



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Hafnium

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

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.

Grund von röntgenspektroskopischen Untersuchungen entdeckt. Obwohl das Hafnium fast das doppelte Atomgewicht besitzt wie das Zirkonium, sind seine chemischen Eigenschaften denen des Zirkonums sehr ähnlich (z. B. identische Molekularvolumina der Oxyde und Acetylacetone). Die Trennung von Zirkonium kann nur durch fraktionierte Kristallisation z. B. der Doppelfluoride oder der Doppeloxalate ausgeführt werden. Die Kontrolle der Trennung geschieht auf röntgenspektroskopischem Wege.

Das metallische Hafnium wurde von Hevesy und Berglund durch Reduktion des K_2HfF_6 mit Natrium dargestellt.

Reaktionen auf nassem Wege.

Die Reaktionen des Hafniums sind denen des Zirkonums sehr ähnlich.

1. **Acetylaceton.**¹⁾ Das Acetylacetonat verhält sich genau so wie beim Zirkon (Rotfärbung der Lösung in Schwefelkohlenstoff). Diese Reaktion eignet sich zur Unterscheidung von Hf und Zr von den seltenen Erden.

2. **Rufigallussäure** (1, 2, 3, 5, 6, 7-Hexaoxyanthrachinon) wird von Hafnium in neutraler oder schwach saurer Lösung schneller und intensiver weinrot gefärbt als von Zirkonium, und in konzentrierter Salzsäurelösung verschwindet die Färbung beim Hafnium etwas früher.²⁾

3. **Dichte des Oxyds.** Da die Dichte des Zirkoniumoxyds ca. 5·75 (je nach der Art der Herstellung), die des Hafniumoxyds ca. 9·67 ist, orientiert die Dichtebestimmung eines Oxydgemisches über dessen Gehalt an den beiden Elementen.³⁾

Thorium Th. At.-Gew. = 232·1.

Ordnungszahl 90; Dichte 12·2; Atomvolumen 19; Schmelzpunkt > 1700°, < Pt. Wertigkeit 4; Potential: unedler als Mg.

Vorkommen: Thorit (Orangit) ($ThSiO_4$) mit 50—58% ThO_2 , Thorianit, ein auf Ceylon entdecktes Mineral mit 72—76% ThO_2 und 11—12% UO_2 ,⁴⁾ Monazit (PO_4 (Ce, La, Pr, Nd, Th)) mit 2—8% ThO_2 ; ferner geringe Mengen in Gadolinit oder Ytterit, dann in den seltenen Niobaten: Samarskit, Pyrochlor, Euxenit⁵⁾ usw. Thorit, Monazit und Gadolinit sind durch Säuren, am besten durch Schwefelsäure, zersetzbare.

¹⁾ G. v. Hevesy und M. Lögstrup, Ber. 59, 1890 (1923).

²⁾ J. H. de Boer, Rec. 44, 1075 (1925).

³⁾ G. v. Hevesy und V. Berglund, Journ. Chem. Soc. London, 125, 2372 (1924).

⁴⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1905, S. 91.

⁵⁾ Euxenit ist wesentlich ein Titanspat und Niobat von Ce, La, Pr, Nd, wozu besonders UO_2 und FeO tritt.