

u medicini. — *Cink-sulfid*, ZnS , nalazi se u prirodi kao cinkov sjajnik (sfalerit). Može se dobiti taloženjem otopina cinkovih soli amonijum-sulfidom. Ima visok indeks refrakcije, a u velikim količinama dolazi kao sastojina bijele boje litopon (v. *Barij*). Dodaje se kao pigment plastičnim masama, linoleumu, mliječnom staklu itd. Cink-sulfid koji sadrži tragove bakra pokazuje svojstvo luminescencije i služi u proizvodnji rendgenskih i televizijskih ekrana.

LIT.: O. Barth, Die Metallverfütigungungsverfahren, mit besonderer Berücksichtigung der Herstellung von Zinkoxyd, Halle 1935. — V. Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde, Bd. 2, Leipzig 1953. — A. P. Thompson, H. W. Schutz, Zinc compounds, u djelu: R. E. Kirk, D. F. Othmer, Encyclopedia of chemical technology, New York 1956. — *New Jersey Zinc Comp.*, Zinc oxide rediscovered, Newark, N. J., 1957. — C. H. Mathewson, Zinc. The science and technology of the metal, its alloys and compounds, New York 1959.

Lj. Grlić R. Podhorsky

CIRKONIJUM (zirconium, Zr, at. br. 40, at. tež. 91,22), kemijski element grupe IV b periodnog sistema, dakle srodan titanu i hafnijumu, u obliku spojeva vrlo rasprostranjen u Zemljinoj kori (nalazi se gotovo svugdje), a srednji mu je sadržaj u Zemljinoj kori ($\sim 0,015\%$) viši nego bakra, olova, kositra i cinka zajedno. Njegov najobičniji spoj, silikat $ZrSiO_4$, kao mineral zvan cirkon, upotrebljava se već dugo u keramici i kao visokovatrostan materijal male toplinske rastezljivosti; metalni cirkonijum odlikuje se velikom otpornošću prema koroziji, mehaničkom čvrstoćom, sposobnošću da apsorbira plinove i malom apsorptivnošću za neutrone, pa se stoga u sve većoj mjeri upotrebljava u nuklearnoj tehnici, elektrici, kemijskoj tehnici, kirurgiji i dr.

Modifikacije minerala cirkona bile su pod različnim imenima poznate u starom vijeku i upotrebljavale se kao drago kamenje, u srednjem vijeku bile su dobro poznate žuto-crvena modifikacija hijacint i bezbojna do kao slama žuta, djargon. U XVIII st. smatrao se bezbojni cirkon manje vrijednom modifikacijom dijamanta i nazivao »matarskim dijamantom« (prema mjestu Matara na Cejlonu, odakle su dobivao). J.-B. Romé de Lisle pokazao je da je to poseban mineral, koji je A. G. Werner poslije nazvao cirkon. M. H. Klaproth je 1789 utvrdio da je cirkon kemijski identičan s hijacintom i da sadrži dotad nepoznat oksid, koji je nazvao »Zirkonerde«, latinski »terra zirconia«. Tridesetpet godina kasnije, 1824, J. J. Berzelius dobio je nečisti metalni cirkonijum redukcijom kalijum-fluorocirkonata metalnim natrijumom u obliku crnog praha, a tek 1914 D. L. Lely i L. Hamburger čisti cirkonijum grijanjem cirkonijum-tetraklorida s metalnim natrijumom u bombi u obliku metalnih listića koji su se mogli sprešati u štapiće i izvući u žicu. A. E. van Arkel i J. H. De Boer dobili su 1925 čisti kristalni cirkonijum termičkim rastvaranjem para cirkonijum-jodida na volframskoj niti. H. Zeppelin prvi je pripremio duktilni cirkonijum-metal redukcijom cirkonijum-tetraklorida pomoću magnezija; taj je postupak razvio za industrijsku proizvodnju W. J. Kroll. D. Coster i G. Hevesy našli su 1923 da svi minerali cirkonijuma sadrže male količine dotad nepoznatog elementa, koji su nazvali hafnijum; taj je element kemijski tako sličan cirkonijumu da se od njega može teško odvojiti. Tehnički cirkonijum i cirkonijumu kojemu je određena većina kemijskih svojstava sadrži 0,5-2% hafnijuma.

Ime cirkon, po kojemu je napravljeno i ime cirkonijum, potječe prema jednima od *jargon* (žargon), neknjiževni jezik, kako je nazivan cirkon navodno kao nepravilni dijamant; prema drugima ime cirkon potječe od arapskog *zerk*, dragi kamen, ili *zargun*, zlatna boja.

Zbog velike reaktivnosti elementarnog cirkonijuma, u prirodi se nalaze samo njegovi spojevi. Vrlo su rašireni, naročito u kiselim eruptivnim stijena, ali samo su u pegmatitima i produktima trošenja drugih stijena prisutni u količinama dovoljnim za eksploataciju. Najbogatiji su cirkonijumom pijesci nekih rijeka, bivših riječnih korita i morskih žalova, nastali trošenjem granita i obogaćeni cirkonijumom prirodnim procesom separacije prilikom njihova transporta sa primarnog ležišta.

Od minerala cirkonijuma tehničku važnost imaju uglavnom samo cirkon i badelejit. Cirkon, cirkonijum-ortosilikat $ZrSiO_4$, izomorfan s rutilom, toritom i kasiteritom, nalazi se u pijescima morskih žalova u Australiji, Ceylonu, Indiji, Floridi, Madagaskaru, pacifičkoj obali Amerike, Africi, Južnoj Americi, također na obalama Baltika i dr., redovito zajedno s ilmenitom, rutilom, monacitom itd. Badelejit, cirkonijum-oksidi ZrO_2 , pojavljuje se poglavito u Braziliji (stupičasta i vlaknasta modifikacija naziva se brazilit). Tvori monoklinske ploče, često srasle među sobom, jasno kalave, boje — zavisno od sadržaja željeza — bezbojne, žute, smeđe i crvene do crne, masnog ili staklastog sjaja. Prirodna smjesa badelejita i cirkona dolazi u trgovinu pod imenom cirkit. Lokalnu važnost za snabdijevanje Sovjetskog Saveza cirkonijumom ima mineral eudijalit, kompleksni cirkonijum-silikat ili siliko-cirkonijat, koji tvori heksagonske romboedrijske, jasno kalave kristale staklasta sjaja, ružičaste, crvene do kestenjaste boje, a nalazi se na poluotoku Koli u nefelinskom sijenitu. U Jugoslaviji ima cirkona u pijesku Drave i u Makedoniji, a najviše je rasprostranjen u boksitima, koji sadrže $\sim 0,1\%$ ZrO_2 .

Prirodni cirkonijum je smjesa 5 izotopa (u zagradama udio u atomskim procentima): ^{90}Zr (51,46), ^{91}Zr (11,23), ^{92}Zr (14,11),

^{94}Zr (17,40), ^{96}Zr (2,8). U skladu sa svojim položajem u periodnom sistemu i elektronskom konfiguracijom njegovih vanjskih atomskih ljuski: $4s^2 4p^6 4d^2, 5s^2$, cirkonijum je u svojim spojevima redovito četverovalentan. Spojevi su mu u čistom stanju bezbojni, ukoliko u njihov sastav ne ulaze i obojeni ioni.

METAL CIRKONIJUM

Fizička i kemijska svojstva metalnog cirkonijuma. Elementarni cirkonijum je u kompaktnom stanju metal sličan čeliku; ako je čist (bez apsorbiranih plinova) može se lako plastički deformirati (obrađivati kovanjem, izvlačenjem i presovanjem). Kristalizira iz taline na $1852 \pm 10^\circ C$ u kubnoj prostorno centriranoj rešetki (α -cirkonijum), a na $862 \pm 2^\circ C$ prelazi u heksagonalnu gusto složenu alotropnu modifikaciju β , koja predstavlja oblik postojan na običnoj temperaturi. Gustoća α -cirkonijuma na $18^\circ C$ iznosi 6,50, β -cirkonijuma iznad $862^\circ C$ 6,40 g/cm³, t. k. (ekstrapolirano) 3580-3700 $^\circ C$, specifična je toplina α -modifikacije na sobnoj temperaturi 6,32, na $862^\circ C$ 8,03 cal/mol $^\circ C$, α -modifikacije na $862^\circ C$ 10,42, na $1127^\circ C$ 7,27 cal/mol $^\circ C$, toplina taljenja 5,5, toplina isparavanja 137,9 kcal/mol, električni otpor na $0^\circ C$ $42,4 \cdot 10^{-6} \Omega cm$, zatezna čvrstoća čistog žarenog cirkonija iznosi 23,9, granica rastezanja 7 kp/mm², istežanje 47%, trgovinskog žarenog 35,1, granica rastezanja 24,6 kp/mm², istežanje 35%, trgovinskog hladno deformiranog 49,2, granica rastezanja 49,2 kp/mm², istežanje 13%, Poissonov broj 0,37, tvrdoća HB 80 kp/mm², po Mohsu 7-8.

Metalni cirkonijum prevlači se na zraku tankim ali gustim slojem oksida koji ga štiti od oksidacije. I pored svog velikog afiniteta prema kisiku, cirkonijum je na srednjim temperaturama iz početka prema njemu razmjerno postojan jer ga štiti taman sloj oksida koji je gust i dobro prijanja. Pri žarenju u vakuumu taj sloj nestaje jer kisik tog sloja difundira u unutrašnjost metala i smješta se na granicama kristala. Uslijed toga cirkon postaje krh. Na višim temperaturama i pri duljem žarenju na nižim temperaturama tvori se bijel porozan oksid koji metalnu površinu ne štiti od prodiranja kisika u nju. Na navedeni način može se u cirkonijumu otopiti do 30 ili 40 at. % kisika.

Osim kisika, cirkonijum otapa i druge plinove. Oksidni sloj na površini metala sprečava otapanje vodika na temperaturama do $\sim 250^\circ C$, u metalu s kojeg je oksidni sloj uklonjen vodik se brzo otapa već na $150^\circ C$. Vodik difundira u unutrašnjost metala brže nego kisik. Vodik se grijanjem u vakuumu može iz metala potpuno ukloniti; on je jedini plin koji se u cirkonijumu otapa reverzibilno. Vodik i u minimalnim količinama izaziva krstost cirkonijuma. Cirkonijum može na visokoj temperaturi primati kisik i vodik i iz njihovih spojeva, stoga treba cirkonijumnu aparaturu pri grijanju na visoku temperaturu zaštititi od dimnih plinova, iz kojih bi mogao primati kisik i vodik. Hidridni sloj, analogan oksidnom sloju, na površini cirkonijuma se ne obrazuje. Halogeni na nižim temperaturama stvaraju na metalu zaštitne slojeve, iznad $200^\circ C$ reagiraju uz postanak hlapljivih halogenida. Vlažni plinoviti klor nagrizava cirkonijum. Prema živinim parama cirkonijum se odnosi pasivno, što je važno za njegovu primjenu u tehnici vakuumu.

Suprotno od kompaktnog cirkonijuma, praškasti metal je vrlo reaktivan: na zraku može planuti već na temperaturi od $180^\circ C$.

Dušik stvara na površini cirkonijuma tvrd sloj koji tek na temperaturi iznad $1000^\circ C$ difundira u unutrašnjost metala. Do 20 at. % dušika apsorbira se tako bez obrazovanja nove faze. Ravnotežni napon dušika nad cirkonijumom je i na visokoj temperaturi neznan, pa se stoga dušik iz cirkonijuma ne može ukloniti žarenjem u vakuumu (poput vodika) ni grijanjem u rastaljenom kalcijumu (poput kisika).

Otpornost cirkonijuma protiv korozije u vodenim otopinama redovito je vrlo velika, ali zavisi o njegovoj čistoći i o prirodi sloja koji se obrazuje na površini metala. Prema lužinama čisti cirkonijum je vrlo otporan: on odolijeva i vrućim koncentriranim alkalijским lužinama, koje nagrizaju titan — štaviše, i rastaljeni natrijum-hidroksid i -peroksid do $\sim 500^\circ C$ slabo djeluju na cirkonijum.

I u kiselinama cirkonijum je vrlo postojan (osim u fluorovodličnoj, koncentriranoj sumpornoj i fosfornoj kiselini). Prema solnoj kiselini otporniji su nego cirkonijum od metala samo tantal i plemeniti metali. Sumporna kiselina koncentracije ispod 70%

malo djeluje na cirkonijum, ali pri povišenju koncentracije njezino djelovanje naglo se pojačava. (U tom pogledu cirkonijum je postojaniji od tantala, koji odolijeva samo razrijeđenoj sumpornoj kiselini uz oksidativne okolnosti). Postojanost u fosfornoj kiselini je odlična do koncentracije 50%, dobra do koncentracije 85%. Odlična je postojanost cirkonijuma u klornoj vodi, kromnoj kiselini, dušičnoj kiselini svih koncentracija i vrelim otopinama organskih kiselina, slaba prema zlatotopci i fluorovodičnoj kiselini.

Prema teškoj vodi i otopinama soli (kalcijum-, natrijum-, amonijum-, aluminijum-klorida, morskoj vodi) cirkonijum je vrlo postojan čak i na temperaturi ključanja. Neotporan je prema željezo-(II)-kloridu i bakar(II)-kloridu.

U svakom slučaju postojanost cirkonijuma vrlo je zavisna od njegove čistoće. Osim kisika, dušika i ugljika nepovoljno djeluje također onečišćenje silicijumom, aluminijumom, magnezijumom. Cirkonijum pretaljen do grafitnom loncu jače se korodira nego metal pretaljen u električnom luku. Minimalne količine vodika koje manje čisti cirkonijum može primiti u doticaju s kiselinama prema kojima je inače otporan mogu uzrokovati krtost metala. Pojava popuštanja otpornosti i otpadanja zaštitnog sloja sa cirkonijuma u doticaju s vodom, koja na čistom cirkonijumu u čistoj vodi na nižim temperaturama nastupa nakon više godina, na nečistom cirkonijumu uz nepovoljne okolnosti može nastupiti nakon nekoliko sati. Ta se pojava («break-away») sastoji u tome da se tamni zaštitni sloj, kad postigne debljinu od 1,3...1,8 μm , pretvara u porozni bijeli produkt korozije i počinje otpadati. Pri primjeni cirkonija u nuklearnoj tehnici na otpornost prema koroziji mogu nepovoljno djelovati vodik, kisik i vodik-peroksid koji nastaju u vodi djelovanjem nuklearnih zračenja. Cirkonijum odlično odolijeva djelovanju rastaljenih metala (natrijuma, kalijuma, smjese tih metala, eutektične legure olova i bizmuta) u odsutnosti kisika. Prema rastaljenom natrijumu koji je onečišćen oksidom otpornost je cirkonijuma dobra ispod 250 °C, prema rastaljenom bizmutu ispod 600 °C. To je ponašanje cirkonijuma važno u njegovoj primjeni kao gradivo u gorivnim elementima nuklearnih reaktora.

Aluminijum i titan kao legurni dodaci cirkonijumu smanjuju mu otpornost protiv korozije, dodaci berilijuma, tantala, bizmuta i olova u maloj mjeri povećavaju otpornost cirkonijuma prema vodi pod pritiskom na 350 °C, mala količina kositra, nioba, kroma, željeza, nikla i (uz određene uvjete) molibdena povoljno djeluju na otpornost cirkonijuma. Legure sa kositrom, zvane Zircaloy, (cirkaloji), koje se zbog svog malog efektivnog presjeka apsorpcije neutrona uz dobra mehanička svojstva primjenjuju u nuklearnoj tehnici, prema koroziji vodom na visokoj temperaturi otpornije su od najčišćeg cirkonijuma. Budući da kositar smanjuje otpornost cirkonijuma prema koroziji oksidima ugljika, za primjenu u gorivnim elementima Zircaloy je manje prikladan nego čisti cirkonijum, ali je u toj primjeni povoljan dodatak 1% bakra, uz dodatak molibdena za povećanje čvrstoće na povišenoj temperaturi.

Sadržaj hafnijuma nema utjecaja na korozijsku postojanost cirkonijuma ni na njegova mehanička svojstva.

Metode proizvodnje metalnog cirkonijuma. Razlikuju se dva po cijeni koštanja vrlo različita kvaliteta metalnog cirkonijuma: «tehnički» cirkonijum, koji uz više ili manje drugih onečišćenja sadrži i gotovo sav hafnijum prisutan u sirovini, i «nuklearno čisti» cirkonijum, iz kojeg je, pored gotovo svih drugih onečišćenja, uklonjen skoro sasvim i hafnijum. Metal obaju kvaliteta dobiva se istim procesom metalotermičke redukcije, samo se pri proizvodnji tehničkog cirkonijuma reducira međuprodukt koji još sadrži hafnijum, a pri proizvodnji nuklearno čistog cirkonijuma isti međuprodukt, ali očišćen od hafnijuma posebnim postupcima odvajanja. Proces proizvodnje tehničkog cirkonijuma sastoji se prema tome od dvije faze: od dobivanja međuprodukta i od njegove redukcije; pri dobivanju nuklearno čistog cirkonijuma uključena je u proces međufaza odvajanja cirkonijuma od hafnijuma.

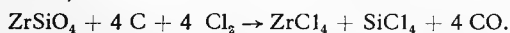
Iz metalotermički dobivenog cirkonijuma može se dobiti najčišći cirkonijum (obaju kvaliteta) termičkim rastvaranjem cirkonijum-jodida.

Rastvaranje sirovine i dobivanje međuprodukta. Sirovine za proizvodnju cirkonijuma jesu najčešće cirkonske rude i iz njih gravitacijskim postupcima ili flotacijom i elektrostatskom ili elektromagnetskom separacijom dobiveni koncentri, brazilski ba-

delejit i nusprodukti proizvodnje titanova bjelila. Cirkonijum sadržan u tim sirovinama prevodi se bilo u klorid, koji se onda, nakon čišćenja, reducira magnezijumom po W. Krollu u metalni cirkonijum, ili u kalijum-fluorocirkonat K_2ZrF_6 , iz koga se nakon čišćenja može dobiti cirkonijum redukcijom pomoću natrijuma po J. J. Berzeliusu ili elektrolizom, može se prevesti i u cirkonijum-dioksid taloženjem amonijakom i žarenjem odvojenog taloga. (Postupak elektrolizom nije mogao prodirjeti u tehničku praksu.)

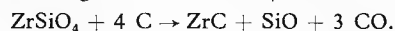
Klorid se dobiva izravno kad se sirovina rastvara kloriranjem, tj. djelovanjem plinovitog klora ili fosfor-pentaklorida; ako se sirovina rastvara taljenjem s natrijum-hidroksidom, dobiva se klorid otapanjem ostatka od izluživanja taline u solnoj kiselini. Ako se taj ostatak otapa u fluorovodičnoj kiselini, može se iz dobivene otopine i kalijum-fluorida dobiti kalijum-fluorocirkoniat, koji se dobiva izravno kad se sirovina rastvara kalijum-silikofluoridom.

Direktno kloriranje cirkona. Cirkonijum-tetraklorid može se dobiti direktnim kloriranjem smjese cirkona i ugljika na 800...1000 °C prema reakciji:

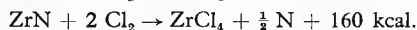


Samljeveni, s drvenim ugljem i vezivima briketirani cirkonski pijesak najprije se kalcinira, a onda podvrgne reakciji s plinovitim klorom u jamastoj peći podstavljenoj silikatnim opekama. Budući da je reakcija endotermna, zasip se grije električkom strujom, koja se dovodi grafitnim pločama montiranim na zidu peći i prolazi kroz usijane brikete grijući ih Jouleovom toplinom. Nastali kloridi izlaze u obliku para iz peći; iz njih se hlađenjem na 250...300 °C kondenzira ZrCl_4 uz nešto FeCl_3 i time se odijeli od SiCl_4 , koji se kondenzira pri hlađenju tek na 57 °C. Čvrsti ZrCl_4 oslobađa se željeza sublimacijom u atmosferi vodika; pri tom se FeCl_3 pogodnim dodacima (mineralno ulje, željezni ili cinčani prah) reducira u FeCl_2 , koji nije hlapljiv. Nedostatak je direktnog kloriranja visoka temperatura reakcije, na kojoj klor jako nagrizava zidove peći, nadalje endotermnost reakcije i stvaranje silicijum-klorida, koji se vlagom hidrolizira i kao kremena kiselina taloži u kondenzacijskim komorama i u cijevnim vodovima. Svi ti nedostaci izbjegavaju se ako se cirkon u sirovini prije kloriranja pretvori u cirkonijum-karbid i nitrid.

Kloriranje cirkonijum-karbida. Cirkon se najprije pretvara u karbid grijanjem s ugljikom u električnom luku na 1900...2200 °C pri čemu se zbiva uglavnom ova reakcija:

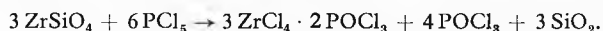


Nastali silicijum-monoksid SiO se ispari i odmah sagori na silicijum-dioksid. Na taj način ukloni se iz reakcijske smjese 95...96% prisutnog silicijuma. Budući da se u atmosferi peći i u zasipu nalazi atmosferski dušik, dobiveni reakcijski produkt sadrži i znatne količine nitrada. Cirkonijum-karbid i -nitrid («karbonitrid» ili «cijanonitrid») kloriraju se na temperaturama od svega 350...450 °C u čeličnim posudama koje se hlade vodom, jer su reakcije nitriranja eksotermne:

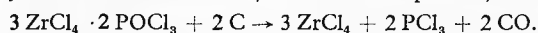


Cirkonijum-klorid se ispari, a s njime također željezo (III)-klorid, aluminijum-klorid, silicijum-tetraklorid i titan-tetraklorid. Željezo (III)-klorid (temperatura sublimacije 319 °C) kondenzira se zajedno s cirkonijum-kloridom (t. s. 331 °C); silicijum-tetraklorid (t. s. 57 °C) u kondenzacijskoj se komori na temperaturi 150 °C lako odvoji od ostalih klorida. Cirkonijum-klorid, očišćen od željezo-klorida na već opisani način, predstavlja rahli bijeli prah koji se pakuje u čelične bačve.

Kloriranje cirkona fosfor-pentakloridom. Fino mljeveni cirkon ili koncentrat s malim viškom fosfor-pentaklorida reagira prema jednadžbi:



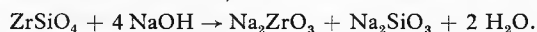
Višak POCl_3 i PCl_5 uklanja se destilacijom. Očišćeni adicijski spoj $3 \text{ZrCl}_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$ ispari se i provodi kroz porozni ugljik na 800 °C; time se dobiva cirkonijum-tetraklorid prema jednadžbi:



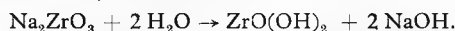
Od njega se lako odvoje ostali produkti reakcije na sobnoj temperaturi odn. na 75 °C. Fosfor-triklorid može se radi ponovne

upotrebe za raščinjavanje cirkona pretvoriti klorom u fosfor-pentaklorid. Prema drugom postupku adicijski spoj se direktnim kloriranjem pretvara u spoj $3 \text{ZrCl}_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$; taj se grijanjem rastvori na ZrCl_4 i POCl_3 , iz kojeg se redukcijom regenerira POCl_3 .

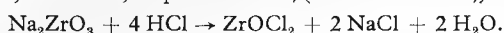
Raščinjavanje taljenjem s natrijum-hidroksidom. Pri taljenju cirkona s natrijum-hidroksidom nastaje — uz male količine natrijum-silikocirkonata — natrijum-cirkonat i -silikat:



Primjese titana daju natrijum-titanate, željezo i aluminijum daju natrijum-ferit i -aluminat. Fino mljeveni cirkonski koncentrat dodaje se u rastaljeni natrijum-hidroksid u čeličnim loncima ili kotlovima od sivog lijeva i grije 1–2 h na 650°C . Onda se talina izlije u vodu i njome izlužuje uz miješanje; lug se dekantira i ponovo izlužuje. Pri tom ide u otopinu glavnina natrijum-silikata, a natrijum-cirkonat se dijelom hidrolizira:



Da se spriječi hidroliza natrijum-silikata, otopina treba da se održi slabo alkalnom. Centrifugiranjem odvojeni talog, koji sadrži (uz neraščinjani mineral) natrijum-cirkonat, cirkonijum-hidroksid, neotopljeni natrijum-silikat, kremenu kiselinu, natrijum-titanat i željezo (III)-hidroksid, otapa se u solnoj (ili fluorovodičnoj) kiselini:



Cirkonil-klorid se odvaja kristalizacijom od željeza, titana, aluminijuma, jednog dijela silicijuma i drugih onečišćenja; odcentrifugirani kristali otapaju se u vodi radi odvajanja od netopljive kremenine kiseline. Nakon bistrenja dobivena otopina cirkonil-klorida služi za dobivanje najčišćih spojeva cirkonila ili cirkonijuma. Iz fluoridne otopine može se dobiti kalijum-fluorocirkonat iz kojeg se može dobiti metalni cirkonijum, također cirkonijum-dioksid oslobođen hafnijuma, za dobivanje nuklearno čistog cirkonijuma (v. dalje).

Umjesto taljenja s natrijum-hidroksidom upotrebljava se i sinterovanje sa suviškom kalcijum-oksida na $1400\text{--}1500^\circ\text{C}$ ili, uz dodatak natrijum- ili kalcijum-klorida, na $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$. Produkt sinterovanja izlužuje se razrijeđenom solnom kiselinom i onda otopi u koncentriranoj solnoj kiselini. Ako se izlužuje koncentriranom sumpornom kiselinom, ostaje kalcijum neotopljen kao sulfat; iz otopine se razrijeđenjem taloži bazni cirkonijum-sulfat, koji se žarenjem pretvara u cirkonijum-dioksid.

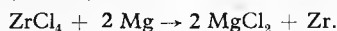
Raščinjavanje kalijum-silikofluoridom. Cirkon ili badelejit raščinjaju se na $600\text{--}700^\circ\text{C}$ sinterovanjem sa K_2SiF_6 , pri čemu nastaje kalijum-fluorocirkonat:



Produkt sinterovanja izlužuje se 1%tnom solnom kiselinom na 85°C . Uljevanjem otopine očišćenog fluorocirkonata u otopinu amonijaka dobiva se cirkonijum-hidroksid, koji se izžari na oksid.

Čišćenje i zgušnjavanje cirkonijum-klorida. Da bi se cirkonijum-klorid očistio od ostataka kroma, željeza, kremenine kiseline i cirkonijum-dioksida i da bi se preveo u gušći oblik, pogodniji za proces redukcije, on se ponovo sublimira. Smješten u nikalnom lončiću on se umetne u hermetički zatvorenu posudu koja se evakuira uz grijanje na 200°C , da bi se uklonile lakše hlapljive nečistoće. Onda se na 600°C ispari cirkonijum-tetraklorid i u gornjem dijelu posude kondenzira na određenoj temperaturi. Po završenju sublimacije aparat se otvori tek pošto se ohladio.

Redukcija cirkonijum-tetraklorida magnezijumom. Redukcija cirkonijum-tetraklorida po postupku Krolla odvija se prema ovoj eksotermnoj reakciji:



Jedan je od glavnih problema pri tom da se za vrijeme cijelog procesa spriječi pristup zraka i vodene pare sirovinama i reduciranom metalu dok su na povišenoj temperaturi, jer i najmanje količine vodika, kisika i/ili dušika koje bi dospjele u metal čine ga tvrdim i krtnim, tj. za većinu njegovih primjena neupotrebljivim.

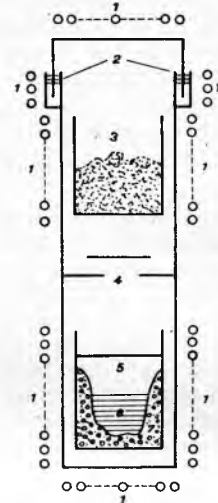
Redukcija se provodi u zatvorenim retortama od nerđajućeg čelika visokim ~ 2 m a s promjerom ~ 60 cm. Retorte se nalaze u vertikalnim električnim pećima sa tri ogrjevne zone kojima se temperatura može odvojeno kontrolirati: donja zona se održava na $840\text{--}860^\circ\text{C}$, srednja na $450\text{--}500^\circ\text{C}$, gornja na 420°C . Za redukciju potrebna količina najčišćeg destiliranog magnezijuma

(15% viška iznad stehiometrijske količine) smještena je u loncu na dnu retorte, na taj lonac se postavi posuda od inkonela u kojoj je cirkonijum-tetraklorid i retorta se zatvori poklopcem s hidrauličkim zaporom od rastaljene eutektičke legure olova i antimona

(slika). Iz retorte se isiši zrak i u nju pusti helijum ili argon. Pošto su iz cirkonijum-tetraklorida uklonjene vlaga i hlapljive nečistoće, donja se zona peći zagrije na temperaturu taljenja magnezijuma. Onda se zagrije srednja zona oko posude s tetrakloridom, da bi on sublimirao i u plinovitom stanju reagirao s rastaljenim magnezijumom, dajući metalni cirkonijum u obliku spužve. Pritisak u retorti održava se automatski na $7 \cdot 10^{-2}$ mm Hg pogodnim mijenjanjem protoka zraka kroz hladilo smješteno u retorti iznad posude s tetrakloridom.

Redukcija može se provesti i uz datak natrijuma, ili samim natrijumom na 1000°C pod pritiskom $0,5\text{--}1$ mm Hg, tako da je nastali natrijum-klorid tekuć, pa se lako odvaja od spužve. Natrijum za redukciju nije potrebno čistiti destilacijom. Natrijumom reducirana cirkonijumska spužva čisti se u drugoj peći destilacijom pod vakuumom od $0,5\text{--}1,4$ mm Hg.

Nakon završene redukcije magnezijumom retorta se duhanjem zraka u peć ohladi na 150°C , onda se otvori i iz njenog dna se izvadi lonac koji sada sadrži osim cirkonijumske spužve također i



Schema peći za proizvodnju cirkonijuma po Krollu. 1 električno grijanje, 2 hidraulički zapor, 3 lonac sa cirkonijum-kloridom, 4 pregrade, 5 magnezijum, 6 magnezijum-klorid, 7 cirkonijumska spužva

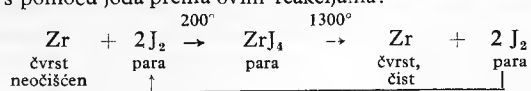
nastali magnezijum-klorid i nepotrošeni magnezijum. Oni se uklone iz spužve u specijalnoj retorti promjera 750 mm i visine 3 m, u koju se lonac s onečišćenom spužvom, umetnut s otvorom nadolje, u vakuumu zagrije na 825°C . Na toj temperaturi rastale se magnezijum i magnezijum-klorid i isticure iz lonca. Onda se temperatura podigne na 900°C i na njoj održava 16 sati, da bi se ostaci magnezijuma i klorida uklonili isparavanjem. Nakon ohlađenja na 45°C retorta se opet napuni helijumom ili argonom i poslije 2 sata otvori. Jedan dio cirkonijumske spužve, koji nije dovoljno čist, mora se ponovo destilirati. Tako dobiveni cirkonijum sadrži približno ove nečistoće: O 0,1%, Mg 0,1%, H 0,005%, Fe 0,004%, Si 0,005% i neznatne količine Cl. Ako je posrijedi nuklearno čisti cirkonijum, sadržaj mu je hafnija 0,02% Hf. Cirkonijumska spužva transportira se u hermetiski zatvorenim čeličnim bačvama u atmosferi argona, ponekad i pod vodom ili na zraku nakon pasiviranja opreznom oksidacijom površine.

Proizvodnja cirkonijuma (i cirkonijum-hidrida) u prahu.

Za primjenu cirkonijuma kao »gettera« (v. dalje), u pirotehnici i za metalokeramičko dobivanje duktilnog cirkonijuma potreban je cirkonijum u prahu. Stoga je u novije vrijeme postao opet tehnički zanimljiv stari Berzeliusov postupak (iz 1824) za dobivanje finog praška cirkonijuma redukcijom kalijum-fluorocirkonata natrijumom. Kalijum-fluorocirkonatu dobivenom jednim od naprijed navedenih postupaka (ili dodatkom fluorovodične kiseline i kalijum-fluorida otopini cirkonil-klorida i uparivanjem radi kristalizacije) dodaje se nakon sušenja u $\sim 10\%$ tnom suvišku natrijum i zagrije u bombi na $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$. Po završetku reakcije reakcijska se masa tretira alkoholom; smjesa cirkonijumskog praška i viška natrijuma izlužuje se vodom i natrijumskom lužinom i onda kiselinom, na kraju opere vodom; dobiveni prah cirkonijuma suši se na umjerenj temperaturi. Kalijum-fluorocirkonat ili cirkonijum-tetraklorid može se i zamiješati u rastaljeni natrijum. Produkt reakcije se zdrobi, izluži solnom kiselinom, dobro ispere i onda osuši.

Ako se cirkonijum-dioksid zagrije sa strugotinama kalcijuma, s kalcijum-hidridom ili s magnezijumom u prahu, stvara se uz jako razvijanje topline prah od cirkonijuma, odnosno cirkonijum-hidrida, prema tome da li se ohladio u atmosferi inertnog plina ili vodika. Taj prah sadrži nešto oksida i stoga nije pogodan za metalokeramičku proizvodnju duktilnog cirkonijuma, ali može služiti za pirotehničke svrhe i kao »getter«.

Proizvodnja cirkonijuma jodidnim postupkom. Najčišći cirkonijum, bilo tehnički bilo nuklearnog kvaliteta, dobiva se postupkom po van Arkelu i de Boeru iz cirkonijumske spužve ili praha s pomoću joda prema ovim reakcijama:



Cirkonijumski prah ili spužva u doticaju s parama joda na 200 °C pretvara se u hlapljivi cirkonijum-jodid, koji se u doticaju sa žicom od volframa električki zagrijanom na 1200–1350 °C brzo opet raspada na (čisti) cirkonijum i jod. Budući da se jod u tom procesu regenerira, teorijski je potrebna razmjerno mala količina joda za rafiniranje neograničene količine cirkonijuma; u tehničkoj praksi, međutim, potpuna regeneracija joda nije ekonomična. U većem mjerilu (sa šaržama od 135 kg cirkonijumske spužve) primjenjuje taj princip proizvodnje čistog cirkonijuma postupak Westinghouse Atomic Power Division. Vlažna cirkonijumska spužva šaržira se u reaktor, cilindričnu posudu visoku 1,70 m i promjera 60 cm, i to u prostor prstenastog presjeka između zida posude i koaksijalno u nju uloženog sita od molibdena. Potrebna količina joda (1,3–3,6 kg) nalazi se u posudi spojenoj s reaktorom; za vrijeme prve faze procesa, sušenja spužve grijanjem reaktora u peći na 200 °C uz evakuiranje na 10⁻¹ mm Hg, posuda s jodom hladi se suhim ledom. U drugoj fazi reaktor se zagrije na 350 °C i evakuira na 5·10⁻³ mm Hg, suhi led se sa posude s jodom grijanjem ukloni, tako da jod sublimira u reaktor i tamo reagira s cirkonijumskom spužvom. U trećoj fazi odvoji se vakuumski sistem od reaktora i ovaj se uloži u solnu kupelj, a volframska žica debljine 70 μm smještena u osi reaktora zagrije se električkom strujom. Kad potreba električke snage za grijanje nastalog cirkonijumskog štapa naraste na 75 kW, proces se prekine, jer bi inače molibdensko sito uslijed pregrijanja postalo krto. Proces traje od početka sušenja spužve do prekida rastvaranja jodida 12–15 sati. Onda se reaktorska posuda hladi i prebaci u poseban tank u kojemu se u atmosferi helijuma otvori i potopi vodom da bi se spriječilo samozapaljenje nereagiralog cirkonijuma i oslobođenog joda. Voda upotrijebljena za potapanje reaktora i ispiranje nereagirale cirkonijumske spužve sadrži jod i jodid. Iz nje se, radi regeneracije joda, klorom istaloži smjesa joda i cirkonil-jodata promjenljivog sastava Zr₃O₄(JO₃)₄ i Zr₄O₇(JO₃)₂; filtrirani talog se radi rastvaranja jodata i sublimacije joda zagrije na 500 °C. Na taj način se uz ekonomični trošak može regenerirati bar 60% utrošenog joda.

Najčišći jodid-cirkonijum sadrži približno u postocima: O 0,02, C 0,01, H 0,002, N 0,001, Fe 0,02, Si, Al, Ni, Cr po 0,003, Ti 0,001, Ca < 0,005, Mn, Mg, Pb, Mo, Sn po < 0,001, Cu < 0,00005, Hf (ako je bio izdvojen) 0,004.

U novije vrijeme Krollov postupak dobivanja cirkonijuma toliko je dotjeran da i bez rafiniranja po van Arkelu i de Boeru daje vrlo čist cirkonijum, ali se za proizvodnju najčišćeg cirkonijuma (»jodidnog cirkonijuma«) ipak održao i jodidni postupak.

Odvajanje cirkonijuma od hafnijuma. Cirkonijum i hafnijum imaju istu elektronsku konfiguraciju dviju vanjskih atomskih ljusaka, vrlo malo različit atomski volumen (13,72 i 13,79 cm³/g-atom) i gotovo jednak atomski promjer (0,74 prema 0,75 Å); njima su stoga praktički identična kemijska svojstva i ona fizička svojstva koja ne zavise od molekularne težine (91,22 prema 178,6). U naprijed navedenim procesima proizvodnje i čišćenja cirkonijuma uslijed toga hafnijum stalno prati cirkonijum i u konačnom se metalu nalazi u gotovo istoj količini u odnosu na cirkonijum kao u sirovinama. Prema tome, gdje god je u dosadašnjim izlaganjima bilo govora o cirkonijumu i njegovim spojevima, treba uvijek razumjeti smjesu cirkonijuma sa 0,05–2% Hf (odn. ekvivalentnih količina njihovih spojeva) — ukoliko nije u nekom stadiju procesa posebnim metodama provedeno odvajanje cirkonijuma od hafnijuma, odn. razdvajanje njihovih soli. To se mora učiniti za cirkonijum koji treba da služi za nuklearne svrhe, jer hafnijum uslijed svoje velike apsorptivnosti za termičke neutrone (115 ± 15 barn prema 0,18 ± 0,02 barn za cirkonijum) djeluje kao izraziti reaktorski otrov.

Metode za odvajanje cirkonijuma od hafnijuma nisu u svim pojedinostima poznate, jer se o tome sve ne publicira. Prema onome

što je poznato, upotrebljavaju se — ili su se upotrebljavale — metode koje su se koristile: frakcioniranom kristalizacijom, frakcioniranim taloženjem, frakcioniranom destilacijom, frakcioniranim rastvaranjem kompleksnih spojeva, ekstrakcijom organskim otapalima, selektivnom adsorpcijom i izmjenom iona.

Frakcioniranu kristalizaciju primijenili su Coster i Hevesy, koji su 1922 pronašli hafnijum, za odvajanje tog elementa od cirkonijuma. Kalijum-fluorohafnat je dvaput topljiviji od kalijum-fluorocirkonata, pa se uz pogodne okolnosti iz otopine dobivene raščinjavanjem cirkona kalijum-fluorosilikatom izlučuje prvenstveno cirkonijum, dok se hafnijum, zajedno sa željezom i niobom, nagomilava u matičnom lugu. Nakon 16–18 kristalizacija dobiva se otopina koja sadrži svega 0,001–0,01% Hf u odnosu na Zr; ulijevanjem u otopinu amonijaka taloži se cirkonijum-hidroksid, koji se izari na 900 °C u oksid. Taj se redukcijom, kloriranjem itd. može preraditi na čisti nuklearni cirkonijum. Razlike između amonijum-fluorohafnata i -cirkonata nije tolika kao između kalijuminih soli, ali su te soli topljivije, pa za istu količinu cirkonijuma treba prometnuti manje volumena otopina. Druge soli koje se mogu upotrijebiti za razdvajanje jesu oksikloridi, dvostruki cirkonijum-amonijum-oksalati, citrati (cirkonijum-citrat je u vodi malo topljiv, hafnijum-citrat dobro), dvostruki sulfati s kalijumom ili amonijumom.

Frakcionirano taloženje koristi se različitim topljivim fosfata, etilfosfata i hidroksida, također nešto većom baznošću hafnijum-oksida. Pri taloženju fosfata hafnijum se nagomilava u teže topljivim frakcijama.

Adicijski spojevi klorida hafnijuma i cirkonijuma s fosforoksikloridom (v. str. 667) imaju tačke ključanja koje se razlikuju za 5 °C (360° za Zr, 355° za Hf), pa se u koloni s velikim brojem tavana mogu u znatnoj mjeri odvojiti *frakcioniranom destilacijom*. Istovremeno mogu se iskoristiti i razlike u reducibilnosti tetraklorida: na 420 °C se iz smjese tih klorida reducira pretežno cirkonijum-tetraklorid u teško hlapljive niže kloride ZrCl₂ i ZrCl₃. Pri sublimaciji reakcijske smjese ispare se hafnijum-tetraklorid i nereducirani cirkonijum tetraklorid, a zaostaju prvenstveno niži kloridi cirkonijuma.

Frakcionirano rastvaranje koristi se manjom stabilnošću kompleksnih spojeva hafnijuma (sulfata, fosfata ili fluorofosfata.) Smjese kompleksnih soli cirkonijuma i hafnijuma u otopini rastvaraju se uz taloženje fosfata ili ferocijanida [heksacijanoferata (II)].

Iz metanolne otopine smjese hafnijum- i cirkonijum-tetraklorida hafnijum se na silikagelu *selektivno adsorbira*. Pri eluiranju hafnijuma i cirkonijuma s *kationskih izmjenjivača* solnom kiselinom pojavljuje se u eluatu najprije hafnijum, pri eluiranju sumpornom i limunskom kiselinom najprije se pojavljuje cirkonijum. Cirkonijum i hafnijum mogu se razdvojiti i kao anionski kompleksi na *anionskim izmjenjivačima* eluiranjem solnom i fluorovodičnom kiselinom.

Otapalima se *selektivnom ekstrakcijom* razdvajaju cirkonijum i hafnijum najbolje iz solnokisele otopine dobivene pri raščinjavanju cirkona rastaljenim natrijum-hidroksidom. Kao otapala dali su najbolje rezultate tributilfosfat (TBP) i metilizobutilketon (MIBK ili hekson) s tiocijanskom kiselinom. Iz vodene otopine cirkonil (hafnil)-klorida, solne kiseline i amonijum-tiocijanata u protustruji se ekstrahira gotovo sav hafnijum, nešto cirkonijuma i tiocijanske kiseline u organsku fazu koja sadrži metilizobutilketon i slobodnu tiocijansku kiselinu. Iz vodene faze, koja sadrži cirkonijum uz vrlo malo hafnijuma, taloži se, nakon razrjeđenja na 12 g/l uz pH 1,4–1,8, cirkonijum-sulfat; ovaj se odfiltrira i otopinom amonijaka prevede u cirkonijum-hidroksid, koji se žarenjem pretvara u oksid. Iz organske faze regenerira se otapalo, a može se dobiti i hafnijum-oksid analogno kao što se iz vodene otopine dobiva cirkonijum-oksid.

Pri ekstrakciji tributilfosfatom iz dušičnokisele otopine prelazi u organsku fazu više cirkonijuma nego hafnijuma; iz organske se faze, obrnuto, razrijedenom dušičnom kiselinom ekstrahira više hafnijuma nego cirkonijuma. Stoga se u kaskadnoj koloni (v. TE 1, str. 328) kroz koju odozgo dolje struji razrijedena dušična kiselina a odozdo gore otopina tributilfosfata u kiselinu mogu iz otopine nitrata dobivene otapanjem hidroksida u dušičnoj kiselini

protustrujnom ekstrakcijom razdvojiti nitrati cirkonijuma i hafnijuma. (Tributilfosfat upotrebljava se u obliku otopine u kiselnu jer je sam previše viskozno.) U sredini kolone dovodi joj se dušičnokisela otopina cirkonijum-, hafnijum- i amonijum-nitrata, s vrha kolone izlazi otopina tributilfosfata koja sadrži cirkonijum uz vrlo malo hafnijuma, sa dna kolone izlazi vodena faza obogaćena hafnijumom do koncentracije $\sim 35\%$. Iz organske faze ekstrahira se cirkonijum-nitrat vodom u drugoj koloni (otopina tributilfosfata vraća se kao otapalo u prvu kolonu), iz vodene faze reku-perira se dušična kiselina, koja se vraća u proces kao otapalo za nove količine cirkonijum(hafnijum)-hidroksida (v. *Ekstrakcija*). Iz otopine cirkonijum-nitrata dobivene u drugoj koloni taloži se alkalnom otopinom cirkonijum-hidroksid, koji se žarenjem prevodi u oksid.

Legure cirkonijuma. Za razliku od titana, kojemu je inače po kemijskim i tehnološkim svojstvima sličan, cirkonijum se u svojim legurama nalazi na svim temperaturama gotovo isključivo u obliku alfa-faze. Time je u poređenju s legurama titana smanjena mogućnost poboljšanja svojstava legura cirkonijuma termičkom obradom. Legure cirkonijuma s malim količinama kisika, koje su — kao i analogne legure titana — na običnoj temperaturi tvrde i krte, razlikuju se od titanskih legura po tome što se posljedice djelovanja gube na povišenoj temperaturi ($370\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$). Mali dodatak cirkonijuma povisuje čvrstoću molibdena; istovremeni dodatak cirkonijuma i titana također povoljno djeluje na svojstva molibdenskih legura. Legura volframa sa $0,1\%$ cirkonijuma i $0,05\%$ ugljika odlikuje se vrlo velikom čvrstoćom na $1315\text{ }^\circ\text{C}$.

Cirkonijum i željezo. Djelovanje cirkonijuma na svojstva čelika slična su djelovanju aluminijuma i titana. On dezoksidiira, uklanja sumpor, veže kisik i time daje čeliku dobra svojstva pri dubokom izvlačenju. Cirkonijum smanjuje zrna austenita i usporava rast zrna na višoj temperaturi. U normaliziranim i žarenim čelicima cirkonijum profinjuje zrno a da ne djeluje na strukture kaljenog i temperovanog čelika. Nerđajući čelici koji sadrže cirkonijum otporni su prema puzanju i koroziji na visokim temperaturama te se primjenjuju u plinskim turbinama itd.

Cirkonijum se dodaje željezu i čeliku u obliku *fero-silikocirkonijuma* i *siliko-cirkonijuma*. Niskoprocenatne legure Fe-Si-Zr proizvode se kontinuirano u niskoj jamastoj peći sa zasipom od cirkonskog pijeska, kvarca i drvenog uglja ili švelnog koka, legure s većim sadržajem cirkonijuma proizvode se silikotermijski u električkoj peći. Tipične takve legure s intervalom taljenja između 1260 i $1345\text{ }^\circ\text{C}$ sadrže $0,2\%$ C, $12\text{--}15\%$ Zr, $39\text{--}43\%$ Si, $40\text{--}45\%$ Fe, odn. $0,5\%$ C, $35\text{--}40\%$ Zr, $47\text{--}52\%$ Si i $8\text{--}12\%$ Fe. Za specijalne aluminijumske čelike i magnetne legure upotrebljava se aluminotermijski proizvedena legura sa $0,1\%$ C, $43\text{--}47\%$ Zr, $27\text{--}31\%$ Al, $3,5\text{--}6\%$ Si, $0,4\text{--}0,7\%$ Ti i $18\text{--}24\%$ Fe.

Cirkonijum i magnezijum. Cirkonijum se otapa u rastaljenom magnezijumu do maksimalne koncentracije od $0,6\%$, u legurama sa cinkom, sa cinkom i ceritnim metalom i s torijumom i do $0,9\%$. Cirkonijum se dodaje magnezijumu u obliku smjese tetraklorida ili fluorida s alkalijskim kloridom, koja se magnezijumom reducira, ili u obliku predlegure koja se dobiva grijanjem smjese jednakih dijelova kalijum- i cirkonijum-klorida na $760\text{ }^\circ\text{C}$. Legure Mg-Zn-Zr sa $0,6\text{--}0,7\%$ Zr i $6\text{--}5\%$ Zn, ostatak Mg, dobro se preraduju presovanjem, imaju fino zrno, veliku čvrstoću i žilavost. Zbog tople lomljivosti uzrokovane cinkom manje se upotrebljavaju kao legure za ljevanje. Legure Mg-cerit-Zr sa 3% ceritnog metala i $0,25\text{--}0,6\%$ Zr jesu legure za ljevanje čvrste na visokoj temperaturi. Legure Mg-Th-Zr sa $\sim 2,5\text{--}4\%$ Th i $0,6\text{--}1\%$ Zr imaju na visokim temperaturama od svih legura magnezijuma najbolja mehanička svojstva. Upotrebljavaju se kao legure za gnječenje i legure za lijevanje u pijesak ili kokile. Imaju fino zrno, veliku čvrstoću na temperaturama do $260\text{ }^\circ\text{C}$ i veliku rastezljivost i žilavost na običnoj temperaturi. Mogu se termički oplemenjivati. Legure Mg-Th-Zn-Zr izvanredno su otporne prema puzanju na $345\text{--}355\text{ }^\circ\text{C}$. Najbolja svojstva u tom pogledu ima legura sa 3% Th, $2,5\%$ Zn i $0,7\%$ Zr.

Cirkonijum i aluminijum. Dodatak $2\text{--}3\%$ Al cirkonijumu neobično mu povećava čvrstoću (od $3,9$ na $25,3\text{--}36,6$ kp/mm²) i granicu popuštanja (od $3,3$ na $20,4\text{--}23,9$ kp/mm²) cirkonijuma na $650\text{ }^\circ\text{C}$, ali znatno snizuje istezanje (od 42 na $16\text{--}10\%$). Dodatkom magnezijuma cirkonijum se (poput cera, titana, vanadija i molib-

dena) istiskuje iz legure kao aluminid. Zbog obrazovanja tog spoja cirkonijum se ne dodaje magnezijumskim legurama koje sadrže aluminijum.

Cirkonijum u bakru i niklu. Cirkonijum dodat bakru u koncentraciji od 1% (u obliku predlegure sa 33 ili 60% Zr) daje termički oplemenljivu leguru čvrstoće od 49 kp/cm², ne smanjujući bakru u osjetljivoj mjeri ni termičku ni električku vodljivost. Cirkonijumska bronza je termički oplemenljiva legura sa $0,10\text{--}0,15\%$ Zr. Zbog odlične električke vodljivosti (95 IACS, v. TE 1. str. 658), svojih dobrih mehaničkih svojstava i visoke temperature omekšavanja ($500\text{ }^\circ\text{C}$ nakon duljeg grijanja) upotrebljava se za segmente komutatora, klizne prstene, kolektorske prstene, elektrode za otporno zavarivanje, vrhove lemila i vješalice u elektronskim cijevima. Kovani koluti i podložne motke pri električkom šavnom zavarivanju prave se od bakarne legure sa $0,9\%$ Cd i $0,35\%$ Zr. Dodatak $0,25\%$ Zr termički oplemenljivoj Cu-Ni-Zr-bronzi za lijevanje povećava joj čvrstoću. Predlegure Ni-Zr sa 30 , 50 i 70% Zr upotrebljavaju se u obliku briketâ ili praha za dezoksidiranje i otplinjivanje nikla i njegovih legura.

Zircaloy. Na osnovu spoznaje da kositar, željezo, krom i nikal imaju povoljan utjecaj na otpornost cirkonijuma protiv korozije, razvite su za upotrebu u vodom hlađenim nuklearnim reaktorima legure Zr-Sn s dodacima Fe, Cr i Ni. Tako Zircaloy-2 sadrži $1,2\text{--}1,8\%$ Sn i Fe + Cr + Ni $0,18\text{--}0,38\%$, a Zircaloy-3 Sn i Fe po $0,25\%$, Cr i Ni po $0,05\%$. Te legure, pored postojanosti prema koroziji, imaju mali efektivni presjek apsorpcije termičkih elektrona (max. $0,20$ barn) i strukturnu stabilnost na temperaturama u nuklearnom reaktoru, pa se stoga od njih prave oklopi gorivnih elemenata i unutrašnji kotao nuklearnih reaktora.

Još neke legure cirkonijuma. Kao zamjena za piroforne ceritne legure dolaze u obzir legure cirkonijuma s titanom i antimonom ili bizmutom; i intermetalni spoj ZrPb pogodan je za te svrhe, ali je skuplji od Auerova metala. Zlato sa 3% Zr upotrebljava se zbog svoje tvrdoće i otpornosti prema habanju za kontakte magnetskih zapaljivača i za šiljke naliv-pera.

Prerada cirkonijuma. Taljenje. Metalni cirkonijum se rijetko može upotrijebiti u obliku spužve ili štapova u kojem se proizvodi, već se mora pretaliti da se dobjie u kompaktnom i sitnokristalnom obliku. Budući da rastaljeni cirkonijum reagira s vodikom, kisikom i dušikom, treba ga taliti u odsutnosti zraka. Kao posuda u kojoj se tali ne može služiti grafitni lonac jer bi cirkonijum iz njega primio $0,3\text{--}0,4\%$ C, ni oksidnokeramički lonci, jer cirkonijum iz njih prima kisik. Radi dobivanja većih blokova cirkonijuma ($60\text{--}150$ kg), od spužve se presovanjem formira elektroda te se između nje i podstavljene bakrene posude strujom jakosti $4\text{--}5$ kA obrazuje električki luk u atmosferi argona i helijuma. Elektroda se tali i rastaljeni cirkonijum pada u bakrenu posudu te s tamo skrutne i postepeno obrazuje blok. Elektroda se kontinuirano produžuje novim blokovima presovane spužve a između nje i pretaljenog bloka se održava potrebiti razmak automatskim podizanjem elektrode. Na isti način se cirkonijum radi homogenizacije ponovo pretali strujom od 8 kA u blokove promjera 250 mm i težine $225\text{--}250$ kg; elektroda je sada, dakako, od jedanput već pretaljenog cirkonijuma. Pri pravljenju legura cirkonijuma, legurni se metali ili automatski dodaju rastaljenom cirkonijumu koji kaplje s elektrode, ili se dodaju cirkonijumskim elektrodama.

Topla deformacija. Cirkonijum bez kisika i dušika vrlo se dobro obrađuje toplom deformacijom na $650\text{--}770\text{ }^\circ\text{C}$. Ne ide se po pravilu na više temperature zbog toga što se α -faza cirkonijuma, u kojoj kisik i dušik difundiraju vrlo sporo, na $863\text{ }^\circ\text{C}$ počinje pretvarati u β -fazu, u kojoj je ta difuzija mnogo brža. U α -cirkonijumu kisik i dušik zadržavaju se samo na površini, pa je dovoljno s blokova prije obrade skinuti tokarenjem površinski sloj ili ga očistiti time što se rastali električkim lukom u atmosferi argona. Veći blokovi mogu se onda na zraku zagrijati i obraditi kovanjem ili valjanjem; manje blokove dobro je zaštititi oklopom od bakrenog ili čeličnog lima. Pri presovanju ekstruzijom treba u svakom slučaju blokove zaštititi čeličnim ili bakrenim oklopom ili platiranjem, a može se i raditi postupkom Ugine-Séjourner sa staklom kao mazivom na $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Zircaloy-2 se kuje na $890\text{ }^\circ\text{C}$ a toplo valja na $845\text{ }^\circ\text{C}$. Od njega se toplom deformacijom prave bešavne cijevi za pojedine

gorivne elemente i cijevi bez šava ili sa šavom za snopove gorivnih elemenata nuklearnog reaktora.

Hladna deformacija. Sa toplo deformiranog cirkonijuma treba prije dalje hladne deformacije skinuti pjeskarenjem, blanjanjem ili dušičnom kiselinom s nešto fluorovodične okujinu i površinski sloj u koji je difundirao kisik. Cirkonijumu dobivenom od spužve može se debljina u nekoliko stepena smanjiti za 33% bez međuzarenja; prije dalje deformacije treba ga izariti na ~ 650 °C u vakuumu ili atmosferi inertnog plina. Štapovima jodidnog cirkonijuma može se smanjiti promjer za ~ 60% bez međuzarenja ako je smanjenje dovoljno postepeno. Da se metal ne bi lijepio na matricu, treba ga platirati bakrom ili zaštititi prevlakom fosfata. Pri izvlačenju žice potrebno je međuzarenje na 785 °C nakon smanjenja debljine za 35%; žice promjera ispod 1 mm mogu se izvlačiti bez žarenja.

Obrada skidanjem strugotine. Cirkonijum se može bez teškoće tokariti, bušiti, glodati i piliti gotovo kao aluminijum, čisti bakar ili nerđajući čelik. Potreban je oprez sa strugotinama jer su piriforme. Od strugotina se presovanjem i pretaljanjem u električkom luku može dobiti sekundarni cirkonijum, koji sadrži mnogo više dušika nego primarni te ima tvrdoću HB ≈ 250 kp/mm². Prije pretaljanja strugotine se očiste rastaljenim kalcijumom na 1000 °C u atmosferi argona pa izluživanjem razrijeđenom solnom kiselinom nakon ohlađenja.

Spajanje cirkonijuma. Cirkonijum se može meko lemiti ako se prije toga pokrije tankim slojem cinka umakanjem u rastaljeni cink-klorid, a po potrebi nakon toga još pokosiri ili poolovi. Tvrđim lemljenjem može se cirkonijum spojiti s drugim metalima; prije toga se po pravilu prevlači pogodnim slojem uronjavanjem u rastaljeni srebreni lem na kojemu pliva rastaljeni bakar-klorid. Odličan lem za legure cirkonijuma jest legura Zr-Be sa 5% berilijuma.

Cirkonijum se lučno i tačkasto električki zavaruje u zatvorenom prostoru napunjenom vrlo čistim inertnim plinom. Odlično se tačkastim električkim zavarivanjem spaja s volframom i molibdenom.

Upotreba metalnog cirkonijuma. I prije nuklearne ere cirkonijum se sam ili u obliku ferocirkonijuma predlagao, a u izvjesnoj mjeri i upotrebljavao, za dezoksidiranje, denitriranje i desulfuriranje metala, kao legurni dodatak čelicima, aluminijumu itd., kao glavni sastojak legura otpornih prema koroziji, legura za brzorezne noževe, za niti električkih žarulja i kao sastojak praška za fotografski bljesak. Ali zbog malog opsega proizvodnje cijena je cirkonijumu bila za širu tehničku upotrebu previsoka. Otkad je postao materijal nuklearne tehnike (prvi put je upotrijebljen u termičkom reaktoru nuklearne podmornice »Nautilus«), opseg se njegove proizvodnje povećao i tehnologija se proizvodnje dotjerala u tehničkom i ekonomskom pogledu, cijena mu je opala i on je postao ekonomski zanimljiv za mnoge već prije predložene i nove primjene. (God. 1945 proizvodnja cirkonijuma bila je u USA svega 9,5 kg, 1959 kapacitet postrojenja za proizvodnju tog metala u USA bio je ~ 2,5 kt.) Tehnologija cirkonijuma nalazi se danas u punom razvoju i svaki popis njegovih primjena mora nužno biti nepotpun.

Najveće količine metalnog cirkonijuma troše se za nuklearne svrhe, kako je naprijed u više navrata rečeno. Za druge svrhe su raspoložive samo količine koje za to odobre nuklearne komisije; u USA bilo je to 1958 svega 10 t od ukupnog proizvedenih 1370 t cirkonijumske spužve.

U kemijskoj industriji čisti cirkonijum upotrebljava se za aparate (isparivače, kondenzatore, ventile, sapnice, pumpe, itd.) koji dolaze u doticaj sa solnom kiselinom, alkalijama, klorom, klorovodikom itd. U proizvodnji umjetnih vlakana, za pređenje u kiselim i alkalnim otopinama služe sapnice od cirkonijuma. U električkoj industriji cirkonijum je najčešće upotrijebljeni »getter«, tj. materijal za uklanjanje posljednjih količina plinova pri evakuiranju elektronskih cijevi, pri čemu ima pored drugih prednosti (malog napona para, velike apsorptivnosti za mnoge plinove itd.) i tu da prisutnost živinih para ne smeta njegovom geterskom djelovanju. Zbog inertnosti prema živi upotrebljava se za elektrode živinih lampa i u tiratronskim ispravljačima sa živinim punjenjem. Upotrebljava se također kao prigušivač emisije mrežice u radio-cijevima i monokromator rendgenskog zračenja.

U lampama za fotografsko bljeskavo svjetlo (vakublic) od cirkona se pravi žica za paljenje aluminijumske folije ili aluminijumske-magnezijumske žice a i sama folija može biti od cirkonijuma. Cirkonijumski prah upotrebljava se u kapislama detonatora, u pirotehnici za svjetleće kugle, municiju koja ostavlja svijetli trag, kao bezdimni bljesak (jer se teški cirkonijum-oksidi brzo sliježe). Pri električkom zavarivanju molibdena i volframa cirkonijumska folija debljine 12...50 μm upotrebljava se kao međusloj. U kirurgiji duktilni cirkonijum može se upotrijebiti kao i tantal (a bolje nego srebro) za šivenje rana, za kvačice, vijke, spojnice za kosti, ploče za lubanju itd. Otpornost cirkonijuma prema visokim temperaturama čini ga pogodnim za komore sagorijevanja raketa i mlaznih letjelica.

U USA bila je 1956 cijena cirkonijuma, u \$/lb: spužve 11...12, spužve bez hafnijuma 15, blokova tehničkog 22, blokova nuklearnog 32, jodidnog 90.

SPOJEVI CIRKONIJUMA

U skoro svim svojim poznatim spojevima cirkonijum ima oksidacijski broj 4, ali mu je maksimalna kovalencija 8, a vrlo često su u njegovim spojevima kovalencije 5, 6, 7 i 8 uslijed adiranja daljih molekula reaktanta, uslijed solvatacije ili polimerizacije. Po svojoj prilici nikad se u svojim spojevima u kondenziranom stanju ne pojavljuje kao monoatomni ion Zr⁺, ali je često centralni atom kompleksnih aniona i kationa ili neionskih spojeva. Najjednostavniji kationi cirkonijuma jesu cirkonil-ion ZrO²⁺ i halogeno-cirkonil-ioni, npr. ZrCl₃²⁺. Cirkonil-ion se kod određenih okolnosti pretvara u kompleksnije ione, kao ZrOOH⁺, Zr₂O₃²⁺, Zr₃O₃OH⁺ i Zr₅O₈²⁺. Anioni cirkonijuma mogu se izvesti od hipotetskih cirkonskih kiselina H₄ZrO₄ (orto) i H₂ZrO₃ (meta) zamjenom dvaju ili više atoma kisika halogenima, hidrksidnom grupom i organskim ili anorganskim grupama koje sadrže kisik. Primjeri za to su cirkonijum-karboksilati i -hidroksikarboksilati (v. dalje) i heksafluorcirkonat-ion ZrF₆²⁻. Primjer za neionske kompleksne spojeve pružaju cirkonijum-alkoksidi opće formule Zr(OR)₄, gdje je R alkilna grupa. U plinovitom stanju nisu rijetki i nekompleksni spojevi cirkonijuma; npr. cirkonijum-tetra-klorid, koji u čvrstom stanju ima kompleksnu strukturu, u plinovitom stanju se sastoji od monomernih molekula.

Spojevi cirkonijuma s vodikom. Cirkonijum tvori s vodikom neprekinut niz čvrstih otopina, ili legura, ili intersticijalnih spojeva, od gotovo čistog Zr do sastava ZrH₂, ali samo se ZrH₂, u kojemu je stehiometrijski sastav određen više geometrijskim nego valencijskim razlozima, naziva cirkonijum-hidridom. To je siv do crn prah *d* 5,74, postojan na zraku i otporan prema vlazi na sobnoj temperaturi. Budući da je vrlo krt, lako se raspada u fini prašak, koji se, uzvitan, može iskrum zapaliti. Ne reagira s dušikom, amonijakom, ugljikovim oksidima ni plinovitim ugljikovodicima na sobnoj temperaturi; iznad 600 °C svi ti plinovi glatko reagiraju, dajući nitride, karbide i okside cirkonijuma. Kisik, klor i suhi klorovodik reagiraju sporo na običnoj temperaturi, ali se kvantitativno apsorbiraju na povišenoj. Razrijeđene i koncentrirane mineralne kiseline (osim fluorovodične) ne djeluju na ZrH₂, lako se otapa u 1...5% tnoj fluorovodičnoj kiselini i vrućoj dimljivoj dušičnoj kiselini. Na visokim temperaturama reagiraju s hidridom svi oksidi koje reducira vodik ili koje napada cirkonijum. Iznad 1000 °C raspada se cirkonijum-hidrid potpuno na cirkonijum i vodik.

Cirkonijum-hidrid proizvodi se redukcijom dioksida strugotinama magnezijuma ili prahom kalcijum-hidrida u atmosferi vodika na 900...1000 °C. Budući da je cirkonijum-hidrid mnogo manje zapaljiv od cirkonijuma u prahu (može se npr. prevoziti suh) te se njime mnogo lakše rukuje, on se upotrebljava umjesto metalnog cirkonijuma gdje god je to moguće, npr. kao getter i u metalokeramičkoj proizvodnji predmeta od cirkonijuma. Osim toga služi kao najbolje vezivo za brusove od dijamanta, safira, karbida, alunduma, za spajanje stakla s metalima. Najviše se danas upotrebljava u vojnoj pirotehnici u zapaljivim smjesama s usporenim paljenjem, npr. za zapaljive metke koji se bacaju iz mužara ili spuštaju s aviona padobranima.

Ukupna proizvodnja cirkonijum-hidrida u Sjedinjenim državama iznosila je 1951 7100 lb, 1952 41 700 lb. Cijena mu je 8...10 \$/lb.

Spojevi cirkonijuma s kisikom. Cirkonati. Poznata su tri oksida cirkonijuma: ZrO , ZrO_2 , ZrO_3 , ali samo cirkonijum-dioksid ZrO_2 stabilan je u običnim uvjetima na Zemlji. Monoksid ZrO je spektroskopski dokazan na zvijezdama i u električkom luku, peroksid ZrO_3 nastaje kao nestabilan spoj djelovanjem vodik-peroksida na cirkonijumske soli. *Cirkonijum-dioksid* tvori bijele kristale, monoklinske ispod $1000^\circ C$, tetragonalne između 1000 i $1900^\circ C$, teseralne iznad $1900^\circ C$, tvrdoće po Mohsu 6,5, t. t. $2677^\circ C$, t. k. $4300^\circ C$, d 5,68 (monokl.), 6,10 (tetr.), netopljive u vodi, kiselinama, lužinama, otopinama soli, rastaljenom $NaCl$ ili $CaCl_2$, organskim otapalima; topljive u fluorovodičnoj kiselini, vrućoj koncentriranoj sumpornoj kiselini, rastaljenom boraksu i staklu. Zagrijan s alkalijama, ili sa solima koje se raspadaju na alkalije, reagira dajući cirkonate, zagrijan sa silicijum-dioksidom ili titan-dioksidom daje cirkonijum-silikat odn. -titanat. Kalcijumom se na visokoj temperaturi reducira na cirkonijum, aluminijumom na Al_3Zr .

Cirkonijum-dioksid nalazi se u prirodi kao mineral badelejt a iz cirkona se proizvodi bilo spaljivanjem cirkonijum-karbida ili cijanonitrida koji se dobivaju grijanjem cirkona s ugljikom u električkoj lučnoj peći, bilo kalciniranjem cirkonijumskih soli dobivenih grijanjem cirkona s alkalijskim hidroksidom. Čist se dobiva žarenjem organskih spojeva cirkonijuma, npr. tetramandelatocirkonske kiseline («cirkonijum-mandelata») ili cirkonil-klorida. Zbog znatne promjene specifičnog voluma pri prelazu monoklinskog ZrO_2 u tetragonski, keramički predmeti od cirkonijum-dioksida rado pucaju ako se zagriju na $1000^\circ C$. To se sprečava time što se dodatkom 5% CaO ili MgO snizi temperatura prelaza u teseralnu (kubnu) modifikaciju. Takav *stabilizirani cirkonijum-dioksid* je vatrostalan materijal upotrebljiv do $\sim 2500^\circ C$. Druge važnije primjene cirkonijum-dioksida jesu ove: kao abraziv i prah za poliranje, kao katalizator (npr. za esterifikacije u plinskoj fazi); kao sastojak legura otpornih prema povišenim temperaturama, keramičkih boja, dielektričkih tijela; za električke otpornike u pećima, kao punilo za gumu i plastike, kao izvor svjetla u Nernstovoj lampi, kao aktivator fosfora, kao pigment u emajlima i glazurama, kao adsorbent, kao radio-neprozirna tvar u radiografiji, kao sirovina za proizvodnju metalnog cirkonijuma, kao sirovina za pripremu drugih spojeva cirkonijuma, kao toplinski izolator.

Cirkonijum-dioksid se proizvodi u hiljadama tona godišnje (tačni podaci nisu raspoloživi); cijena mu je 1954 bila 0,44-1,50 \$/lb, prema čistoći.

Tzv. *hidrat cirkonijum-oksida*, $ZrO_2 \cdot xH_2O$ s neodređenim i promjenljivim x , po svojoj prilici je adsorbat vode i ZrO_2 . Ispada kao koloidni gel kad se otopinama cirkonijumskih soli dodaju alkalije. Lako se otapa u koncentriranim mineralnim kiselinama, sporo ili nikako u razrijeđenim. Zbog svog izvanrednog svojstva da iz otopine djelomično adsorbira, zamijeni za vodu ili hidroksidne ione i kompleksno spaja mnoge tvari, hidrat cirkonijum-dioksida upotrijebljen je ili predložen za mnoge svrhe, npr. u farmaciji za sekvstriranje toksičnog principa otrovnog ruja i u proizvodnji pigmenta iz baznih bojila. U trgovinu dolazi kao vodena suspenzija sa $\sim 25\%$ ZrO_2 , cijena mu je bila 1954 oko 2,00 \$/lb sadržanog ZrO_2 .

Grijanjem cirkonijum-dioksida s oksidom ili karbonatom natrijuma, kalijuma, kalcijuma ili stroncijuma dobivaju se *metacirkonati*, soli hipotetske metacirkonske kiseline H_2ZrO_3 , koji tvore rahle prahove visoke tačke taljenja. U vrlo čistom stanju dobivaju se žarenjem odgovarajućih soli organo-cirkonijumskih kiselina. Metacirkonati služe kao modifikatori barijuntitanskih dielektrika, naročito zbog toga što mijenjaju temperaturni koeficijent dielektričke konstante. Tetragonalni olovo-cirkonat je feroelektričan te se smatra pogodnim materijalom za memorije elektroničkih računala.

Spojevi cirkonijuma s ugljikom, dušikom i borom. *Cirkonijum-karbid* i *cirkonijum-nitrid* su, poput hidrida, čvrste otropole ugljika odn. dušika u cirkonijumu; sastavi ZrC i ZrN granični su i uslovljeni više geometrijskim nego valencijskim razlozima, ZrC je tvrda (para staklo) metalna siva tvar t. t. $3805 \pm 125^\circ C$. Topljiv je u konc. sumpornoj kiselini i zlatotopci, ali nije u koncentriranoj solnoj i dušičnoj kiselini. Na temperaturama tekućeg helijuma ZrC je supravodljiv. Smjesa $ZrC + TIC$ u omjeru 1 : 4 ima

najvišu izmjerenu tačku taljenja ($4205^\circ C$) poslije analogne smjese $HfC + TIC$ ($4215^\circ C$). Čvrste otropole cirkonijuma s malim količinama ugljika nazivaju se *cirkonijum-cijanoniid* jer pri proizvodnji takvih karbida cirkonijum prima iz uzduha dušik koji se smješta u njegovu rešetku poput ugljika. Cirkonijum-karbid i cirkonijum-cijanoniid proizvode se grijanjem cirkonijum-dioksida s ugljikom u lučnoj peći. Nisu trgovinski artikli nego ih proizvođači odmah troše (v. proizvodnju cirkonijuma, str. 667). Cirkonijum-nitrid ZrN je metalna tvar žute do smeđe boje, $d \sim 6,93$, tvrdoće po Mohsu 8-9, t. t. $\sim 3000^\circ C$. I on je supravodljiv na vrlo niskim temperaturama. Postoji i drugi nitrid cirkonijuma, tetranitrid Zr_3N_4 , sivobijela čvrsta tvar koja je razmjerno slabo poznata a dobiva se raspadom cirkonijum-tetramin-tetraklorida.

Pravi karbonati cirkonijuma, tj. spojevi koji sadrže kation Zr^{+} i anion CO_3^{2-} , po svojoj prilici ne postoje. Spoj $2ZrO_3 \cdot CO_3 \cdot 8H_2O$, zvan i «*cirkonijum-karbonat*», koji vjerojatno ne sadrži karbonatnog iona, dolazi u trgovinu u obliku vodene suspenzije sa 20% ZrO_2 . Otopljen u kiselini daje cirkonilne soli a u alkalijama topljive karbonato-cirkonilate. Služi kao sastojak masti i otopina za liječenje dermatitisa od otrovnog ruja i drugih kožnih bolesti, također za dobivanje drugih cirkonijumskih spojeva. Djelovanjem amonijum-karbonata na pomenutu suspenziju «*cirkonijum-karbonata*» dobiva se otopina iz koje pri uparivanju kristalizira amonijum-trikarbonato-cirkonilat $(NH_4)ZrOH(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$, bezbojan kristalan spoj topljiv u vodi, netopljiv u alkoholu, koji se pokazao korisnim kao sredstvo za impregniranje tkanina da postanu vodoodbojne, također, čini se, za druge nepublicirane svrhe. (Za organske spojeve cirkonijuma vidi dalje.)

Sa sigurnošću je utvrđeno postojanje *borida cirkonijuma* sastava ZrB , ZrB_2 i ZrB_{12} , koji se dobivaju grijanjem cirkonijuma ili cirkonijum-hidrida s odgovarajućim količinama bora. Prva dva su tvari sive do srebrne boje, metalnog sjaja, treći je crn i bez metalnog sjaja. ZrB_2 je stabilan na svim temperaturama do tačke taljenja ($\sim 3000^\circ C$) i u nazočnosti ugljika, druga dva se na povišenoj temperaturi u nazočnosti ugljika raspadaju na ZrB_2 i ZrC , odn. B_4C . ZrB_2 upotrebljava se kao vatrostalan materijal i abraziv (v. *Bor*, str. 118, 119).

Cirkonijum-borohidrid, $Zr(BH_4)_4$, najlakše je hlapljiv spoj cirkonijuma, ima t. k. $118^\circ C$. (V. *Bor*, str. 113).

Poznat je niz *cirkonijum-nitrata* s općom formulom $H_mZr(NO_3)_n \cdot nH_2O$ (sa $m = 0, 1, p = 2, 4, 5, 6, n = 3-6$) i cirkonil-nitrata formule $ZrO(NO_3)_2$ i $ZrOOHNO_3$. Osim posljednje spomenutog, u vodi se hidrolitički raspadaju dajući jako kisele otopine. Cirkonil-nitrat, bezbojan spoj dobiven otapanjem oksidhidrata ili karbonata cirkonijuma u dušičnoj kiselini, predložen je za niz primjena, npr. za otapanje teško topljivih sulfata.

Spojevi cirkonijuma s halogenima. *Cirkonijum-tetraklorid*, $ZrCl_4$, bezbojna je čvrsta tvar koja sublimira na $331^\circ C$ a tali se na $438^\circ C$ pod pritiskom od 25 atm. Para mu je monomolekularna, ali u čvrstom stanju ima kompleksnu strukturu. Burno reagira s vodom dajući topljivi cirkonil-klorid, a praktički sa svim tekućinama koje sadrže kisik u svojoj molekuli (npr. alkoholima, eterima, ketonima, esterima, SO_2) reagira dajući adicijske spojeve topljive u tim tekućinama. Otapa se u rastaljenim alkalijским kloridima uz postanak alkalijških klorocirkonata. Netopljiv je u tekućinama koje ne mogu s njime davati koordinacijske spojeve, npr. u CCl_4 , CS_2 , benzenu, alifatskim ugljikovodicima. Tvori adicijske spojeve sa svim baznim spojevima dušika. Na $\sim 800^\circ C$ reducira se alkalijским i zemnoalkalijским metalima u metalni cirkonijum. Cirkonijum-tetraklorid proizvodi se djelovanjem klora na cirkonijum-karbid ili cijanonitrid, odn. na metalni cirkonijum ili cirkonijum-dioksid u nazočnosti ugljika. (Ugljik i klor mogu biti prisutni i u istoj molekuli, npr. kao CCl_4 ili $COCl_2$.) Tvori rahli prah malo smeđasto obojen tragovima željeza. Upotrebljava se kao katalizator pri krekovanju nafte, izomerizaciji ugljikovodika, proizvodnji pivena, butadiena, ftalocijanina i dr. Cijena mu je bila 1955 u USA 0,34 \$/lb.

Aluminijumom ili magnezijumom na $250-3000^\circ C$ cirkonijum-tetraklorid reducira se na *cirkonijum-triklorid* $ZrCl_3$, smeđi prah koji se iznad $330^\circ C$ disproporcioniira u *cirkonijum-diklorid* $ZrCl_2$ i tetraklorid. S vodom ti kloridi razvijaju vodik i oksidiraju se na tetraklorid.

Cirkonil-klorid ili *cirkonijum-oksiklorid*, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ tvori bezbojne tetragonske igle, lako topljive u vodi i alkoholima, netopljive u ugljikovodicima i halogeniranim ugljikovodicima. Kristalna mreža sadrži ione $Zr_4(OH)^{8+}$ koji disociraju u vodi, dajući vjerojatno najviše iona $ZrOOH^+$. Vodene otopine do molariteta 0,3 M imaju približno isti pH kao otopine klorovodika istog molariteta. Cirkonil-klorid na suhom zraku i običnoj temperaturi gubi vodu, a zagrijan i ispod $100^\circ C$ gubi i vodu i klorovodik. Cirkonil-klorid se proizvodi tako da se $ZrCl_3$ otapa u vodi i otopina upari. Upotrebljava se za proizvodnju pigmenta za štamparske boje iz kiselih bojila, u vodoodbojnim preparacijama, u farmaciji, za pripremu drugih spojeva cirkonijuma.

Bromidi cirkonijuma $ZrBr_4$, $ZrBr_3$, $ZrBr_2$ imaju slična svojstva kao kloridi. Skuplji su od klorida, nemaju tehničke upotrebe.

Cirkonijum-tetrajodid, ZrI_4 , dobiva se najbolje djelovanjem joda na cirkonijum-karbid ili -cijanonitrid na $\sim 1000^\circ C$; prema uvjetima kondenzacije nastaje rahli smeđi prah ili gusta smeđa masa. Opća su mu svojstva slična svojstvima tetraklorida. Na temperaturama oko $1200^\circ C$ i više raspada se na elemente; na tome se osniva van Arkel-de Boerov postupak dobivanja vrlo čistog cirkonijuma (»jodidnog«). Pri tom nastaje vjerojatno na $\sim 160^\circ C$ ZrI_3 , a na $320^\circ C$ ZrI_2 , ali ti spojevi nisu izolirani. ZrI_4 oksidira se zračnim kisikom na $200^\circ C$. *Oksididi* $ZrOJ_2 \cdot 8H_2O$, $ZrOOHJ \cdot xH_2O$ i $Zr_2O_2J_2 \cdot xH_2O$ imaju slična svojstva kao oksikloridi, ali im se vodene otopine na zraku lako oksidiraju dajući elementarni jod. $Zr_2O_2J_2$ može stoga služiti kao baktericid otprilike iste jakosti kao fenol.

Cirkonijum-tetrafluorid, ZrF_4 , bezbojni je kristalni spoj koji sublimira na crvenom žaru, malo je topljiv u vodi, ali se otapa u fluorovodičnoj kiselini, netopljiv je u organskim otapalima. Može se dobiti dvostrukom zamjenom iz tetraklorida i fluorovodika, termičkim rastvaranjem amonijum-fluorocirkonata ili dehidratacijom hidratiranog taloženog tetrafluorida $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ na $\sim 550^\circ C$ u atmosferi fluorovodika. Upotrebljava se kao katalizator u Friedel-Crafts-sinteza. Grijanjem trihidrata na zraku dobiva se na $140^\circ C$ monohidrat, a na višim temperaturama *oksifluorid* $ZrOF_2$.

Poznate su tri serije *fluorocirkonata* s općim formulama $MZrF_5 \pm H_2O$, M_2ZrF_6 i M_3ZrF_7 , gdje je M alkalijski metal, amonijum ili amino-grupa ili pola zemnoalkalnog metala. Ovi se spojevi proizvode redovito tako da se cirkonijum-dioksid otopi u fluorovodičnoj kiselini i doda pogodna baza, npr. kalijum-karbonat. Alkalijski fluorocirkonati topljivi su u vodi i redovito netopljivi u organskim otapalima. Fluorocirkonati dodaju se rastaljenom magnezijumu i aluminijumu kad treba da se male količine cirkonijuma unesu u te metale. Kalijum-heksafluorocirkonat služi kao sastojak elektrolita pri elektrolitskom dobivanju cirkonijuma i za dobivanje cirkonijuma u prahu.

Spojevi cirkonijuma sa silicijumom. *Cirkonijum-disilicid*, $ZrSi_2$, tvori rompske bipiramidne kristale sa četiri molekule u jediničnoj ćeliji. Navodi se da je udaljenost atoma Zr-Si svega $0,56 \text{ \AA}$, što je neobično malo. S tim je možda u vezi izvanredna otpornost prema koroziji koja se tom spoju pripisuje. Može se pripremiti grijanjem silicijuma s cirkonijumom, cirkonijum-hidridom ili kalijum-fluorocirkonatom. Male su ga količine upotrijebljene u atomskim reaktorima. Identificirani su i drugi silicidi cirkonijuma, ali o njima je malo poznato. Legure silicijuma i cirkonijuma (silicocirkonijum) upotrebljavaju se kao dodaci čeliku.

Cirkonijum-silikati. Čisti cirkonijum-silikat, $ZrSiO_4$, tvori krte bezbojne tetragonske kristale dijamantnog sjaja, koji sadrže četiri molekule u jediničnoj ćeliji, $d \sim 4,7$, tvrdoće po Mohsu 1,5. Vrlo je inertan na običnoj temperaturi: ne djeluje na njega nikakav kemijski agens. Vodene otopine na nj ne djeluju ni pod kakvim poznatim uvjetima, ali ga na crvenom žaru rastvaraju alkalije uz postanak silikata i cirkonata. Zagrijan na $1550^\circ C$ ili više raspada se na SiO_2 i ZrO_2 .

U prirodi se $ZrSiO_4$ pojavljuje kao mineral *cirkon*, čijim se varijetetima smatraju i minerali adelfolit, alvit, auerbahit, azorit, bekarit, kaliptolit, cirtolit, hijacint, jargon, malakon, erstedit, oliveirait, orvilit, stranit i tahiafalit. Ima ga gotovo svake boje, uzrokovane onečišćenjima ili djelovanjem radioaktivnih zračenja. Cirkon je (uz badelejit) glavna sirovina za dobivanje cirkonijuma i njegovih spojeva, a upotrebljava se i za mnoge druge svrhe, npr. kao katalizator organskih kemijskih reakcija, za cimente, za pre-

mazivanje lijevačkih kalupa, za električke otpornike i izolatore, kao dragi kamen (specifički najteži dragi kamen), za poliranje stakla, za porculane i vatrostalne materijale. U keramici služi i kao sredstvo kojim se glazure i sl. prave neprozirnim. Promet cirkonom u USA obuhvaća na hiljade tona; cijena mu je bila 1945 62,50 \$/sh. ton u zrnima, 82,50 \$/sh. ton u mljevenom stanju.

Kompleksni silikatni minerali s cirkonijumom jesu, npr.: astrofilit $(K,Na)_2(Fe,Mn,Al)_4(Zr,Ti,Si)_4O_{14}(OH,F)_2$, katapleit $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$, daliit $K_2ZrSi_6O_{15}$, elpidit $Na_3ZrSi_6O_{15} \cdot 3H_2O$, eukolit i eudijalit $Na_{12}(Ca,Fe)_6Cl(Si,Zr)_{20}O_{52}$, lavenit $Na(Mn,Ca,Fe)ZrOF(SiO_3)_2$, vadeit $K_2CaZrSi_4O_{12}$, mosandrit $Na-Ca-Ce-Ti-Zr$ -fluorid-silikat, rozenbužit $Na-Ca-Ti-Zr$ -fluorid-silikat, verlerit (wöhlerit) $Na-Ca-Zr$ -fluorid-silikat. Smjese dobivene taljenjem silicijum-dioksida i cirkonijum-dioksida sa sodom, potašom, vapnom, barijum-oksidom, aluminijum-oksidom ili cink-oksidom upotrebljavaju se uvelike u keramici za zamućivanje glazura i kao sastojci dielektričkih tijela.

Spojevi cirkonijuma sa sumporom i fosforom. Pripremljen je neobično velik broj spojeva cirkonijuma koji sadrže sulfatne grupe; oni se među sobom mogu znatno razlikovati po strukturi i kemijskom ponašanju. Najpoznatiji se naziva *cirkonijum-sulfat-tetrahidrat* i formulira $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, ali bi mu prema svojstvima bolje pristajalo ime disulfatocirkonilna kiselina i formula $H_2ZrO(SO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Tvori bezbojne kristale, vrlo je topljiv u vodi uz hidrolizu: vodene otopine imaju približno isti pH kao otopine sumporne kiseline istog molariteta. Upotrijebljen je za štavljenje kože, za pripremu nikalnih katalizatora za hidrogenaciju, za pripremu drugih spojeva cirkonijuma. U analitičkoj kemiji upotrijebljen je za dokazivanje kalijuma u obliku netopljivog kalijum-sulfato-cirkonata. Mogao bi poslužiti za dezodorizaciju ribljih ulja, za taloženje i izolaciju amino-kiselina (npr. glutaminske kiseline) i za poboljšanje ploča olovnih akumulatora.

Cirkonijum-difosfid, ZrP_2 , siva je svjetlucava tvar, $d^{25} 4,77$, postojana na zraku, u vodi i dušičnoj kiselini; priprema se iz elemenata ili sublimirajući $ZrCl_4$ u atmosferi fosfina. Grijan u vakuumu na $750^\circ C$ pretvara se u cirkonijum-monofosfid, koji je postojan na $1000^\circ C$, ali se rastvara na 1100° .

Cirkonil-dihidrogen-fosfat, $ZrO(H_2PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, nastaje kad se fosforna kiselina doda otopini cirkonil-klorida. To je valjda u kiselinama najmanje topljivi fosfat: netopljiv je u razrijeđenim mineralnim kiselinama, sumpornoj kiselini odlijeva do koncentracije oko 20%. Žarenjem na $1000^\circ C$ daje cirkonijum-pirofosfat, kubne kristale sa 4 molekule u jediničnoj ćeliji, a taj opet na $1550^\circ C$ daje cirkonil-pirofosfat $(ZrO)_2P_2O_7$, koji ima manji koeficijent toplinskog rastezanja nego kvarc ispod $600^\circ C$.

Organski spojevi sa cirkonijumom. Od brojnih kompleksnih organskih spojeva sa cirkonijumom, izvjestan tehnički interes su pobudili neki cirkonijum-karboksilati i -hidroksikarboksilati. Tzv. *cirkonijum-acetat* proizvodi se djelovanjem octene kiseline na cirkonijum-»karbonat«. To je amorfna tvar čija je otopina kisele reakcije i ne sadrži kationa cirkonijuma. Upotrebljava se za impregnaciju tkanina da postanu vodoodbojne. Od *hidroksikarboksilata*, tj. kompleksnih kiselina cirkonijuma i alifatskih a-hidroksikarboksilnih kiselina, netopljivih u vodi i organskim otapalima, upotrijebljene su (i u obliku njihovih topljivih alkalijskih soli): triglikolato-cirkonilna kiselina $H_3ZrOH(OCH_2COO)_3$ u farmaciji, trilaktato-cirkonilna kiselina $H_3ZrOH(OCHCH_3COO)_3$ (cirkonijum-»laktat«) kao sastojak losiona protiv mirisa tijela i za impregniranje tkanina da postanu manje zapaljive. U vodi topljivi natrijum-citratocirkonilat upotrijebljen je kao radio-neprozirna supstanca u radiografiji. Životinjskim pokusom utvrđeno je da uzrokuje brzo izlučivanje plutonijuma iz tijela.

LIT.: F. P. Venable, Zirconium and its compounds, New York 1922. — F. W. Boulger, The properties of zirconium, U. S. Atomic Energy Commission, AEC-D-2726, 1949. — W. Espe, Zirkonium, seine Herstellung, Eigenschaften und Anwendung in der Vakuumtechnik, Füssen 1953. — Zirconium Metals Corporation of America, Properties and prices of zirconium metal, 1954. — R. W. Dayton, Zirconium and its alloys, u djelu: Reactor Handbook, Materials, New York 1955. — B. Lustman, F. Kerze, jr., The metallurgy of zirconium, New York 1955. — W. B. Blumenthal, M. D. Banus, Zirconium compounds, u djelu: Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology, vol. 15, New York 1956. — W. R. de Monsanto, Zirconium and its compounds, u djelu: Clark Hawley, The Encyclopedia of Chemistry, New York 1957. — G. L. Miller, Zirconium, 2. ed., New York 1957. — W. B. Blumenthal, The chemical behavior of zirconium, New York 1958. — C. A. Hampel, Rare metals handbook, 2. ed., New York 1961.

R. Podhorsky