke schwankte zwischen 60 und 70 Amp. bei 20—25 Volt.

#### Schmelzversuche in einer Stickstoffatmosphäre.

Der aus einer Bombe entnommene Stickstoff wurde zur Reinigung von beigemengtem Sauerstoff über glühende Kupfer- und Eisenspiralen und dann in den Schmelzapparat geleitet, der mit zwei Sicherheitsflaschen versehen war. Man versuchte zunächst das Zirkonium bei gewöhnlichem Drucke zu schmelzen. Der erzeugte Lichtbogen verbreitete ein weniger intensives Licht als im Wasserstoffstrom. Der Schmelzprozess verlief äufserst träge. Das Metall tropfte sehr langsam ab und bildete ebenfalls Stalagmiten, die aber in diesem Falle einen weit geringeren Durchmesser aufwiesen und nur eine Höhe von 1—2 cm erreichten.

Die Stromstärke betrug 60—80 Amp. bei 25 Volt.

Es mufste eine höhere Stromstärke angewendet werden, als bei den Schmelzversuchen im Wasserstoffstrom.

Das geschmolzene Metall besitzt oberflächlich ein viel dunkleres Aussehen als das im Wasserstoffstrom gewonnene. Aufserdem weist

es im Innern viel mehr Hohlräume auf. Die qualitative Analyse ergab, daß kein Stickstoff aufgenommen wurde.

Die Analyse des geschmolzenen Produktes ergab folgende Zahlen:

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonmetall . . . . .	0.0422 g	0.0853 g	0.0831 g
Gefunden $\text{ZrO}_2$ . . . . .	0.0570 g	0.1158 g	0.1122 g
	99.76 % Zr	100.42 % Zr	99.89 % Zr

Ein Versuch, das Zirkonium im Stickstoffvakuum zu schmelzen, lieferte dieselben Resultate.

Wie bei den Versuchen im Wasserstoffstrom, so trat bei genanntem Versuche ein grauer Beschlag beim Schmelzprozesse auf, der sich hauptsächlich an den Elektroden absetzte und aus Zirkondioxyd bestand.

#### Schmelzversuche in einer Ammoniakatmosphäre.

Das Ammoniak wurde ebenfalls einer Bombe entnommen und direkt in den Apparat geleitet. Der erzeugte Flammenbogen war von einem gelben Saume umhüllt. Es trat wiederum der charakteristische Beschlag von Zirkondioxyd an den Elektroden auf. Das Metall tropfte wie im vorhergehenden Versuche langsam ab unter Bildung von unregelmäßig geformten Stücken.

Die Stromstärke betrug bei diesen Versuchen eigentümlicherweise über 120 Amp. bei 10—12 Volt.

Das geschmolzene Material war mit einer grauen bis dunklen Schicht überzogen, die mit einer Feile leicht entfernt werden konnte. Es erwies sich als vollständig frei von Stickstoff.

Die Analyse des geschmolzenen Produktes lieferte folgende Zahlen:

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonmetall . . . . .	0.0731 g	0.0755 g	0.1140 g
Gefunden $\text{ZrO}_2$ . . . . .	0.0985 g	0.1018 g	0.1538 g
	99.69 % Zr <sup>1</sup>	99.75 % Zr	99.81 % Zr

Bei diesen hohen Temperaturen scheint Zirkonium mit Stickstoff oder Wasserstoff nicht zu reagieren.

---

<sup>1</sup> Vgl. hingegen E. WEDEKIND, *Zeitschr. angew. Chem.* 1909, 728—730; WEDEKIND fand in einem von W. v. BOLTON für ihn geschmolzenen Zirkoniummetall (ebenfalls im Vakuumofen) nur 88.42 % Zr, sowie 8.97 % O u. 1.55 N.

### Physikalische Eigenschaften.

Das geschmolzene Zirkonium ist oberflächlich etwas angelaufen; zertrümmerte Stücke weisen lebhaften Metallglanz auf, der selbst durch langes Liegen in der Laboratoriumsluft nicht verändert wird. Größere Metallstücke zeigen messing- bis tombakfarbige Anlauf-farben, beim Erhitzen im Thermostaten werden sie mitunter auch blau. Die Farbe auf der Bruchfläche ist weiß, ähnlich wie Gußeisen. Die Härte liegt zwischen 7 und 8, Quarz wird noch geritzt, während dies bei Topas nicht der Fall ist. Zirkonmetall hat also eine wesentlich geringere Härte als MOISSAN angibt, dessen Metall Rubin ritzte. Die große Härte dieses Metalls ist auf Gehalt an Carbid zurückzuführen, welches fast die Härte des Diamanten erreicht.

Das Metall ist sehr spröde. Im Diamantmörser läßt es sich durch einen leichten Schlag sehr leicht zertrümmern. Hierbei tritt ein blitzartiges Aufleuchten auf.

#### Spezifisches Gewicht.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurde an zwei verschiedenen Metallstücken ausgeführt und ergab:

$$s = 6.400 \text{ (bei } 18^{\circ}, \text{ bezogen auf den luftleeren Raum).}$$

Das ungeschmolzene Biermannsche Metall hat ein spez. Gew. von 5.17.

Wenn man die gefundenen Werte für das geschmolzene Metall mit denen früherer Autoren vergleicht, so ergibt sich, daß sie bedeutend höher sind, als die von TROOST<sup>1</sup> und MOISSAN<sup>2</sup> angegebenen.

TROOST fand für aluminiumhaltiges Metall  $s = 4.15$ , und MOISSAN erhielt für sein carbidhaltiges Metall  $s = 4.25$ . Das spezifische Gewicht von Zirkonium ist nach MEYER<sup>3</sup> 4.08. E. WEDEKIND<sup>4</sup> fand, daß das nach dem BERZELIUSschen Verfahren dargestellte und in dem elektrischen Vakuumofen von Siemens & Halske mehrmals umgeschmolzene Metall Werte für das spezifische Gewicht ergab ( $s = 6.4$ ), die fast um  $2\frac{1}{2}$  Einheiten höher waren als MOISSAN, bzw. TROOST für das Carbid- bzw. aluminiumhaltige Element angaben. Der Wert WEDEKINDS stimmt also genau mit dem von uns ermittelten überein.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 61, 109; *Jahresber.* 1865, 182.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 116, 1222—1224; *Chem. Centrbl.* 93 II, 91.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 37.

<sup>4</sup> *Chem. Ztg.* 1908, 259.

Das Atomvolumen des Zirkoniums liegt nach E. WEDEKIND mit einem ungefähren Mittelwert von 14.5 zwischen den Atomana-  
logen (Germanium und Zinn, bzw. Titan und Cer). Nach einer  
weiteren Untersuchung von E. WEDEKIND und S. J. LEWIS<sup>1</sup> ergab  
sich für ein Muster, das 95.5% Zr und 4.14% O enthielt, das Atom-  
volumen zu 14.

Aus dem von uns gefundenen spezifischen Gewicht des regu-  
linischen Zirkoniums ergibt sich das Atomvolumen zu 14.2.

Dieser Wert ist natürlich beträchtlich niedriger als der, welchen  
man früher aus den wesentlich kleineren spezifischen Gewichten er-  
rechnete.

### Spezifische Wärme.

Die Bestimmungen werden in einem DEWARSchen Gefäß vor-  
genommen.

	I.	II.	III.	IV.
Zirkonium angewandt	10.6399 g	15.6958 g	12.5394 g	11.4228 g
Anfangstemperatur .	18.830°	18.470°	19.230°	18.280°
Korrig. Endtemperat.	19.456°	19.388°	19.967°	18.951°
Temperaturdifferenz .	0.626°	0.918°	0.737°	0.671°
Siedepunkt d. Wassers	98.546°	98.567°	98.584°	98.661°
Wasserwert d. Gefäßes	8 cal	8 cal	8 cal	8 cal
Spezifische Wärme .	0.0806°	0.0801°	0.0810°	0.0799°

Mittelwert: 0.0804.

Unter Berücksichtigung des Wasserwertes berechnet sich aus  
den angeführten Resultaten ein Mittelwert von 0.0804, der be-  
deutend höher als der theoretische Wert für die Atomwärme ausfällt.

Aus dem gefundenen Werte berechnet sich die Atomwärme des  
regulinischen Zirkons zu 7.3164, wie er in gleicher Höhe von  
keinem anderen Element bis jetzt festgestellt wurde. Das regulinische  
Zirkonium folgt also wie das ihm nahe verwandte Silicium dem  
DULONG-PETITSchen Gesetz höchst ungenau.

MIXTER und DANNA<sup>2</sup> fanden die spezifische Wärme eines  
aluminium- und siliciumhaltigen Präparates zu 0.0660. E. WEDE-  
KIND<sup>3</sup> bestimmte die spezifische Wärme von verschiedenen Zirkonium-  
sorten mit dem BUNSENSchen Eiscalorimeter. Unter Berücksichtigung

<sup>1</sup> Chem. Ztg. Rep. 1908, 735.

<sup>2</sup> Ann. 169, 388.

<sup>3</sup> Chem. Ztg. 1908, 429.

der spezifischen Wärme der quantitativ bestimmten Verunreinigungen ergab sich für ein 91.4%<sub>0</sub>iges Material der Wert 0.06725, woraus sich die Atomwärme des Zirkoniums zu 6.1 berechnet. Nach einer neuen Angabe fanden E. WEDEKIND und S. J. LEWIS<sup>1</sup> für ein Muster von 95.55%<sub>0</sub> Zirkon und 4.14%<sub>0</sub> O für die Atomwärme 6.078 und 6.753.

## Chemische Eigenschaften.

### 1. Verhalten gegen Sauerstoff.

Zirkonium in kompakten Stücken muß vor dem Gebläse stark erhitzt werden, bis es in kleinere Stücke zerfällt und unter Aufleuchten zu einem weißen Pulver verbrennt. Wird pulverisiertes Zirkonium an der Luft oder im Sauerstoffstrom erhitzt, so tritt schon bei beginnender Rotglut ein momentanes Aufleuchten und Verglühen ein. Im Sauerstoff verbrennt das Zirkonium unter starker Lichtentwicklung, so daß die Augen geblendet werden.

Die Sauerstoffaufnahme findet in kurzer Zeit statt. Es gelingt selbst bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur im Sauerstoff nicht, das Zirkonium vollständig in Zirkondioxyd überzuführen.

Verbrennung im Porzellanschiffchen:

Zirkonium: 0.1090 g

1 Stunde im Sauerstoff geglüht, 0.0279 g Sauerstoffaufnahme

2 Stunden „ „ „ konstant

6 „ „ „ „ „

entsprechend: 25.59%<sub>0</sub> (bezogen auf Metall).

Theoretisch: 35.16%<sub>0</sub>.

Die gleiche Sauerstoffaufnahme erhielt man auch als das Zirkonmetall in einem Porzellantiegel auf dem Bunsenbrenner längere Zeit erhitzt wurde.

Daraus ergibt sich, daß das Zirkonium beim Verbrennen an der Luft nur teilweise in Zirkondioxyd übergeht. Wahrscheinlich entsteht ein Gemenge dieses normalen Oxyds mit einer niedrigeren Oxydationsstufe. Wir werden auf diese Erscheinung bei der Untersuchung des Zirkonwasserstoffs nochmals zu sprechen kommen.

---

<sup>1</sup> Chem. Ztg. 1908, 735.

### Bestimmung der Verbrennungswärme.

Die Bestimmung wurde mit Hilfe der KRÖCKERSchen Bombe ausgeführt, nach dem von MUTHMANN und WEISS<sup>1</sup> beschriebenen Verfahren. Das geschmolzene Metall scheint mit großer Heftigkeit zu verbrennen und unter bedeutender Wärmekonzentration, denn am Boden des Schamotteschälchens sammelte sich das Reaktionsprodukt in geschmolzenem Zustande an.

Die bei diesen Versuchen ermittelten Zahlenwerte sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen:

#### Verbrennungswärme des geschmolzenen Zirkoniums.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Zirkoniummetall .	0.4958 g	0.5467 g	0.3451 g	0.6130 g	0.8276 g
Anfangstemperatur .	17.820°	17.675°	17.060°	17.140°	17.275°
Korrig. Endtemp. .	18.180°	18.070°	17.315°	17.580°	18.850°
Temperaturdifferenz	0.360°	0.395°	0.255°	0.440°	0.575°
Wasserwert d. Kal.					
Wassers . . . .	2400 g	2400 g	2400 g	2400 g	2400 g
Wasserwert des					
Calorimeters . .	413.8 g	413.8 g	413.8 g	413.8 g	413.8 g
Gesamtwasserwert .	2813.8 g	2813.8 g	2813.8 g	2813.8 g	2813.8 g
Wärmeentwicklung	1016.72 cal	1115.56 cal	720.17 cal	1242.65 cal	1667.54 cal
Ab Wärme aus dem					
Eisendraht . . .	44.48 cal	44.48 cal	44.48 cal	44.48 cal	44.48 cal
Wärme a. Zirkonium	972.24 cal	1071.08 cal	675.69 cal	1198.17 cal	1623.06 cal
Verbrennungswärme					
des Zirkoniums .	1960.8 cal	1959.1 cal	1958.0 cal	1954.6 cal	1961.1 cal

Mittelwert: 1958.7 cal.

Verbrennungswärme pro 1 Äquivalent: 44.56 cal.

Das Zirkonium verbrennt bei dem hohen Druck des Sauerstoffs in der calorimetrischen Bombe glatt zu Zirkondioxyd, wie aus folgenden Analysen des Verbrennungsproduktes ersichtlich ist.

Das geschmolzene Reaktionsprodukt wurde fein pulverisiert und mit Natriumbisulfat aufgeschlossen. Die Lösung der Schmelze, die nur Spuren von Eisen enthielt, wurde mit Ammoniak gefällt und Zirkon im übrigen in bekannter Weise als Oxyd bestimmt.

	I.	II.
Angewandt $ZrO_2$ :	0.0626 g Substanz	0.0414 g
Gefunden $ZrO_2$ :	0.0630 g „	0.0420 g

<sup>1</sup> Ann. 331, 37.

Das Biermannsche Material ergab die Verbrennungswärme: 57.29 cal pro Äquivalent.

Die Verbrennungswerte dieses Metalls sind demnach höher als jene des geschmolzenen Metalls. Dies ist zum Teil auf den Wasserstoffgehalt (1.6% s. Analysen S. 277), vielleicht zum Teil auf die Beschaffenheit des Metalls zurückzuführen. Das amorphe Metall ist wohl durch den Schmelzprozeß krystallin geworden. Die Wände der Bombe und das Schamotteschälchen waren mit einem schwachen Anflug von Oxyd bedeckt.

## 2. Verhalten gegen Halogene.

Das Chlor wurde aus Kaliumpermanganat und Salzsäure entwickelt. Um es vollständig vom Sauerstoff zu befreien, leitete man es über vorgeschaltete nur schwach geglühte Zirkonproben, die von dem geprefsten Material als Abfälle erhalten waren, und dann über das im Schiffchen befindliche pulverisierte Zirkonium.

Angewandt: 0.1034 g Zirkonium.

Nach 2 stündigem Erhitzen in einem Verbrennungssofen sublimierte das Zirkontetrachlorid in schönen Krystallen. Man erhitze im ganzen 5 Stunden, ohne daß es gelang, das Zirkonium im Chlorstrom vollständig zu verflüchtigen. Das Schiffchen enthielt noch eine geringe Menge Zirkonoxyd, die man mit Kohle mischte und weitere 4 Stunden im Chlorstrom erhitze, wobei sich dann das Gemisch bis auf einen Rückstand von 0,0057 g verflüchtigte.<sup>1</sup>

Flüssiges Brom und Joddämpfe sind ohne sichtbare Einwirkung. Bei der Behandlung des Zirkoniums mit Joddämpfen beim Erhitzen trat eine sofortige Oxydation des Zirkoniums ein, ohne daß das Jod auf Zirkonium reagierte. Gegen die übrigen chemischen Agenzien zeigte das pulverförmige Metall analoge Eigenschaften wie das ungeschmolzene.

## 3. Verhalten gegen Wasserstoff

Wie schon eingangs dieser Abhandlung erwähnt wurde, fand CL. WINKLER,<sup>2</sup> daß bei der Reduktion von Zirkondioxyd mit Magnesiummetall im Wasserstoffstrom sich eine nicht unbeträchtliche

---

<sup>1</sup> E. WEDEKIND und S. J. LEWIS, *Zeitschr. angew. Chem.* 1909, 725, hatten bei Ausführung unserer Analysen ihre interessante Arbeit über den gleichen Gegenstand noch nicht veröffentlicht.

<sup>2</sup> l. c.

Menge des Zirkonwasserstoffs von der Formel  $\text{ZrH}_2$ <sup>1</sup> bildet. Dasselbe stellte ein samtschwarzes Pulver dar und entwickelte beim Versetzen mit Salzsäure ein auffallend unangenehm riechendes Gas, das in Silbernitrat geleitet, einen teils dunkelfarbigem, teils graugelben Niederschlag erzeugte.

Einen genau nach der Formel  $\text{ZrH}_2$  zusammengesetzten und mit oben genannter Eigenschaft ausgestatteten Körper erhielten wir, als wir Wasserstoff über pulverisiertes rotglühendes Zirkonium leiteten.

Der Wasserstoff wurde aus Zink und Schwefelsäure in einem besonders großen Apparat hergestellt, dessen einmalige Füllung gestattete, mehrere Wochen lang Gas zu entnehmen. Es wurde durch eine vorgelegte Flasche mit Bleiacetat, 2 Flaschen mit saurem Kaliumpermanganat, 2 Flaschen Silbernitrat, 2 weitere Flaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und durch Kupfer- und Eisenspiralen gereinigt, die sich in einem Eisenrohr von 1 m Länge befanden.

Erst nachdem die gasanalytische Untersuchung des Gases keinerlei Verunreinigungen erkennen liefs, erhitze man das pulverisierte Zirkonium in einem Verbrennungsofen in einer Glasröhre auf Rotglut, um die Einwirkung des Wasserstoffs auf die Substanz verfolgen zu können. An das ganze System waren 2 Sicherheitsflaschen angeschaltet, außerdem wurden der Substanz in der Verbrennungsröhre noch Kupfer- und Eisenspiralen vorgelegt. Der Wasserstoff reagierte mit dem Zirkonium ohne jede Feuererscheinung und dieses ging allmählich in ein samtschwarzes Pulver über. Nach 2stündigem Erhitzen wurde der Versuch abgebrochen. Es hatte eine Wasserstoffaufnahme stattgefunden, die wir auf qualitativem Wege nachweisen konnten. Erhitze man nämlich die Substanz in einem trockenen Reagenzglase, so fand schon bei mäßiger Erwärmung ein Aufleuchten und Verpuffen statt, wobei sich an den kälteren Teilen des Probierrglases ein deutlicher Wasserbeschlag ansetzte.

Das Metall hatte sich aber hiebei etwas oxydiert, jedenfalls mischte sich während des Versuches dem Wasserstoff etwas Luft bei, wodurch die Oxydation herbeigeführt wurde. Wir führten daher die folgenden Versuche unter Druck aus, und zwar in der Art, daß am Ende des ganzen Versuchsapparates, also hinter den Sicherheits-

---

<sup>1</sup> HOLLEFREUND, will einen Zirkonwasserstoff  $\text{ZrH}_4$  hergestellt haben; er will sogar Analysenzahlen erhalten haben. Siehe hierzu: C. R. Böhm, *Chem. Ztg.* 1907, Nr. 79.



flaschen, ein Quetschhahn angebracht wurde, durch dessen Regulierung eine Drucksteigerung im Apparate hervorgerufen wurde. Bei Undichtheiten des Apparates ging wohl eine geringe Menge Wasserstoff verloren, aber ein Eintreten von Luft wurde auf diese Weise verhindert. Die Anwendung von Glasröhren mußte bei dieser Anordnung bald verlassen werden, da diese in der Hitze dem Drucke nicht standhielten. Selbst die schwerschmelzbarsten Gläser erwiesen sich als völlig unbrauchbar, deshalb wurde eine Röhre aus sogenanntem englischen Quarzglas verwendet. Es zeigte sich indessen auch hier, daß eine geringe Oxydation des Zirkoniummetalls nicht ganz verhindert werden konnte. Eine Übereinstimmung der Versuche bezüglich der Wasserstoffaufnahme konnte deshalb auch nicht erzielt werden; offenbar ist diese Art von Quarzgläsern nicht vollkommen undurchlässig für Gase. Zu ganz befriedigenden Versuchen gelangten wir schließlich, als das Erhitzen in einer Porzellanröhre von 50 cm Länge und 2 cm Weite unter Vorschaltung von Stücken geprefsten Zirkonmetalls vorgenommen wurde. Diese durften natürlich nur schwach erwärmt werden, wenn sie ihren Zweck — die Entfernung der letzten Spuren von Sauerstoff — vollkommen erfüllen sollten, was sie auch in befriedigender Weise taten.

Man erhielt unter Einhaltung all der beschriebenen Vorsichtsmaßregeln folgende Werte:

	I.	II.	III.
Zirkonium angewandt:	0.1000 g	0.1000 g	0.1000 g
Gewichtszunahme in 2 Std.:	0.0022 g	0.0022 g	0.0022 g
„ „ 4 „	konstant	konstant	konstant
„ „ 6 „	„	„	„

Der Versuch I wurde bei mäßiger Rotglut vorgenommen; II und insbesondere III bei Weißglut.

Das Äquivalentverhältnis von Zirkonium und Wasserstoff berechnet sich aus diesen Versuchen:

$$\text{Zr} : \text{H} = 1 : 2.04.$$

Die Wasserstoffaufnahme geht ziemlich langsam vor sich. Das Reaktionsprodukt verändert beim Aufbewahren im Vakuum sein Gewicht nicht.

Um zu ermitteln, ob die oben angegebene Gewichtszunahme auch wirklich auf Bildung von Wasserstoffmetall beruhte, wurde die Substanz im Sauerstoff verbrannt und der Wasserstoff direkt ermittelt.

Angewandt: 0.1022 g Substanz. Gefunden: 0.0166 g Wasser.

Daraus berechnen sich 0.00184 g Wasserstoff. Es zeigte sich, daß die Verbrennung im Sauerstoffstrom sehr rasch vor sich ging. Der Zirkonwasserstoff verbrannte mit bläulich, manchmal gelblich gefärbter Flamme unter starker Lichtentwicklung. Das zu niedrige Resultat der Wasserstoffbestimmung ist wohl darauf zurückzuführen, daß bei der heftigen Verbrennung der Wasserstoff nicht vollständig gebunden wurde und teilweise im freien Zustande durch das ganze System hindurchging.

Die Bestimmung des Wasserstoffs wurde nun in der Weise vorgenommen, daß die Substanz im Verbrennungsrohr erhitzt, das erhaltene Gasgemenge über Kupferoxyd und einige Stücke platinirten Quarzes und dann durch ein Chlorcalciumrohr geschickt wurde. Hinter dieses schaltet man eine Capillare mit einer etwa 10 cm langen Schicht von Palladiumasbest und ein weiteres Chlorcalciumrohr an. Am Ende des ganzen Systems befand sich ein Chlorcalciumschutzrohr.

Die Bestimmung ergab nunmehr folgende Werte:

	I.	II.
Angewandt: Substanz ( $\text{ZrH}_2$ ) . . . . .	0.1022 g	0.1022 g
Gewichtszunahme: 1. Chlorcalciumrohr:	0.0160 g	0.0155 g
2. „	0.0060 g	0.0055 g
Wasser:	0.0220 g	0.0210 g
Berechnet $\text{H}_2$ : . . . . .	0.00244 g	0.00233 g

Die Übereinstimmung der Werte ist also eine recht gute. Es stehen sich die Werte 0.0022 g Wasserstoff und 0.00244 g bzw. 0.00233 g Wasserstoff gegenüber. Bei der Verbrennung des Zirkonwasserstoffs bildete sich ein weißgrünstichig gefärbtes weißes Oxyd.

Die bei der Verbrennung des Zirkonwasserstoffs erhaltenen Gewichtsmengen dieses Oxyds entsprachen nicht derjenigen Quantität, welche man hätte erwarten sollen, wenn das Zirkoniummetall unter den angegebenen Umständen zu Dioxyd verbrannt wäre. Die Gewichtszunahmen bei der Verbrennung entsprachen bei den vorher erwähnten drei Bestimmungen scharf und in voller Übereinstimmung der einzelnen Versuche untereinander der Bildung von Zirkon- sesquioxyd  $\text{Zr}_2\text{O}_3$ . Diese Erscheinung war an sich nicht mehr besonders auffällig, da schon bei der Untersuchung der verschiedenen Zirkoniumproben in Sauerstoff sich deutliche Kennzeichen für die Existenz eines solchen Oxyds ergaben. Die quantitative Untersuchung der Verbrennungsprodukte konnte hier eine weitere Ent-

scheidung herbeiführen, indem bei der Überführung des Verbrennungsproduktes ( $\text{Zr}_2\text{O}_3$ ) in Zirkondioxyd eine Gewichtszunahme um 1 Äquivalent Sauerstoff pro Atom Zirkonium eintreten mußte.

Das Verbrennungsprodukt wurde deshalb mit Natriumbisulfat aufgeschlossen, das Zirkon mit Ammoniak gefällt und in üblicher Weise in Oxyd übergeführt. Es ergaben sich dabei folgende Werte:

	I.	II.
Angewandt . . . . .	0.0572 g ( $\text{Zr}_2\text{O}_3$ )	0.0549 g ( $\text{Zr}_2\text{O}_3$ )
Gefunden . . . . .	0.0610 g ( $\text{ZrO}_3$ )	0.0584 g ( $\text{ZrO}_2$ )
Sauerstoffaufnahme . . .	0.0038 g	0.0035 g

Es ergibt sich dann:

$$\begin{array}{l|l} \text{I. } \frac{0.04513}{0.0038} = \frac{91}{X} & \text{II. } \frac{0.04321}{0.0035} = \frac{91}{X} \\ X = 7.66 & X = 7.37 \end{array}$$

Als Äquivalentsverhältnis des Verbrennungsproduktes berechnet sich:

I.  $\text{Zr}:\text{O} = 2:3.022$

II.  $\text{Zr}:\text{O} = 2:3.077.$

Zur Beurteilung dieser Resultate ist es nötig, zu wissen, daß die Fällung des Zirkons aus Natriumbisulfatlösung mit Ammoniak recht genaue Werte liefert. Das nach dem Glühen erhaltene Oxyd ist bei genügendem Auswaschen des Niederschlages vollständig frei von Natriumsulfat. Auch ein Auskochen des geglühten Oxyds mit verdünnter Salzsäure und Versetzen der Lösung mit Chlorbarium liefs Schwefelsäure auch nicht in Spuren nachweisen.

Zudem wurden noch kontrollierende Aufschließungsversuche mit spektroskopisch reinem Zirkonoxyd in genau derselben Weise angestellt wie bei den oben angeführten Analysen.

Es wurden immer sehr genaue Resultate erhalten, und zwar war das Endprodukt nach dem Glühen stets frei von Alkalisulfat und sein Gewicht stimmte vollkommen überein mit dem des verwendeten Ausgangsmaterials.

	I.	II.
Angewandt:	0.1843 g $\text{ZrO}_2$	0.1345 g $\text{ZrO}_2$
Gefunden:	0.1845 g $\text{ZrO}_2$	0.1348 g $\text{ZrO}_2$

Das geringe Plus an Gewicht ist selbstverständlich auf einen nie zu vermeidenden Kieselsäuregehalt zurückzuführen.

Damit dürfte die Existenz des Zirkonsesquioxids genügend bewiesen sein. Dieses bisher nicht bekannte Oxyd des Zirkoniums zeigte eine auffallende Beständigkeit; beim Glühen in der Luft geht es nur äußerst langsam und unvollkommen in Zirkondioxyd über. Durch Verbrennung von Zirkonwasserstoff entsteht also bei gewöhnlichem Druck das Sesquioxid. Verbrennt man das Metall im komprimierten Sauerstoff (25 Atm.), dann entsteht Dioxyd (s. Bestimmung der Verbrennungswärme).

### Analyse von Zirkonmetall.<sup>1</sup>

Da wir fanden, daß Flußsäure das beste Lösungsmittel für Zirkonium ist, so führten wir eine Anzahl von Analysen unter Zuhilfenahme dieses Lösungsmittels aus. Das fein pulverisierte Metall versetzte man in einem kleinen Platintiegel mit 5 ccm Wasser und gab sodann einige Kubikzentimeter einer 40%igen Flußsäure hinzu. Dadurch löste sich das Metall sehr rasch und vollständig auf. Dann wurde die Flußsäure durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt, worauf der Tiegelinhalt in ein Becherglas hinüberspült und Zirkon mit Ammoniak in möglichst geringem Überschuß gefällt wurde, so daß die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak roch. Nach dem vollständigen Wegkochen des Ammoniaks wurde filtriert unter Zusatz von wenigen Tropfen Ammoniak und nach dem Auswaschen des Niederschlages letzterer am Gebläse scharf geglüht und sodann gewogen.

Von einem bestimmten Augenblick des Auswaschens an ging das Zirkonhydroxyd kolloidal durchs Filter, konnte aber nach Eindampfen des Waschwassers und Fällen mit Ammoniak wieder gewonnen werden. Das geglühte Zirkonoxyd hatte immer einen Stich ins Grüne. Es gelang niemals, es vollständig weiß zu erhalten.

Die drei angeführten Analysen lassen erkennen, daß bei Anwendung von größeren Mengen von Flußsäure die Werte für Zirkonium immer geringer wurden.

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonmetall. . . .	0.1008 g	0.0813 g	0.0988 g
Zusatz von H <sub>2</sub> O . .	5 ccm	5 ccm	5 ccm
„ „ HF (40%ig) . .	1 ccm	2 ccm	3 ccm
Gefunden ZrO <sub>2</sub> . . .	0.1284 g	0.0998 g	0.1200 g
	94.24 % Zr	90.79 % Zr	88.78 % Zr

<sup>1</sup> Siehe Anmerkung auf S. 265 u. 271.

Hieraus scheint hervorzugehen, daß bei der Behandlung des Zirkoniums mit Flußsäure bzw. bei Abrauchen der damit erhaltenen Lösung eine geringe Verflüchtigung einer Zirkonverbindung (wahrscheinlich Zirkontetrafluorid) stattfindet.

Die Anwendung konzentrierter Schwefelsäure zum Aufschließen von Zirkonium ist ebenfalls nicht empfehlenswert. Das Gleiche gilt von Schwefelsäure 2:1. Man muß mindestens 1 Tag mit solcher Säure erhitzen und dann gelingt es noch nicht, das Metall vollständig in Lösung zu bringen. Demgemäß waren auch die nach dieser Methode erhaltenen Analysenresultate immer viel zu niedrig.

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonium . . . .	0.0918 g	0.0807 g	0.7040 g
Rückstand . . . .	0.0019 g	0.0024 g	0.0027 g
„ . . . .	2.06 ‰	2.97 ‰	3.83 ‰
Gefunden $\text{ZrO}_2$ . . .	0.1202 g	0.1045 g	0.0905 g
	96.87 ‰ Zr	95.80 ‰ Zr	95.11 ‰ Zr

Da das Zirkonium von konzentrierter Schwefelsäure nur sehr langsam aufgelöst wird, so versuchten wir durch Schmelzen mit Natriumbisulfat zu einem günstigeren Resultate zu gelangen. Die Aufschließung geht sehr rasch vonstatten, und die Schmelze löst sich leicht und rückstandlos in Wasser auf. Aus der heißen Lösung wurde das Zirkonium, wie oben angegeben, als Hydroxyd gefällt und als Oxyd gewogen. Der Niederschlag von Hydroxyd läßt sich gut auswaschen, ohne kolloidal in Lösung zu gehen.

Die Analysenwerte fielen nach dieser Methode wieder zu niedrig aus. Es ist uns jedoch nicht möglich, hierfür eine Erklärung zu geben.

Angewandt:	I.	II.	III.
Zirkonmetall . . . . .	0.0895 g	0.1410 g	0.1180 g
Gefunden $\text{ZrO}_2$ . . . .	0.1175 g	0.1868 g	0.1533 g
	97.12 ‰ Zr	98.01 ‰ Zr	96.11 ‰ Zr

Befriedigende Resultate erhielten wir erst dann, als wir das Metall an der Luft in einem Platintiegel so lange glühten, bis es sich vollständig in ein weißes Oxyd verwandelt hatte. Als dann wurde dasselbe mit Natriumbisulfat aufgeschlossen, eine Operation, die in wenigen Minuten beendet war. Die Schmelze löste sich glatt in Wasser. Das Zirkonium wurde in der oben angegebenen Weise bestimmt. Nach dieser mit Erfolg angewandten Methode wurden sämtliche übrigen Analysen ausgeführt.

Zu erwähnen ist noch, daß bei allen Analysen, bei welchen Natriumbisulfat angewandt wurde, das gewonnene Zirkonoxyd nach dem Glühen mit verdünnter Salzsäure so lange ausgekocht wurde, bis keine Spur von Natriumsulfat mehr ausgezogen werden konnte. Wenn man das Hydroxyd jedoch lange genug mit heißem Wasser auskocht und mit heißem Wasser auswäscht, so bereitet es keine Schwierigkeit, gleich aufs erstemal ein vollkommen sulfatfreies Oxyd zu erhalten.

Zur Beurteilung der gewonnenen Resultate muß noch die Tatsache herangezogen werden, daß das Zirkonoxyd bei der Fällung mit Ammoniak etwas Kieselsäure mitreißt. Eine Reduzierung oder Entfernung dieses Siliciumdioxidgehaltes aus dem geglühten Zirkonoxyd durch Anwendung von Flußsäure ist nicht wohl angängig, wegen der Löslichkeit in Flußsäure bzw. der Flüchtigkeit der mit Schwefelsäure versetzten Fluoridlösung.

#### Analyse des geschmolzenen Zirkoniums.

	I.	II.	III.
Zirkonmetall . . . .	0.0923 g	0.0992 g	0.1070 g
Gefunden $\text{ZrO}_2$ . . .	0.1245 g	0.1344 g	0.1444 g
	99.79% Zr	100.23% Zr	99.84% Zr

#### Analyse von Biermanns Metall.

	I.	II.	III.
Zirkonium . . . . .	0.0500 g	0.0500 g	0.0404 g
Gefunden $\text{ZrO}_2$ . . .	0.0662 g	0.0660 g	0.0532 g
	97.94% Zr	97.65% Zr	97.42% Zr

#### Bestimmung des Wasserstoffs:

Zirkonium . . . . .	0.1455 g	0.1742 g	0.1565 g
Gefunden $\text{H}_2\text{O}$ . . .	0.0216 g	0.0251 g	0.0225 g
	1.65% H	1.60% H	1.60% H

#### Analyse von Zirkoniummetall von de Haën, Seelze b. Hannover.

	I.	II.
Substanz . . . . .	0.1000 g	0.1000 g
Gefunden $\text{CO}_2$ . . . . .	0.0592 g	0.0584 g
Berechnet . . . . .	16.14% C	15.92% C
Angewandte Substanz . . .	0.0504 g	0.0638 g
Gefunden $\text{ZrO}_2$ . . . . .	0.0567 g	0.0721 g
	83.23% Zr	83.61% Zr

Letzteres erwies sich nach Verbrennung im Sauerstoffstrom als stark kohlenstoffhaltig.

Einige kurze vorläufige Mitteilungen über aluminothermisch hergestelltes Zirkonmetall und über Zirkoneisen finden sich noch in der Publikation des einen von uns in dieser Zeitschrift;<sup>1</sup> es sei darauf verwiesen.

---

<sup>1</sup> *Z anorg. Chem.* **65**, 178.

*München, anorg. Laboratorium der techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. November 1909.

---