



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Zirkonium

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](#)

Zirkonium Zr. At.-Gew. = 91.22.

Ordnungszahl 40; Dichte 6.0; Atomvolumen 14.3; Schmelzpunkt 1530°; Siedepunkt ca. 2800°; Wertigkeit 4.

Vorkommen: Das Mineral Zirkon $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, tetragonal, isomorph dem Rutil Ti_2O_4 kristallisierend, findet sich ziemlich verbreitet in Eruptivgesteinen. Die gelb bis braun gefärbten reinen Kristalle zeigen die beträchtliche Härte von 7.5 und ein spez. Gew. von 4.2—4.7; sie werden als Edelsteine verwendet. Bei der nassen Aufbereitung von Goldsanden reichert sich der Zirkon bei den spezifisch schweren Bestandteilen an. Große Mengen von sehr reiner Zirkonerde sind in Brasilien gefunden worden.

Nach Weiß und Neumann¹⁾ läßt sich das Metall aus Natriumzirkonfluorid Na_2ZrF_6 durch Reduktion mit metallischem Natrium in Pulverform darstellen. Durch Abschmelzen gepreßter Stifte im Vakuumlichtbogen gelangt man zum kompakten Metall, das ähnlich wie Eisen aussieht.

Lösungsmittel ist Königswasser und Flüßsäure. Von geschmolzenem Alkalihydroxyd wird es unter Entwicklung von Wasserstoff in Zirkonat, z. B. Na_2ZrO_3 , übergeführt, das im Gegensatz zum entsprechenden Silikat von Wasser unter Abscheidung des weißen Hydrats $\text{Zr}(\text{OH})_4$ gespalten wird.

Beim Eindampfen der stark sauren Lösung des Hydrats in Salzsäure erhält man das gut kristallisierende Oxychlorid $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, das auch in Alkohol leicht löslich ist.²⁾

Das gefällte und getrocknete Dioxyhydrat kann gelöst werden durch Erhitzen mit einer Mischung aus 2 Teilen konz. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ Teil H_2O bis zum Sieden und nachheriges Verdünnen mit Wasser.

Zur Aufschließung des Minerals Zirkon ZrSiO_4 muß die aufs feinste gepulverte Substanz bei möglichst hoher Temperatur mit der vierfachen Menge Na_2CO_3 im Platintiegel geschmolzen werden. Dabei bildet sich Na_2SiO_3 und Na_2ZrO_3 . Behandelt man nun die Schmelze mit Wasser, so löst sich das Natriumsilikat (Aluminium geht bei dieser Behandlung als Aluminat in Lösung und kann so von Zirkon getrennt werden), während das Natriumzirkoniat hydrolytisch gespalten wird, unter Bildung von NaOH und Abscheidung von sandigem, in Wasser unlöslichem Zirkonhydrat, das hartnäckig NaOH zurückhält.

Nach dem Auswaschen übergießt man den Niederschlag mit einer kalten Mischung aus 2 Volumteilen konz. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$ Teil H_2O , läßt über Nacht stehen und erhitzt dann, bis eine klare Lösung ent-

¹⁾ Z. anorg. Ch. 65, 248 (1908).

²⁾ Das analoge Bromid und Jodid sind ebenfalls leicht erhältlich.

steht. Man gießt nun die Lösung unter ständigem Umrühren in kaltes Wasser, fällt in der Kälte mit Ammoniak, filtriert den Niederschlag ab und löst ihn in kalter Salz- oder Salpetersäure.

Die wichtigsten Komplexe bildet das Zirkon mit Fluorion, nämlich ZrF_6^- und mit Sulfation. Aus dem Sulfat $Zr(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ entstehen durch hydrolytischen Austausch von Hydroxyl gegen Sulfation komplexe Anionen, z. B. $[Zr_4(SO_4)_6(OH)_8]^{4-}$ und bei weiterer Verdünnung $[Zr_4(SO_4)_5(OH)_8]^{2-}$. Die Kaliumsalze dieser Anionen sind schwer löslich.

Ferner erhält man lösliche Komplexe mit dem Tartrat und das sehr beständige, aus Alkohol kristallisierbare Acetylacetonat $Zr(C_5H_7O_2)_4$ als inneres Komplexsalz wie das Berylliumsalz.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Zirkonnitrat oder eine frisch bereitete Lösung von Zirkonoxychlorid.

1. NH_4OH und $(NH_4)_2S$ erzeugen eine weiße, gallertartige Fällung von $Zr(OH)_4$, unlöslich im Überschuß der genannten Fällungsmittel.

2. KOH und NaOH erzeugen ebenfalls eine im Überschuß der Fällungsmittel unlösliche Fällung (Unterschied von Al und Be). Das Zirkonhydroxyd ist, wenn in der Kälte erzeugt, leicht in verdünnten Säuren löslich. Geschah aber die Fällung in der Hitze, so ist der Niederschlag in verdünnten Säuren sehr schwer löslich, leichter in konzentrierten.¹⁾

Durch längeres Kochen verwandelt sich die Zirkonsäure in Metazirkonsäure, die sich nun z. B. Salzsäure und Sulfaten gegenüber ganz ähnlich wie die Metazinnsäure verhält. Siehe diese.

3. $(NH_4)_2CO_3$ erzeugt eine weiße, flockige Fällung von basischem Karbonat, leicht löslich im Überschuß und durch Kochen der Lösung wieder fällbar.

4. K_2CO_3 und Na_2CO_3 erzeugen weiße Fällungen, die von ganz konzentrierten Alkalikarbonatlösungen gelöst, von doppelnormalen Lösungen nur wenig gelöst werden. Aus diesen Lösungen fällt das Zirkon nach dem Verdünnen mit heißem Wasser und Übersättigen mit Ammoniak.

5. $BaCO_3$ fällt nicht vollständig, auch nicht beim Sieden.

6. Oxalsäure. Versetzt man eine wässrige Lösung von Zirkonnitrat oder Zirkonoxychlorid tropfenweise mit Oxalsäure, so entsteht an der Einfallsstelle eine Fällung, die beim Umrühren der Flüssigkeit sofort verschwindet. Nach weiterem Zusatz von Oxalsäure entsteht eine weiße, voluminöse Fällung von Zirkonoxalat, das leicht durch noch mehr Oxalsäure klar gelöst wird, ebenso durch verdünnte Mineralsäuren.

7. Ammonoxalat verhält sich genau wie die Oxalsäure.

¹⁾ Die so erhaltene Zirkonsäure geht beim Erhitzen unter Glüherscheinung in ZrO_2 über; die Metazirkonsäure zeigt diese Erscheinung nicht (Ruer).

Aus der Lösung in Ammonoxalat wird das Zirkon auf Zusatz von Salzsäure nicht gefällt (Unterschied von Thorium).

8. K_2SO_4 . Eine konzentrierte Lösung von K_2SO_4 fällt in der Kälte nach und nach alles Zirkon als Kaliumzirkonsulfat, unlöslich in K_2SO_4 -Lösung (Unterschied von Al und Be). Zirkonkaliumsulfat, wenn in der Kälte erzeugt, löst sich leicht in viel verdünnter HCl. Geschah aber die Fällung in der Hitze, so entstehen durch Hydrolyse basische Zirkonsulfate, die sich in HCl kaum lösen (Unterschied von Th und Ce).

9. Natrium- und Ammonsulfat erzeugen keine Fällung, auch nicht beim Kochen der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung (Unterschied von Ti). Es werden mit dem Sulfation rechtbeständige Komplexe gebildet. Manche Reaktionen auf Zirkonium versagen daher in Gegenwart von Sulfation, so die Fällung mit Oxalsäure. Die wichtige Lackbildung mit Alizarinsulfosäure (Reaktion 10) wird stark beeinträchtigt.

10. Alizarinsulfosäure. Eine stark salzaure Lösung von Alizarinsulfosäure, die gelb gefärbt ist, bildet auf Zusatz von Zirkonium einen löslichen Farblack von violettroter Farbe. Auf Zusatz von Fluorion entsteht $ZrF_6^{''}$ und die gelbe Farbe der Alizarinsulfosäure tritt wieder auf.

11. Fluorwasserstoffsäure erzeugt in der Regel keine Fällung (Unterschied von Thorium, den Cerit- und Yttererden). Aus konzentrierten Zirkonlösungen entsteht bei sorgfältigem Zusetzen der Flussäure eine voluminöse Fällung, die sich im Überschuß des Reagens leicht löst. Das resultierende Anion $ZrF_6^{''}$, ist der stabilste Komplex, den das Zirkon zu bilden vermag. Er wird zerstört durch Abrauchen mit Schwefelsäure.

12. Wasserstoffperoxyd (30%iges) fällt aus ganz schwach sauren Lösungen nach einigem Stehen einen voluminösen weißen Niederschlag von Zirkonperoxydat $HOOZr(OH)_3$, das beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Chlor entwickelt (Unterschied von Cerit- und Yttererden).

13. Natriumthiosulfat fällt in der Hitze alles Zirkon als Hydrat, dem stets S beigemengt ist (Trennung von Ferriion).

14. Kurkumapapier mit der salzauren Lösung eines Zirkonsalzes befeuchtet und im Wasserbade getrocknet, färbt sich rotbraun (Unterschied von Th).

15. Salzsäure. Zur Identifizierung des Zirkons empfiehlt Rudolf Roer¹⁾ wie folgt zu verfahren: Man fällt das Zirkon in der Kälte mit Ammoniak, filtriert, wäscht und trennt den Niederschlag möglichst vom Filter und löst ihn in Salzsäure, oder wenn eine Entfernung vom Filter wegen zu geringer Menge nicht möglich ist,

¹⁾ Z. f. anorgan. Ch. 46 (1905), S. 456.

erwärmst man den Niederschlag samt Filter mit nicht zu starker Salzsäure und filtriert. Die salzaure Lösung wird im Wasserbad fast zur Trockene verdampft und der Rückstand mit möglichst wenig Wasser aufgenommen. Zu der kalten, gesättigten Lösung fügt man tropfenweise konzentrierte Salzsäure, wodurch bei Anwesenheit von Zirkon ein reichlicher Niederschlag von Zirkonoxychlorid entsteht. Man löst den erhaltenen Niederschlag durch Erwärmen wieder auf und läßt erkalten. Nach einiger Zeit kristallisieren die feinen, seiden glänzenden Nadeln des Oxychlorids aus ($ZrOCl_2 + 8 H_2O$), die unter dem Mikroskop betrachtet charakteristische dünne Nadeln darstellen.

Unlösliche Metazirkonsäure führt man durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure (2 : 1) in Zirkonschwefelsäure über, löst diese in Wasser, fällt das Zirkon mit Ammoniak als Hydrat und verfährt mit diesem, wie oben angegeben.

16. Natriumjodat erzeugt in schwach sauren Lösungen einen weißen voluminösen Niederschlag von Zirkonjodat, löslich in heißer, verdünnter Salzsäure. (Beste Methode zur Trennung des Zirkons von Aluminium.)

17. Acetylaceton. Versetzt man eine Zirkonnitratlösung mit Acetylaceton und fügt soviel Sodalösung zu, als zur Lösung des ersten erforderlich ist, so scheidet sich nach einem Stehen das Dekahydrat des Zirkonacetylacetons in Kristallen aus. Beim Lösen der Kristalle in Schwefelkohlenstoff färbt sich die Lösung nach einigen Stunden, schneller beim Erwärmen rot.¹⁾ (Charakteristische Reaktion für Zirkonium und Hafnium).

Reaktionen auf trockenem Wege.

ZrO_2 ist unschmelzbar in der Knallgasflamme (Unterschied von den übrigen Erden) und leuchtet daher sehr stark.

Hafnium Hf.²⁾ At.-Gew. = 178·6.

Ordnungszahl 72; Dichte 12·1; Atomvolumen 15·7; Wertigkeit 4.

Vorkommen: Das Hafnium kommt nur in geringen Mengen als Begleiter des Zirkoniums vor. Die Zirkonmineralien enthalten meistens unter 1% Hafnium; mit relativ großem Hafniumgehalt zeichnen sich einige seltene radikative Mineralien aus, wie z. B. der Cyrtolit aus dem Staate New York mit bis zu 5·5% HfO_2 und der mit ihm fast identische Alvit aus Kragerö in Norwegen mit bis zu 4·6% HfO_2 .

Das Hafnium folgt als erstes vierwertiges Element auf die seltenen Erden. Es wurde 1923 von Coster und Hevesy auf

¹⁾ G. v. Hevesy und M. Lögstrup, B. 59, 1890 (1926).

²⁾ Vgl. G. v. Hevesy, Das Element Hafnium, Berlin 1927. Daselbst über das optische Spektrum s. S. 26.