

Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide

Wissenschaftliche und technische Rundschau
:: für das Gesamtgebiet der Kolloide ::

Herausgegeben von Dr. Wolfgang Ostwald, Leipzig, Brandvorwerkstraße 77

Erscheint monatlich

Verlag von THEODOR STEINKOPFF
Dresden - A. 21, Behrischstraße 2

Preis jährlich M. 12.—

Zu Mitarbeitern unserer Zeitschrift

haben wir neu gewonnen den Herrn:
Professor Dr. L. Zoja, Univ. Parma.

Ueber kolloides Zirkonium.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

Von E. Wedekind.

(Zum Teil nach Versuchen von S. Judd Lewis.)

Vor einiger Zeit habe ich an anderem Orte¹⁾ Beobachtungen über kolloide Produkte mitgeteilt, welche bei der Reduktion des Zirkondioxydes mit Magnesium entstehen. Nach der Behandlung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure geht ein Teil desselben in einem bestimmten Moment des Auswaschens kolloid in Lösung. In allen Fällen war nach wiederholtem Aufgießen des Waschwassers der Gehalt des Niederschlages an kolloidem Stoff anscheinend erschöpft: das Filtrat ging wasserklar durch. Der Rückstand auf dem Filter aber, dessen Menge sich nicht merklich vermindert hatte, konnte von neuem zur Hergabe von kolloider Lösung angeregt werden, und zwar durch Behandlung mit warmer, verdünnter Salzsäure und darauffolgendem Waschen mit kaltem Wasser; an einem bestimmten Punkt trat wieder der frühere Effekt ein. Wenn nach einigem Waschen das Filtrat wieder farblos durchging, konnte das Spiel auf die geschilderte Art nach Belieben wiederholt werden.²⁾

Die Farbe der kolloiden Lösung war bei den meisten Versuchen im durchfallenden Lichte

¹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **45**, 385 ff. (1905); vgl. auch Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 631 (1903).

²⁾ Diese Beobachtungen erinnern an die neuerdings bekannt gewordene Methode der Kolloidierung von Metallen durch Anätzen mit Säure und Basen. (Patente von Dr. H. Kuzel, Baden bei Wien)

tiefblau, im auffallenden grau-opaleszierend; bei einigen Versuchen bildete sich — aus nicht näher aufgeklärten Gründen — eine graubraun gefärbte Lösung. Da Berzelius schon beobachtet hatte, daß das aus Zirkonkaliumfluorid mit metallischem Kalium dargestellte amorphe Zirkonium sich in reinem Wasser mit dunkelbrauner Farbe verteilte, so wurde das von mir aus dem Oxyd erhaltene Kolloid als eine Adsorptionsverbindung des Zirkoniumstickstoffes Zr_2N_3 angesprochen.

Es erschien mir nun wünschenswert, die Eigenschaften des kolloiden Zirkoniums (aus Zirkonkaliumfluorid), das Berzelius schon in den Händen hatte, näher kennen zu lernen; auf meine Veranlassung unterzog sich Herr S. Judd Lewis dieser Aufgabe.

Inbezug auf die Darstellung des amorphen Zirkoniums aus Zirkonkaliumfluorid und metallischem Kalium sei folgendes angeführt: Unser Augenmerk war hauptsächlich darauf gerichtet, während der Einwirkung den Sauerstoff der Luft auszuschließen; zu dem Zweck wurde ein kupferner Apparat konstruiert, welcher mit der Wasserstrahlluftpumpe evakuiert werden konnte. Um die Bleidichtungen des Deckels während des Erhitzens zu schützen, war der Rand des Heizrohres von einer Metallkapsel umgeben, die mit zwei Rohransätzen versehen war und

bei entsprechend schnellem Wasserstrom als sehr wirksamer Kühler diente; diese Einrichtung fungierte zugleich als Rückflußkühler für das zur Einwirkung kommende Metall. Als Heizquelle diente eine Gebläselampe, welche durch ein Wasserstrahlgebläse betrieben wurde; die Hitze wurde in einem Babo'schen Trichter zusammengehalten, der bis zur halben Höhe des Heizrohres mit Holzkohlen angefüllt war. Die Füllung des Apparates wurde in der Weise vorgenommen, daß derselbe zunächst mit absolutem, über Natrium getrockneten Aether zur Hälfte versehen wurde, worauf man das getrocknete Zirkondoppelsalz zufügte und dann erst die berechnete Menge Kalium, welches kurz vorher unter Aether frisch beschnitten und abgewogen war. Der Apparat wurde dann verschlossen und vorsichtig evakuiert; erst nachdem aller Aether verdampft war und der Druck mindestens 16 mm erreicht hatte, wurde der Apparat in der oben ange deuteten Weise erhitzt, und zwar während 30 bis 40 Minuten. Nach dem Erkalten wurde die Vakuumleitung oberhalb des Deckels verschlossen und mit einem Rückflußkühler verbunden; zugleich wurde der untere Teil des Apparates mit Eiswasser gekühlt und durch den Kühler einige ccm absoluter Alkohol eingegossen. Dann wurde der Hahn oberhalb des Deckels vorsichtig geöffnet und gewartet, bis keine Reaktion mehr erfolgte. Nachdem noch etwa 40 ccm absoluter Alkohol zugefügt waren, wurde der Apparat geöffnet und der Inhalt vorsichtig in eine mit gekühltem Alkohol gefüllte Schale entleert. Da das Reaktionsprodukt stets eine harte, kompakte Masse bildet, so muß man dasselbe mit einem scharfen Instrument zum größten Teil herauschaffen; hierbei erfolgt noch häufig eine Reaktion mit unzer setztem Kalium, so daß Vorsicht geboten ist. Das Produkt wird dann unter Alkohol völlig zerrieben und mit warmem Alkohol so lange gewaschen, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Die Masse wird schließlich durch Dekantieren mit Wasser vom Fluorkalium befreit (bis eine Probe der Flüssigkeit mit Chlor kalzium und Essigsäure keinen Niederschlag mehr gibt). Bei den ersten Versuchen haben wir noch eine Behandlung mit kochendem Wasser folgen lassen, um etwa unverändert gebliebenes Zirkonkaliumfluorid zu entfernen; es hat sich aber gezeigt, daß hierbei das leicht oxydable Zirkonium etwas verändert wird. Man setzt daher zweckmäßig das Waschen mit lau-warmem Wasser so lange fort, bis das Waschwasser mit Alkalilauge keine flockige Fällung

mehr gibt. Schließlich hat sich herausgestellt, daß man die Reaktion so leiten kann, daß überhaupt kein unverändertes Doppelsalz mehr da ist; das gelingt bei Einhaltung bestimmter Mengenverhältnisse, wenn man an Stelle von Kalium das auch bequemer zu handhabende Natrium verwendet. Zirkonkaliumfluorid darf unter allen Umständen nicht mehr vorhanden sein, da bei der nun folgenden Behandlung mit Mineralsäuren ein erheblicher Teil des Zirkoniums sonst in Lösung gehen würde.

Die Digestion mit verdünnter Säure hat den Zweck, vorhandenes Oxyd bzw. Hydroxyd zu entfernen; die Erfahrung hat gezeigt, daß hierdurch das Produkt nicht verbessert, sondern verschlechtert wird; dafür tritt die Kolloidierung ein, wenn man das mit Säure³⁾ behandelte Präparat filtriert und mit kaltem Wasser wäscht. Es gelingt relativ leicht, eine säurefreie kolloide Lösung zu erhalten, wenn man das Auswaschen so lange fortsetzt, bis die abtropfende Flüssigkeit keine saure Reaktion mehr zeigt und diesen Anteil besonders aufhebt. Nach einiger Zeit ist auch hier der Gehalt an kolloidem Stoff erschöpft; durch abermalige Behandlung mit verdünnter Salzsäure kann man den Prozeß, wie bei dem blauen Kolloid aus Zirkonoxyd, beliebig oft wiederholen und auf diese Weise ein größeres Quantum der kolloiden Lösung ansammeln. Die Reinigung der kolloiden Lösung erfolgt am besten durch Dialysieren in langen Pergament-schläuchen, die sehr schnell wirken.

Eigenschaften des kolloiden Zirkoniums. Das flüssige Hydrosol ist im durchfallenden Licht grauschwarz und nur bei großen Verdünnungen durchsichtig; im auffallenden Licht ist es schwarz-opaleszierend. Die Beständigkeit ist eine relativ hohe; auffallend ist vor allem, wie bei dem blauen Kolloid aus Zirkonoxyd, die relative Stabilität gegen saure Elektrolyte jeder Art; es hat sogar den Anschein, als ob verdünnte Säuren schützend auf das Kolloid wirkten, was mit der Bereitungsweise harmonieren würde. Alkalische Elektrolyte bewirken durchweg Koagulierung; das Hydrogel scheidet sich meistens sofort in schwarzen Flocken ab. Was die neutralen Elektrolyte anbetrifft, so zeigen viele keine direkte Koagulationsfähigkeit; nach einiger Zeit tritt allerdings häufig Fällung ein, ohne daß man mit Sicherheit von einem Gel sprechen könnte, da zuweilen die zarte - nicht

³⁾ Um etwa aus dem Apparat stammende kleine Mengen Kupfer zu entfernen, wird eine Behandlung mit Salpetersäure (1 Vol. konz. Säure, 3-4 Vol. Wasser) eingeschaltet.

flockige --- Fällung beim Umschütteln wieder in Lösung geht. Die Zeit, welche erforderlich ist, um diese Fällungen bemerkbar zu machen, ist sehr verschieden und hängt bis zu einem gewissen Grade von der Natur des betreffenden Elektrolyten ab.

Die verschiedene zeitliche Wirkung der Elektrolyte ist aus folgender Uebersicht zu ersehen:

NaOH bzw. KOH: sofort.

Na₂CO₃: wenige Minuten.

NaH₂PO₄: sofort.

NaC₂H₃O₂: wenige Minuten.

KJ, K₂Cr₂O₇, K₂CrO₄, KNO₂: völlige Fällung in wenigen Minuten.

KNO₃: nur Trübung.

KSNC: teilweise Fällung in 1/2 Stunde.

K₄Fe(CN)₆: sofort.

MgSO₄: meistens sofort.

CaCl₂: völlige Fällung in einer Stunde.

(Al)₂(SO₄)₃: teilweise Fällung in 1/2 Stunde.

FeCl₃: sofort trübe, aber nach 48 Stunden nur wenig Niederschlag und klare kolloide Lösung.

Co(NO₃)₂: fast völlige Fällung in 1/2 Stunde.

CuSO₄: sofortige Trübung, völlige Fällung nach 48 Stunden.

Cu(NO₃)₂: langsame Trübung, Fällung nach 2 Stunden.

CuCl₂: trüb nach 2 St., Fällung nach 24 Stunden.

Cu₂(C₄H₆O₄): Veränderung erst nach 2 Stunden, fast völlige Fällung nach 24 Stunden.

ZnCl₂: teilweise Fällung in wenigen Minuten, beendet in 1/2 Stunde.

SrCrO₄: teilweise Fällung in wenigen Minuten, beendet nach 24 Stunden.

ZrOCl₂: nach 3 Stunden keine Veränderung, nach 18 Tagen teilweise, nach 36 Tagen fast völlige Fällung.

AgNO₃: schwache Fällung in ca. 40 Minuten, teilweise in 24 St., völlige in 18 Stunden.

CdSO₄: teilweise Fällung in 2 Min., völlige in 40 Minuten.

SnCl₂: etwas langsamer als ZnCl₂.

Ba(OH)₂: teilweise sofort, völlig in 20 Minuten.

BaCl₂: fast völlige Fällung in 1 Stunde.

PbC₄H₆O₄: innerhalb 2 Stunden keine Veränderung, teilweise Fällung in 24 Stunden.

HgCl₂: schwache Fällung in 48 Stunden.

Hg(NO₃)₂⁴ wirkt nach 1/2 Stunde.

Th(NO₃)₄: geringe Fällung nach 48 Stunden, erheblich nach 18 Tagen, völlig nach 36 Tagen.

UO₂(NO₃)₂: } sehr geringe Fällung nach 48
Stunden; nach 4 Wochen noch
UO₂C₄H₆O₄: } nicht völlig gefällt.

NH₃: Fällung erst nach 24 Stunden.

NH₄Cl: Trübung in 5 Minuten, völlige Fällung in 1 Stunde.

NH₄F: sofortige Fällung (schneller als mit Alkalilauge).

Ammonmolybdat: schwache Fällung nach 96 St., völlig in 4 Wochen.

(NH₄)₂C₂O₄: schwache Fällung in 15 Minuten, völlige nach 24 Stunden.

Diese qualitativen Beobachtungen enthalten natürlich viele Unsicherheiten. Manche Unterschiede sind aber so frappant, daß an ihrem Bestehen kaum ein Zweifel sein kann. Besonders wichtig ist, daß Salze, welche durch Hydrolyse Hydroxylionen liefern (Alkalikarbonat, Alkaliacetat usw.) mehr oder minder schnelle Fällung bewirken. Im übrigen scheint eine Beziehung mit dem Atomgewicht der Kationen zu bestehen; je höher letzteres, desto geringer die Koagulationsfähigkeit des betreffenden Elektrolyten. Manche Unterschiede, wie derjenige zwischen dem Chlorid und dem Fluorid des Ammoniums, sind wiederum gar nicht zu verstehen.

Wir haben dann noch das Verhalten gegen Säuren und Halogene etwas näher studiert; hierüber mögen folgende Daten mitgeteilt werden:

Konz. K₂SO₄ (2 Vol. auf 1 Vol. kolloide Lösung): Bei Zimmertemperatur keine Wirkung; beim Erhitzen zum Sieden teilweise Fällung nach 48 Stunden.

Konz. H₂SO₄ (5 Vol. auf 1 Vol. kolloide Lösung): beim Erhitzen erfolgt innerhalb 10 Min. völliges Verschwinden des kolloiden Stoffes durch Auflösung.

Königswasser (sehr verdünnt): keine Wirkung. H₃PO₄: keine Fällung nach 96 Stunden, auch nach 40 Tagen noch unvollständig.

H₃PO₃: schwache Fällung nach 15 Min., nach 24 Stunden vollständig.

CH₃.COOH: keine Fällung nach 96 Stunden. (COOH)₂: keine Fällung innerhalb 18 Tagen, vollständige Fällung nach 28 Tagen.

As₂O₃ (konz. Lösung): schnelle und vollständige Fällung.

Weinsäure: trüb innerhalb 15 Min., vollständige Fällung nach 48 Stunden.

Pikrinsäure: vollständige Fällung in 20 Minuten.

Chlorwasser: sehr geringe Trübung; nach 2 Tagen deutliche Aufhellung durch teilweise Bildung einer echten Lösung.

⁴) Die verwendete Lösung reagierte sauer.

Bromwasser: sofortige Bildung einer dunkelbraunen Lösung.

Jod (in alkoholischer Lösung): Fällung in 48 Stunden.

Unter den Säuren bildet nur die Pikrinsäure und die arsenige Säure eine Ausnahme, da sie eine relative schnelle und vollständige Koagulation bewirken. Es sei bemerkt, daß auch eine konzentrierte kolloide Lösung von Arsentrisulfid schnell koagulierend wirkt; wir möchten diesen Effekt aber mit Rücksicht auf das Verhalten gegen kolloides Silber (s. u.) auf die Anwesenheit von arseniger Säure zurückführen. Die reinen kolloiden Lösungen verschiedener Herstellung zeigen bei längerem Aufbewahren einen wechselnden Grad von Beständigkeit; einige weisen nach mehr als einjähriger Dauer keine merkliche Veränderung auf, andere koagulieren nach einiger Zeit plötzlich ohne sichtbare Veranlassung, in einzelnen Fällen scheint die Luft mitzuwirken, denn es wurde gelegentlich die Fällungserscheinung bald nach dem Öffnen der betreffenden Flasche beobachtet.

Das Verhalten der kolloiden Lösung im elektrischen Potentialgefälle entspricht durchaus demjenigen des früher beschriebenen graubraunen Kolloides (aus Zirkonoxyd): bei den Ueberführungsversuchen⁵⁾ in einem U-förmigen Glasrohr (Elektrodenabstand: ca 7 cm) überzog sich die Kathode nach kurzer Zeit mit einer feinen schwarzen Schicht, beim Kommutieren des Stromes wurde die Elektrode bald wieder blank; bei entsprechend stark verdünnten Lösungen konnte man das Wandern schwarzer Wölkchen zur Kathode deutlich verfolgen. Danach müßten die gelösten Teilchen selbst positiv geladen sein. Tatsächlich kann man die kolloide Zirkonlösung durch ein negatives Hydrosol, wie kolloides Silber, zu einem gemischten Gel koagulieren.

Von besonderem Interesse schien uns eine ultramikroskopische Prüfung unserer kolloiden Lösung zu sein. Herr Dr. H. Sieden-

⁵⁾ Zu diesen Versuchen ist noch zu bemerken, daß die Stromstärke bei Verwendung von Spannungen zwischen 4 und 6 Volt nicht mehr als 0,3 bis 1,1 Milliampère betrug, so daß eine Elektrolyse kaum bemerkbar war (die Dauer dieser Versuche betrug bis zu 17 Stunden). Mit 60 Volt Spannung gingen 7,5 Milliamp., mit 220 Volt 22 bis 40 Milliampère hindurch. Eine etwas konzentriertere — frischdialysierte — Lösung ließ bei 220 Volt nur 7,5 bis 10 Milliampère hindurch. Die Versuche mit höheren Spannungen wurden nicht länger als auf eine 1/2 Stunde ausgedehnt. Die Elektrolyse war hier durch eine deutliche Gasentwicklung kenntlich; auch trat an der Kathode teilweise Koagulation ein.

topf in Jena hatte die Freundlichkeit, diese Untersuchung vorzunehmen und uns die Resultate derselben zur Verfügung zu stellen. Herrn Dr. Siedentopf möchten wir auch an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank für seine Mühewaltung aussprechen.

Das ultramikroskopische Bild der kolloiden Zirkonlösung erinnert zunächst an das des Bredig'schen Platinhydrosols, jedoch sind die Zirkoniumteilchen durchschnittlich etwas heller, als die ebenfalls farblosen Platinteilchen.

Die Lösung, welche einen Zr-Gehalt von ca. 0,08 bis 0,09 g auf 100 ccm Wasser hatte, ist bei einer Verdünnung von 1:10 mit 2 mal destill. Wasser ultramikroskopisch bequem auflösbar. Die Teilchen sind sehr hell und farblos. Im cbmm finden sich etwa 14 Millionen Teilchen, entsprechend einer durchschnittlichen Masse des Einzelteilchens von etwas weniger als 10^{-11} mg. Man findet zweierlei Sorten von Teilchen; die helleren von etwa der ersten Größenklasse bilden ca. den sechsten Teil an Zahl; die Amplitude ihrer Brown'schen Bewegung beträgt bei 16° etwa 1μ . Die lichtschwächeren von etwa der vierten Größenklasse sind merklich schneller beweglich und haben eine Amplitude von durchschnittlich etwa 6μ . Besonders bei den hellen Teilchen erkennt man deutlich eine Abstoßungskraft, die die Teilchen voneinander entfernt, sowie sie sich durch die Brown'sche Bewegung auf mehr wie 1μ nähern.

Die kolloide Zirkoniumlösung zeigt demnach alle wesentlichen Eigenschaften der Hydrosole: es handelt sich jetzt noch um die Diskussion der Frage, welchen Reinheitsgrad der gelöste Stoff besitzt, bzw. welche Schutzkolloide für denselben in Betracht kommen. Hier ist vor allem hervorzuheben, daß das nach Berzelius dargestellte amorphe Zirkonium an sich schon ein sehr unreines Präparat darstellt. Berzelius selbst hat in seiner Originalarbeit keine Analyseergebnisse mitgeteilt und auch keine Vermutungen über den Reinheitsgrad eines Zirkoniums ausgesprochen. Unsere Untersuchungen, auf deren ausführliche Wiedergabe wir an dieser Stelle verzichten müssen, haben ergeben, daß das nach dem Berzeliusprozeß gewonnene amorphe Zirkonium ein Präparat von schwankendem Reinheitsgrade ist, auch wenn man sich der oben geschilderten Vorsichtsmaßregeln bedient. Es ist schon hervorgehoben worden, daß das Rohprodukt selbst die Behandlung mit heißem Wasser nicht vertragen kann; nach neueren Beobachtungen scheint sogar bei längerem Stehen an der Luft allmählich Oxy-

dation einzutreten. Unter diesen Umständen ist es nicht weiter erstaunlich, daß der Totalzirkongehalt der von uns analysierten Präparate sehr niedrig ist und 87,5 Proz. nicht übersteigt; die meisten Proben hatten sogar nur einen durchschnittlichen Zr-Gehalt von 80 Proz. Diese Resultate werden allerdings durch einen Umstand ungünstig beeinflusst, der sich häufig bei amorphen Produkten mit großer Oberflächenentwicklung bemerkbar macht, das sind die Schwierigkeiten beim Trocknen der Präparate bzw. die Errichtung eines konstanten Gewichtes. Unsere exsikkatortrockenen Zirkoniumpräparate hatten durchschnittlich einen Wassergehalt von 2,6 Proz.⁶⁾; Gewichtskonstanz wurde erst durch Erhitzen auf 130° im Vakuum bzw. im Wasserstoffstrom erreicht; die zuletzt genannten Vorsichtsmaßregeln schließen bei der Empfindlichkeit des Körpers natürlich eine Veränderung nicht aus.

Die Ermittlung des Gesamtzirkoniums ergibt keinen Aufschluß über den Gehalt an elementarem Zirkonium; wir haben daher eine Methode ausgearbeitet, um letzteres direkt zu bestimmen. Ohne hier auf Einzelheiten einzugehen, sei erwähnt, daß wir uns zu dem Zwecke der Einwirkung von trockenem Chlor⁷⁾ auf das scharf getrocknete Präparat bei schwacher Rotglut bedienten. Hierdurch wurde das als Tetrachlorid flüchtige elementare Zirkonium von dem als Oxyd gebundenen Metall getrennt, so daß ersteres für sich bestimmt werden konnte. Auf diese Weise wurde festgestellt⁸⁾, daß das nach Berzelius bereitete amorphe Zirkonium nur etwas mehr als 36 Proz. an freiem Element enthält; 49 Proz. sind in nicht flüchtiger Form (als Oxyd) vorhanden. Durch Anwendung geeigneter Vorsichtsmaßregeln (s. o.) kann man den Gehalt an freiem Element wesentlich steigern, bei besonders günstig verlaufener Operation sogar verdoppeln (z. B. gefunden 71 Proz. freies Zr und 16,6 Proz. gebundenes

⁶⁾ Versuche aus letzter Zeit, bei denen die Temperatur auf 350° gesteigert wurde, haben gezeigt, daß die letzten Spuren an Feuchtigkeit erst gegen 200° entweichen, und daß der Maximalwassergehalt 3,25 Prozent betragen kann.

⁷⁾ Das verwendete Chlorgas war natürlich sauerstofffrei.

⁸⁾ Bei der außerordentlichen Verwandtschaft des Zirkoniums zum Stickstoff enthalten Präparate, die nicht bei Ausschluß von Luft dargestellt sind, mehr oder weniger große Mengen Nitrid, das auch von Chlor angegriffen wird.

Zr, wonach der Sauerstoffgehalt ca. 5,8 Proz. betragen würde). Auch dieses Präparat ist also noch ziemlich unrein und es ist nicht weiter überraschend, daß der aus der kolloiden Lösung durch vorsichtiges Eindampfen und Trocknen gewonnene Stoff bei der Analyse nach dem oben angedeuteten Verfahren wenig befriedigende Resultate gegeben hat, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß hier das Trocknen bzw. die Gewinnung eines gewichtskonstanten Präparates naturgemäß besondere Schwierigkeiten bereitete, und daß außerdem noch die Anwesenheit von Schutzkolloiden in Rechnung zu setzen ist. Das Hydrogel des Zirkoniums enthielt ca. 2,7 Proz. Wasser (also kaum mehr als das ursprüngliche Präparat), 31,2 Proz. freies Zr und 47,6 Proz. gebundenes Zr, woraus sich ein Sauerstoffgehalt von 16,8 berechnen würde. Diese Zahlen bewegen sich in der Nähe der Zahlen, welche sich für das lange gesuchte Zirkonmonoxyd (Sauerstoffgehalt 15 Proz.) berechnen, daß man das Vorliegen dieses Suboxydes vermuten könnte; hiermit läßt sich allerdings schlecht die Tatsache vereinigen, daß bei der Einwirkung von Chlor 31 Proz. Zr als Tetrachlorid verflüchtigt werden, vielmehr hätte man im wesentlichen die Bildung von nichtflüchtigem Zirkonoxychlorid ($ZrOCl_2$) zu erwarten. Andererseits ließe sich mit dem Vorliegen von Monoxyd wieder besser das elektrische Verhalten der kolloiden Lösung vereinigen; die positive Ladung der gelösten Teilchen spricht nämlich bis zu einem gewissen Grade gegen die elementare Natur derselben, denn die meisten kolloiden Elementarstoffe wandern in Richtung des negativen Stromes. Zur Entscheidung dieser schwierigen Frage wird es noch mancher Versuche bedürfen. Wir gedenken zunächst das kompakte Zirkonium, von dem uns jetzt ein ca. 95proz. Material zur Verfügung steht, nach den Methoden von Bredig oder Kužel zu kolloidieren, das erhaltene Hydrosol mit der oben beschriebenen Lösung zu vergleichen und das daraus gewonnene Hydrogel zu analysieren.

Was endlich das in diesem Falle wirksame Schutzkolloid betrifft, so geht man wohl nicht in der Annahme fehl, daß hier, wie bei den Kolloiden aus Zirkonoxyd, in erster Linie Oxychlorid in Betracht kommt, das sich bei der Digestion mit Salzsäure bilden wird; hiermit würde die Koagulierung durch alkalische Agentien gut harmonieren, da letztere das Schutzkolloid zerstören.

Tübingen, im März 1908.