

Analytische Untersuchung des metallischen Zirkoniums.

Von E. WEDEKIND und S. JUDD LEWIS.

(Eingeg. 20./3. 1909.)

Das elementare Zirkonium ist bisher in reinem Zustande nicht bekannt. Berzelius stellte zuerst die amorphe Modifikation durch Einwirkung von Kalium auf Zirkonkaliumfluorid, K_2ZrF_6 , dar, ohne irgend welche Angaben über die analytische Untersuchung des von ihm erhaltenen Produktes zu machen. Später haben T. L. Phipson¹⁾ (Clemens Winkler²⁾) sowie Dennis und Spencer³⁾ versucht, das Zirkonium durch Reduktion des Dioxydes mit Magnesium darzustellen; auch Phipson teilte keine analytische Belege über den Reinheitsgrad seines Zirkoniums mit, während Dennis und Spencer ihr Reduktionsprodukt als Zirkonmonoxyd (mit wenig elementarem Zirkonium gemischt) ansprachen. Das Winklersche Produkt enthielt ca. 80,7% Zr und war im wesentlichen ein Gemenge von Zirkoniumwasserstoff ZrH_2 und unverändertem Dioxyd. Über das kristallisierte bzw. kompakte Zirkonium liegen Angaben von Troost⁴⁾, Franz⁵⁾ und Moissan⁶⁾ vor; auch hier ist die analytische Untersuchung wenig befriedigend durchgeführt worden, denn das sog. kristallisierte Zirkonium von Troost erwies sich später⁷⁾ als ein Aluminiumzirkonid, $ZrAl_2$; das von Troost⁸⁾ und Moissan durch Reduktion von Zirkonoxyd mit Kohle erhaltene Produkt muß kohle- bzw. carbidhaltig gewesen sein, da es im elektrischen Lichtbogenofen (mit Kohlelektroden) dargestellt worden ist.

Diese kurze Übersicht läßt schon erkennen, daß es eine Vorbedingung für weitere Versuche zur Darstellung von reinem Zirkonium ist, geeignete Untersuchungsmethoden zu finden, mit welchen man die quantitative Zusammensetzung der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Reduktionsprodukte genau erkennen kann; nur so wird es möglich sein, die störenden Verunreinigungen bei neuen Darstellungsversuchen mehr oder weniger auszuschließen. Wir⁹⁾ haben schon kürzlich gezeigt, daß das nach Berzelius bereitete amorphe Zirkonium nur 36% des freien Elementes enthält und daß dieser Gehalt durch geeignete Vorsichtsmaßregeln verdoppelt werden kann. Zur Bestimmung des gebundenen und des

ungebundenen Zirkoniums haben wir uns einer speziellen Methode bedient, welche auch als eine Bestimmung des Sauerstoffes aufgefaßt werden kann. Außerdem haben wir Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs, des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs ausgearbeitet, welche im folgenden zusammenhängend geschildert werden sollen, wobei auch unsere Erfahrungen über das Trocknen der amorphen Zirkoniumpräparate wiedergegeben werden.

Bestimmung des Sauerstoffes bzw. des ungebundenen Zirkoniums.

Die bisherigen Bestimmungen des Zirkoniumgehaltes in den verschiedenen Varietäten des Metalles waren in doppelter Hinsicht unbefriedigend; einmal waren die Abweichungen von 100% erhebliche (bei der amorphen Modifikation betrug das durchschnittliche Defizit 15–16%); andererseits ließ sich überhaupt nur der Gesamtzirkoniumgehalt ermitteln, während der Gehalt an metallischem, ungebundenem Zirkonium unsicher blieb. Besonders störend machte sich dieser Umstand bei dem geschmolzenen Metall bemerkbar, da hier die Analysenergebnisse besonders schwankend waren, so daß das Defizit nicht ausschließlich auf den Sauerstoff- bzw. Oxydgehalt zurückgeführt werden konnte. Es wurde daher eine Methode ausgearbeitet, welche gestattete, das freie und das gebundene Zirkonium bzw. den gebundenen Sauerstoff zu bestimmen. Eine Abtrennung des ungebundenen Metalles mußte durch Einwirkung der Halogene Chlor oder Brom gelingen, wobei ersteres als Tetrahalogenid zu verflüchtigen war; unter diesen Bedingungen konnte allerdings an Stickstoff gebundenes Metall mitbestimmt werden, da Zirkoniumnitride ebenso wie freies Metall beim Erhitzen im Chlorstrom in Tetrachlorid verwandelt werden; bei Gegenwart von Stickstoff muß also eine Korrektur auf Grund einer quantitativen Stickstoffbestimmung eintreten. Bei dieser Arbeitsweise hinterbleiben gebundenes Zirkonium bzw. Sauerstoff als Dioxyd und können somit quantitativ bestimmt werden. Vorbedingung für das Gelingen dieser Methode war ein absolut trocknes Chlorgas, das vor allen Dingen frei von Sauerstoff, aber auch von anderen Gasen sein mußte; insbesondere war auf die Abwesenheit von Chloroxyden, von Stickstoff und von Kohlendioxyd zu achten. Letzteres wird nämlich von Zirkonium bei höheren Temperaturen zersetzt.

Wir haben nun kürzlich mitgeteilt¹⁰⁾, daß ein diesen Anforderungen entsprechendes Chlorgas nach der Graebeschens Methode aus Permanganat und Salzsäure gewonnen wird, und daß der Gasstrom auch die gewünschte Gleichmäßigkeit besitzt. Das Eindringen von Luft in die Apparatur wurde mit Hilfe einer besonderen Versuchsanordnung vermieden, die in Fig. 1 wiedergegeben ist.

Um sicher zu sein, daß das Zirkonium selbst (ca. 0,5 g im Schiffchen A), sowie die Verbrennungsröhre völlig frei von Feuchtigkeit sind, empfiehlt es sich, das Rohr mit Inhalt kurze Zeit in einem Strom von reinem, getrocknetem Wasserstoff zu

1) Compt. r. d. Acad. d. sciences **61**, 745.

2) Berl. Berichte **23**, 2864; **24**, 888.

3) J. Am. Chem. Soc. **18**, 673.

4) Compt. r. d. Acad. d. sciences **61**, 109.

5) Berl. Berichte **3**, 58.

6) Compt. r. d. Acad. d. sciences **116**, 1122.

7) E. Wedekind, Z. f. Elektrochem. **19**, 331 (1904); vgl. auch O. Höning Schmid, Monatshefte f. Chem. **27**, 1069 (1906); das von der Firma E. Merck in Darmstadt noch immer als „kristallisiertes Zirkonium“ in den Handel gebrachte Präparat enthält 37,4% Aluminium (entsprechend dem Al -Gehalt einer Verbindung $ZrAl_2$).

8) Compt. r. d. Acad. d. sciences **116**, 1227.

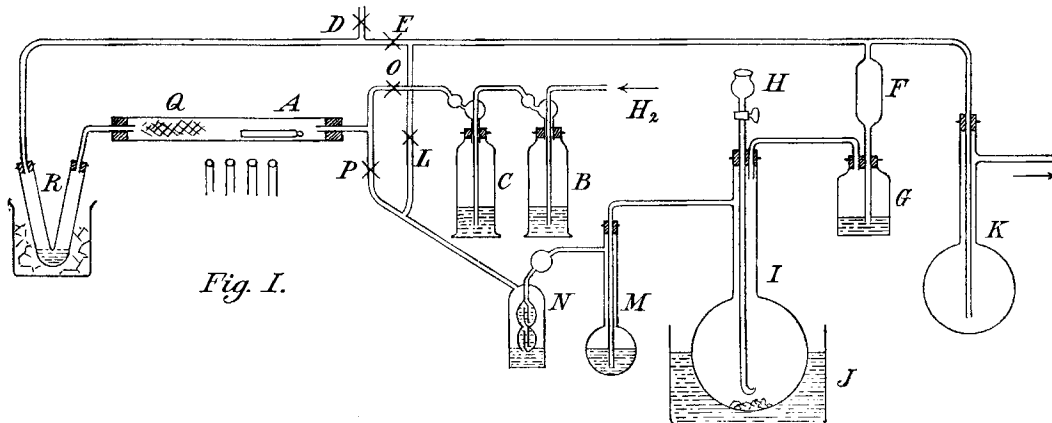
9) E. Wedekind (in Gemeinschaft mit S. Judd Lewis), Zeitschr. f. Chemie u. Industrie d. Kolloide **2**, 289 (1908).

10) Vgl. diese Z. **22**, 580 ff (1909).

erhitzen; letzterer passiert zu dem Zweck eine Waschflasche mit alkalischem Pyrogallol B, sowie eine solche mit konz. Schwefelsäure C. Um die Apparatur luftfrei zu machen, ließ man den Wasserstoff während einer Stunde hindurch gehen und bei E nach rechts entweichen, während der Hahn E geschlossen war. Mittlerweile hebt man die Pipette F über die Oberfläche der konz. Schwefelsäure in der Ventilflasche G und läßt aus dem Tropftrichter H reine, starke Salzsäure auf krystallisiertes reines Kaliumpermanganat tropfen, welches sich in dem mit kaltem Wasser J gekühlten Kolben I befindet. Der Chlorstrom kann durch mehr oder weniger schnelles Zutropfenlassen der Salzsäure reguliert werden. Es empfiehlt sich, von einer genügend großen Menge Permanganat auszugehen: 15 g per Stunde sind im allgemeinen ausreichend. Man läßt das Gas während einer halben Stunde durch G und F sowie durch den Reservoirkolben K in die freie Luft entweichen. Der Kolben K bezweckt den Abschluß der Apparatur durch eine Atmosphäre reinen Chlors für den Fall des Zurücksaugens, welches durch eine Unregelmäßigkeit in

katalytische Wirkung auf das Gemenge von Chlor und Wasserstoff aus. Der Zutritt des Chlors erfolgt nach Schließen der Hähne L und O durch Öffnen des Hahnes P; nach einigen Minuten wird Hahn D geschlossen, Hahn E geöffnet und das Schiffchen gelinde erhitzt: sehr bald beginnt das Zirkonium unter Aufglühen in dem Chlorgase zu verbrennen, und ein dichtes Sublimat von Zirkoniumtetrachlorid setzt sich in dem kalten Teil des Rohres ab. Durch allmähliches Steigern der Temperatur kann man das Tetrachlorid völlig nach Q treiben; zu dem Zweck erhitzt man das Schiffchen schließlich mit vollen Flammen auf dunkle Rotglut. Etwa nicht zur Kondensation gekommene Chloriddämpfe nimmt das mit Eis gekühlte V-Rohr R auf, welches 10%ige Salzsäure enthält¹¹⁾.

Nach dem Erkalten wird das Schiffchen mit dem Zirkonoxyd gewogen und die vorhandenen Mengen von gebundenem Sauerstoff bzw. Zirkonium berechnet. Das Tetrachlorid wird aus der Verbrennungsröhre, sowie aus dem V-Rohr R mit kaltem Wasser heraus gewaschen, die Lösung mit Ammoniak gefällt (s. u.) und der Niederschlag nach



der Chlorentwicklung oder durch eine zu lebhafte Absorption des Gases in der Verbrennungsröhre stattfinden könnte. Ist das Gas genügend lange durch diesen Teil des Apparates hindurch geleitet, so wird die Pipette F so weit gesenkt, daß sie in die Schwefelsäure der Flasche G eintaucht, worauf der Hahn L geöffnet wird: man läßt das Gas wiederum eine halbe Stunde durch die mit konz. Schwefelsäure beschickten Waschflaschen M und N streichen. Die möglichst kompensiös gehaltene Apparatur kann nach dieser Zeit als luftfrei gelten; blinde Versuche, sowie Experimente mit Zinn an Stelle von Zirkonium bewiesen uns die vollständige Abwesenheit von Luft in dem Apparat. Das Schiffchen im Verbrennungrohr kann nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom zurückgewogen werden, um den ev. Wassergehalt des Präparates zu bestimmen. Das Verbrennungrohr muß gänzlich erkaltet sein, bevor man das Chlor eintreten läßt, da andernfalls Chlorknallgasexplosionen mit dem vorhandenen Wasserstoff vorkommen können; beim Arbeiten mit amorphem Zirkonium ereigneten sich solche Explosionen zweimal, in dem einen Falle hatte das Rohr eine Temperatur von ungefähr 60°, in dem anderen Falle war die Temperatur sicher nicht über 40°; das fein verteilte Metall übt hier offenbar eine

gründlichem Waschen und Trocknen als Zirkondioxyd gewogen, woraus sich der Gehalt des betreffenden Präparates an freiem Zirkonium berechnet. Der einzige Übelstand bei dieser Arbeitsweise, welcher noch nicht ganz vermieden werden konnte, ist der Umstand, daß zuweilen geringe Mengen Oxyd durch die Heftigkeit der Reaktion (bei der Einwirkung von Chlor) aus dem Schiffchen herausgeschleudert werden; zuweilen enthält auch das Oxyd im Schiffchen etwas Chlorid, was sich durch einen Gewichtsverlust bei starkem Erhitzen zu erkennen gibt. Es ist daher in der Regel erforderlich, die Zirkoniumoxydchloridlösung (erhalten beim Auflösen des Tetrachlorides in Wasser) durch ein quantitatives Filter zu filtrieren, das Oxyd aus dem Schiffchen darauf zu bringen, gründlich auszuwaschen und das Zirkonium in den beiden Anteilen, wie oben beschrieben zu bestimmen.

In bezug auf die Fällung des Zirkonhydroxydes ist folgendes zu bemerken: Die vollständige Aus-

¹¹⁾ Die niedrige Temperatur der Säure verhindert das Eindringen von Wasserdampf in das Verbrennungrohr, selbst wenn die Flüssigkeit infolge zu schneller Absorption des Chlorgases etwas zurücksteigen sollte.

fällung des Hydroxydes erfolgt durch einen großen Überschuß von Ammoniak bei Gegenwart von etwas Ammoniumchlorid, welches das Absetzen des voluminösen Niederschlages begünstigt und ein schnelleres Filtrieren gewährleistet; mit verdünntem Ammoniak sowie mit fixen Alkalien ist die Abscheidung nicht immer vollständig. Wir erhielten die besten Resultate, wenn wir die Zirkonlösung mit dem halben Volumen starken Ammoniak versetzten und 1% Salmiak hinzufügten; das Ganze wurde dann an einen warmen Ort gestellt und mehrere Stunden oder über Nacht sich selbst überlassen. In 300 ccm Filtrat von 0,6 g Zirkonoxyd, war der Verlust geringer als 0,0001 g.

Trocknen des amorphen Zirkoniums:

Das Trocknen des amorphen Elementes kann zwar mit Hilfe der oben beschriebenen Anordnung im Wasserstoffstrom erfolgen; wenn es sich aber darum handelt, auch eine ev. Absorption von Wasserstoff zu verhindern, was bei dem sehr fein verteilten Material aus kolloidalen Lösungen nicht ausgeschlossen sein dürfte, so empfiehlt es sich, das Trocknen im Vakuum vorzunehmen. Zu dem Zweck wird ein Schiffehen mit der abgewogenen Menge Substanz in einseitig zugeschmolzenes Rohr aus Jenaer Glas gebracht, welches mit einem Glashahn versehen ist. Dieses Rohr wird mit einem Thermometer in ein weiteres ähnliches Rohr mittels Asbestpapier eingepaßt und horizontal auf die Kacheln eines Verbrennungsofens gelegt. Der Glashahn steht mit einer gut wirkenden Wasserstrahlpumpe in Verbindung; die Temperatur läßt man sehr langsam steigen, um eine Zersetzung des Wassers durch das fein verteilte Metall zu verhindern; da die letzten Spuren von Feuchtigkeit aus dem Zirkoniumgel erst gegen 200° entweichen, so muß schließlich eine Zeitlang eine Temperatur von 200—220° inne gehalten werden. Es sei hier bemerkt, daß der Wassergehalt von derartigen Gelen bis zu 3,5% betragen kann. Da die Empfindlichkeit des feingepulverten Zirkoniums gegen die Bestandteile der Luft schon bei relativ niedrigen Temperaturen recht erheblich ist, so geht man eigentlich nur ganz sicher, wenn man die Substanz im Hochvakuum erhitzt; derartige Versuche wurden mit Erfolg unter Verwendung der Gaedesch'schen Kapselpumpe und der v. Redenschen schwingenden Quecksilberluftpumpe ausgeführt. Bei Anwendung der Gaedesch'schen Pumpe kann man sogar mit Gummistopfen arbeiten, wobei es aber ratsam ist, zur Schonung der Pumpe ein U-Rohr oder eine „Ente“ einzuschalten, welche mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton oder mit flüssiger Luft gekühlt wird. Verwendet man als Gefäßmaterial Röhren aus Porzellan oder Quarz, so kann man auf höhere Temperaturen erhitzen — zweckmäßig im Kryptolofen unter Benutzung eines Thermoelements zur Temperaturmessung — und so nicht nur die letzten Spuren von Feuchtigkeit, sondern auch die okkludierten Gase austreiben; hierüber gedenkt der eine von uns später ausführlich zu berichten.

Bestimmung des Stickstoffes:

Das Defizit, welches die Summe von Zirkonium und Sauerstoff häufig noch aufweist, ist fast stets

auf die Anwesenheit von Stickstoff zurückzuführen, welcher qualitativ leicht durch die in der Kalischnmelze auftretende Ammoniakreaktion nachgewiesen werden kann. Das zu verwendende Ätzalkali ist vorher auf einen etwaigen Gehalt an Nitraten oder andere Stickstoffverbindungen zu prüfen; am sichersten ist Ätznatron aus metallischem Natrium; sehr fein gepulvertes Zirkonium kann auch mit kochender konz. Schwefelsäure aufgeschlossen werden; nach dem Verdünnen mit Wasser und dem Übersättigen mit Alkali prüft man den Dampf mit Curcumapapier. Zur quantitativen Bestimmung wird der Aufschluß mit konz. Schwefelsäure in einem kleinen Rundkolben auf dem Sandbade unter vorsichtigem Erhitzen¹²⁾ ausgeführt; das gebildete Ammoniak wird in üblicher Weise in n. Salzsäure oder n. Schwefelsäure destilliert. Die einzige Schwierigkeit ist die relative Widerstandsfähigkeit des Metalles gegen heiße Schwefelsäure; es dauert zuweilen 2—3 Tage, bis alles gelöst ist; Zugabe von Flußsäure beschleunigt den Auflösungsprozeß natürlich sehr; ebenso kann die Verwendung von Oxydationsmitteln (Persulfat oder dergl.) nützlich sein, vorausgesetzt, daß mit der Temperatur nicht zu hoch gegangen wird.

Der Stickstoff kann auch nach Dumas durch Oxydieren der mit Kupferoxyd gemischten Substanz im Kohlensäurestrom bestimmt¹³⁾ werden.

Bestimmung des Kohlenstoffes:

Da einzelne Zirkoniumpräparate geringe Mengen Kohlenstoff in gebundener oder ungebundener Form enthalten, so ergab sich die Notwendigkeit, eine zuverlässige quantitative Bestimmungsweise des Kohlenstoffes auszuarbeiten. Moissan¹⁴⁾ ist bei den Carbiden des Zirkoniums und Titans so vorgegangen, daß er das Material im Chlorstrom aufschloß, den kohlenstoffhaltigen Rückstand im Sauerstoffstrom verbrannte und die entstandene Kohlensäure im Kaliapparat zur Wägung brachte; derselbe Forscher erwähnt einen vergeblichen Versuch, den Kohlenstoff des Zirkoncarbides durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure quantitativ in Kohlendioxyd überzuführen. Die einfachste Methode wäre natürlich die Verbrennung der carbidhaltigen Stoffe im Sauerstoffstrom; allein dem steht die außerordentliche Heftigkeit der Reaktion im Wege. Dieser Übelstand läßt sich nun vermeiden, wenn man die Oxydation unter stark vermindertem Druck vornimmt. Schließlich erwies sich die in der folgenden Fig. 2 wiedergegebene Versuchsanordnung als zweckmäßig und zuverlässig:

Reiner getrockneter Sauerstoff wird aus einem Gasometer durch den Hahn b einem Verbrennungsröhr zugeführt; dann werden die Hähne b und c geschlossen und dieser Teil der Apparatur von dem Dreiweghahn a aus mittels der Wasserstrahlpumpe ausgepumpt, indem der Hahn a wiederholt nach rechts und links gedreht wird. Die Pumpe

¹²⁾ Die Reaktion kann bei zu schnellem Erhitzen sehr heftig werden.

¹³⁾ Vgl. E. Wedekind, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **45**, 393 (1905).

¹⁴⁾ Vgl. H. Moissan, Le four électrique, Paris 1897, S. 251 u. 259.

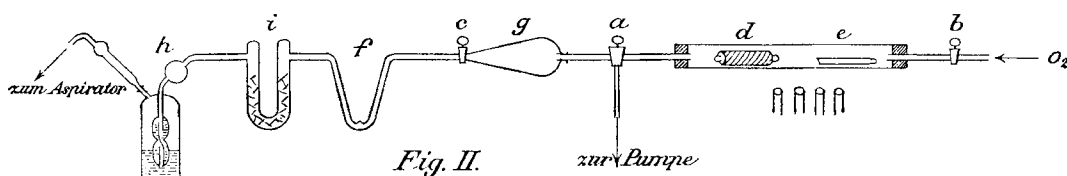
wird nunmehr abgestellt und der Dreiweghahn so gedreht, daß die Verbindung zwischen den beiden Teilen des Apparates hergestellt ist. Dann wird die im Verbrennungsrohr befindliche Kupferspirale d erhitzt und ebenso das in dem Schiffchen e befindliche äußerst fein gepulverte Zirkonium; letzteres soll genügend erhitzt werden, damit es sofort unter dem geringen Sauerstoffdruck verbrennt. Schließlich läßt man den Sauerstoff sehr vorsichtig eintreten, 5 oder 6 Bläschen auf einmal. Nach dem Hindurchpassieren von ca. 15—20 Blasen beginnt das Zirkonium zu erglühen, obschon dieser Teil des Apparates zwischen den beiden Hähnen b und c nur ca. 300 ccm faßt. Jetzt kann man einen sehr langsamen, regelmäßigen Sauerstoffstrom eintreten lassen und die Geschwindigkeit desselben in dem Maße steigern, als die Reaktion nachläßt, bis schließlich der Sauerstoff Atmosphärendruck angenommen hat; zwei oder drei Tropfen konz. Schwefelsäure in dem U-Rohr f dienen dazu, die Richtung des Druckes anzuzeigen, wobei der Hahn c vorsichtig geöffnet werden muß. Sobald der Sauerstoff unter Atmosphärendruck steht, wird das Verbrennungsrohr während etwa 15 Minuten auf volle Rotglut erhitzt; die ganze Operation dauert ungefähr eine Stunde. Der Scheidetrichter g, welcher ungefähr 200 ccm faßt, hat den Zweck, die Kapazität des Apparates zu vergrößern, um mehr

den Versuch verlor der Kaliapparat 0,0002 g an Gewicht; bei einem Kontrollversuch nahm er um 0,0001 g zu.

Bestimmung des Wasserstoffs.

Der soeben beschriebene Apparat für die Bestimmung des Kohlenstoffes hat sich neuerdings — unter Weglassung des Rohres f — auch für die Bestimmung des Wassers und des Wasserstoffes im amorphen Zirkonium bewährt. Zwei Analysen derselben Metallprobe hatten folgendes Resultat: 0,1742 g amorphes Zirkonium wurden im Vakuum in der oben beschriebenen Weise getrocknet und dann in unserem Apparat oxydiert. Die bis zur Gewichtskonstanz erhitzte Substanz verlor 0,0072 g an Gewicht, entsprechend 4,13 % Wasser; nach der Verbrennung wurden 0,0035 g Wasser erhalten, entsprechend 0,24 % Wasserstoff. Mit einer anderen Probe wurde so gearbeitet, daß die ungetrocknete Substanz direkt verbrannt wurde: 0,1918 g gaben 0,0109 g Gesamtwasser, entsprechend 5,68 %; zieht man hiervon 4,13 % Wasser (als solches) ab, so erhält man 0,17 % Wasserstoff; gleichzeitig wurden 0,096 % Kohlenstoff gefunden.

Die Verbrennung des Zirkoniums unter vermindertem Sauerstoffdruck geht ganz allmählich vor sich; vorn ist das Metall noch unverändert, während es hinten und in der Mitte bereits zu



Sauerstoff einführen und den Druck des Gases besser kontrollieren zu können. Nach beendeter Verbrennung wird der Sauerstoff durch trockene Luft verdrängt; nach Öffnen der Hähne b und c läßt man mit Hilfe eines Aspirators ungefähr 1 l Luft langsam durch den Apparat hindurchgehen, worauf der Kaliapparat¹⁵⁾ h gewogen werden kann; das letzterem vorgeschaltete U-Rohr i, das mit Bimsstein und etwas konz. Schwefelsäure gefüllt ist, könnte entbehrlich erscheinen; mit Rücksicht auf die sehr geringen Mengen Kohlenstoff, die zu bestimmen sind, ist dieses Rohr aber zweckmäßig, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit in den Gasen zu entfernen. Auch die reduzierte Kupferspirale ist nur aus besonderer Vorsicht eingeführt, für den Fall, daß der Stickstoffgehalt einiger Präparate bei der Verbrennung Anlaß zur Bildung von Stickoxyden geben sollte.

Eine carbidhaltige Metallprobe lieferte mit dieser Versuchsanordnung folgende Resultate: 0,3954 g Substanz gaben 0,0013 g CO₂, entsprechend 0,089% Kohlenstoff. — 0,5179 g Substanz desselben Materials gaben 0,0015 g CO₂, entsprechend 0,079% Kohlenstoff. — Bei einem blin-

einem weißen Pulver verbrannt ist. Der Inhalt des Schiffchens schwillt außerordentlich an und erzeugt voluminöse, walzenartige Gebilde.

Nach den beschriebenen Methoden wurden verschiedene Proben Zirkoniummetall (sowohl amorphes als auch geschmolzenes) analysiert; die Materialien verschiedener Provenienz sind in der folgenden Tabelle¹⁶⁾ mit A, B, C und D unterschieden.

Bezeichnung	Zr		Gesamt-Zr	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlenstoff	Magnesium	Summe
	frei	gebunden						
A.	83,85	11,70	95,55	4,14	—	—	—	99,69
B.	73,70	17,49	91,19	6,17	2,02	0,074	0,28	99,75
			91,38					99,93
C.	63,01	25,41	88,42	8,97	1,55	—	—	98,94
D.	24,79	53,68	78,47	18,95	viel	—	—	—

Die Analysen stimmten unter sich um so besser, je reiner das betreffende Material war.

Was die einzelnen Präparate betrifft, so waren A und B von E. de Haën-Seelze bezogenes kompaktes Metall (nach Angaben der Firma durch einen Reduktionsprozeß mit Magnesium¹⁷⁾ ge-

¹⁵⁾ Es wurden zuerst Versuche gemacht, die Absorptionsgefäße mit festem Kali zu füllen und direkt an den evakuierten Apparat anzuschließen. Diese Anordnung ließ sich aber nicht verwerten, da der Kaliapparat im Vakuum erheblich an Gewicht verlor.

¹⁶⁾ Die Tabelle enthält nur einen Teil unserer Analysenresultate; die Analysen des amorphen Zirkoniums sollen später behandelt werden.

¹⁷⁾ Der Magnesiumgehalt dieser Präparate war nur gering; s. z. B. Präparat B in obiger Tabelle.

wonnen und dann geschmolzen). C und D sind von uns unter besonderen Vorsichtsmaßregeln nach dem Berzelius'schen Prozeß dargestellt und später in dem elektrischen Vakuumofen der Firma Siemens & Halske in Berlin-Nonnendamm geschmolzen¹⁸⁾; dieser Schmelzprozeß wurde mehrfach wiederholt, wobei eine erhebliche Quantität Asche hinterblieb.

Eine Diskussion der präparativen Methoden an der Hand der gewonnenen analytischen Erfahrungen möchten wir uns für eine spätere Mitteilung vorbehalten. Die oben mitgeteilten Zahlen zeigen jedenfalls, daß es nicht leicht ist, ein Präparat herzustellen, daß in bezug auf ungebundenes Zirkonium hochprozentig ist.

Tübingen, Chemisches Universitäts-Laboratorium, und London S. E., Privatlaboratorium von S. J. Lewis, im März 1909.

Zur Chemie der Lötmetalle.

Von

Dr. VICTOR SAMTER, Berlin.

(Eingeg. d. 2./3. 1909.)

In den Auseinandersetzungen zwischen zwei bekannten, Lötmetalle produzierenden Fabriken und ihren Gutachtern spielte die Bestimmung des Verbandes deutscher Elektrotechniker eine wichtige Rolle, wonach zum Löten keine Lötmetalle benutzt werden dürfen, welche das Metall angreifen, eine Bestimmung, die von autoritativer Seite dahin interpretiert worden war, daß als Lötmetalle auf keinen Fall Säuren verwendet werden dürfen.

Da nun in dem Streite in bezug auf diesen Punkt, wie auch über wichtige damit im Zusammenhang stehende Fragen eine Einigung nicht erzielt worden war, da ferner meines Erachtens von keinem der Beteiligten die Natur der betreffenden Vorgänge richtig erkannt worden war, so möchte ich im Hinblick auf die Wichtigkeit der Frage kurz auf den Chemismus des Lötens an dieser Stelle, d. h. vor einem Forum von Chemikern eingehen¹⁾. Ich werde mich dabei mit einer Besprechung des für die Elektrotechniker wichtigsten Falles begnügen, nämlich des Lötens von Kupfer mit Salzsäure, Chlorzink oder Salmiak als Flußmittel, obwohl mehrere der von mir gezogenen Schlußfolgerungen ohne weiteres auf das Löten von anderen Metallen ausgedehnt werden können.

Zunächst sei die Wirkung der Salzsäure besprochen, welche stets als die bête noire hingestellt wird, die an allen üblen Neben- und Nachwirkungen beim Löten Schuld sein soll. So soll z. B. die schädliche und lösende Wirkung des Salmiaks lediglich auf die Abspaltung von Salzsäure zurückzuführen

sein, und einer der als Gutachter herangezogenen Chemiker spricht von der „bekannten Wirkung“ der Salzsäure auf das gelötete Metall, d. i. in dem betrachteten Falle Kupfer.

Wenn man sich nun mit der Annahme dieser vielleicht in Praktikerkreisen überlieferten und durch unwissenschaftliche Bücher²⁾ genährten Vorstellungen nicht begnügt, sondern sich der Mühe unterzieht, die Einwirkung der Salzsäure auf die Metalle tatsächlich zu untersuchen, oder wenn man die bisher von verschiedenen Forschern über dieses Thema ausgeführten Arbeiten zu Rate zieht, so kommt man bald zu dem Resultate, daß die übliche und, wie es scheint, allseitig angenommene Kennzeichnung der Salzsäure als eines ätzenden Mittels in ihrer Allgemeinheit durchaus verkehrt ist. Salzsäure löst zwar eine Reihe von Metallen, wie bekannt, mit großer Leichtigkeit, das Metall aber, um das sich der Streit dreht, nämlich das Kupfer, — so gut wie gar nicht³⁾.

Allerdings haben die meisten Angaben über Löslichkeit von Metallen in Säuren, welche ja von den Umständen in hohem Maße abhängig ist, nur dann Wert, wenn man sich über die begleitenden Umstände genau Rechenschaft abzulegen imstande ist, und das ist wohl kaum je der Fall. Am korrektesten verfährt man daher, wenn man den Angriff verschiedener Lösungen auf Metalle studiert, wohl so, daß man verschiedene aus dem gleichen Material angefertigte Stücke von gleicher Oberfläche unter möglichst gleichen Umständen der Einwirkung der Lösungen unterwirft und den gewonnenen Resultaten keine absolute Gültigkeit beilegt, sondern sie lediglich zu Vergleichszwecken benutzt. Ich habe daher Elektrolytkupferbleche von ziemlich genau 100 qcm Oberfläche im offenen Gefäße der Einwirkung der verschiedenen in Betracht kommenden Lösungen ausgesetzt und den Gewichtsverlust der Bleche ermittelt. So ergab sich für eine 12%ige Salzsäure innerhalb von 24 Stunden ein Verlust von etwa 0,05 g entsprechend 0,25 mg f. d. Quadratcentimeter. Der gefundene Wert, dem ich schon deshalb keine absolute Gültigkeit beimesse, weil bei der gebrauchten primitiven Anordnung die Mitwirkung des von der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffs durchaus nicht ausgeschlossen ist, zeigt immerhin, daß der Angriff des Kupfers durch Salzsäure außerordentlich gering ist, was natürlich auf die sehr kleine Löslichkeit des entstehenden Kupferchlorürs und auf die Bildung einer Schutzhülle von unlöslichem CuCl_2 zurückzuführen ist. Die Verhältnisse ändern sich, wenn man etwa Luft durch die Säure bläst⁴⁾ oder, wie es beim Löten geschieht, das Kupfer stellenweise mit einer dünnen Säureschicht bedeckt. Unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs tritt dann eine Lösung des Kupfers ein, aber auch dann ist der Vorgang ein sehr langsamer. Es

²⁾ Z. B. Schlosser, Das Löten. Hartlebens' Verlag, 3. Aufl., 1905.

³⁾ Vgl. z. B. die Zusammenstellung in A. M. Comey, Dictionary of Chemical Solubilities; Engel, Compt. r. d. Acad. d. sciences **121**, 528 (1895) gibt an, daß $\text{HCl} + 10$ oder mehr H_2O auf Kupfer nicht mehr einwirkt.

⁴⁾ Der Metallangriff war, wie Versuche ergaben, beim Durchblasen von Luft für alle Lösungen rund 10mal stärker.

¹⁸⁾ Herrn Dr. Werner v. Bolton möchten wir auch an dieser Stelle für sein liebenswürdiges Entgegenkommen unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

¹⁾ Die erwähnte Diskussion hatte sich in den Spalten der „Elektrotechnischen Zeitschrift“ und der „Elektrizität“ abgespielt.