Gedruckt mit Unterstützung aus dem Jerome und Margaret Stonborough-Fonds

Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen

V. Mitteilung

Die Trennung des Zirkons und des Hafniums vom Titan, Cer und Thorium

Von

Ludwig Moser und Rudolf Leßnig

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie und für anorganische Technologie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juli 1924)

Durch die Auffindung des Elementes Hafnium in den verschiedenen Zirkonmineralien und Zirkonpräparaten auf röntgenoskopischem Wege haben sich in der Chemie des Zirkoniums manche scheinbare Widersprüche und Ungenauigkeiten in den analytischen Bestimmungsmethoden aufgeklärt. Lange schon vor der Entdeckung des Hafniums sind bereits Zweifel an der Einheitlichkeit des Zirkoniums aufgetaucht, ohne daß es jedoch gelungen wäre, das Begleitelement nachzuweisen und abzuscheiden. Nunmehr lassen sich auch die vielen Unstimmigkeiten in der Atomgewichtsbestimmung des Zirkoniums erklären, die den gewohnten Unterschied zwischen alten und neueren Bestimmungen wesentlich überschreiten. Wir wissen jetzt, daß das Hafnium der Gruppe IV des periodischen Systems zuzuzählen ist, daß seine Ordnungszahl 72 beträgt und daß die Eigenschaften seiner Verbindungen Ähnlichkeit mit jenen des Zirkoniums haben. G. v. Hevesy[1] gibt an, daß eine Trennung des Zirkons vom Hafnium auf Grund der größeren Schwerlöslichkeit des Hafniumphosphates oder der größeren Löslichkeit des Hafniumkaliumfluorids möglich ist. Da man noch keine spezifischen Reaktionen für den Nachweis des Hafniums neben Zirkonium kennt, so verbleibt als einziges chemisches Mittel die Bestimmung des Äquivalentgewichtes jeder einzelnen Fällungsfraktion, die dann ein genaueres Bild über den Fortschritt der Trennung ergibt, als das röntgenspektroskopisch durch die Vergleichsprüfung mit Tantalpräparaten möglich ist.[2]

Wenn in dieser Arbeit über eine Trennung des Zirkons als Arsenat von den Elementen Titan, Cer und Thorium gesprochen

---

[1] G. Hevesy, Ber. *56* (1923), 1503.

[2] Inzwischen haben Hönigschmid, Zintl und Gonzalez eine Neubestimmung des Atomgewichtes von Zirkon mit einem von Hafnium weitgehend gereinigten Präparat vorgenommen und geben als wahrscheinlichsten Wert für das Zr = 91·2 an. Siehe Ch. Ztg. *48* (1924), 403.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wird, so ist dabei stets an Zirkon und Hafnium gedacht, da gezeigt werden wird, daß das Hafniumarsenat noch schwerer löslich ist wie das entsprechende Zirkonarsenat, und es daher quantitativ mit dem letzteren ausfallen muß.

I. Die Trennung des Zirkons vom Titan mit Arsenation.

Gemäß der Regel, daß der negative Charakter der in der vierten Gruppe des periodischen Systems befindlichen Elemente Titan, Zirkon, Cer und Thor mit steigendem Atomgewicht sich abschwächt, war die Möglichkeit, eine Trennung des Titans vom Zirkon durch fraktionierte Hydrolyse zu bewirken, gegeben, und es gelten die in der ersten Mitteilung M. *43* (1922) auf Seite 675 über das Titan machten Ausführungen, ebenso für das Zirkon. Da auch die Zirkonsäure nur in der Wärme hinreichend wasserarm ausfällt, wodurch die Adsorption fremder Stoffe praktisch gleich Null wird, so kann auch hier nur ein Neutralisationsmittel brauchbar sein, dessen Wirkung sich erst nahe der Siedehitze geltend macht. Von den möglichen neun Systemen Halogenion-Halogensäure-$H^{\cdot}$-Ion konnten wieder nur die zwei Kombinationen mit mittlerer Neutralisationswirkung HCl-$HBrO_3$ und HBr-HJO_3 in Betracht kommen; die Versuche lehrten jedoch, daß auf diesem Wege eine Trennung des Titans (4) vom Zirkon (4) unmöglich ist, da der Unterschied in der Polarität ein zu geringer ist. Es wäre nur hervorzuheben, daß sowohl nach diesem Verfahren, als auch mit Nitriten in schwach saurer Lösung ein wasserarmes, dichteres, leicht filtrierbares Zirkonhydrat erhalten wird, was als Vorzug gegenüber dem gebräuchlichen Fällungsmittel Ammoniak zu buchen ist.

Von den bekannten Titan-Zirkontrennungen sei hier nur auf jene hingewiesen,[1] die brauchbare Ergebnisse liefern. Vielfach bestimmt man das Titan kolorimetrisch mit Wasserstoffperoxyd,[2] wobei Gelbfärbung zufolge Bildung von Titanpersäure eintritt, die Anwesenheit von Zirkon stört dabei nicht, jedoch ist das Verfahren nur bei kleinen Mengen von Titan brauchbar. Brown und Madden[3] und Lundell und Knowles[4] fällen Zirkon aus stark schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd frei von Titan als Zirkonphosphat von wechselnder Zusammensetzung. Dieser Stoff, der keine Wägungsform abgibt, muß, um die Phosphorsäure vom Zirkon zu trennen, mit Natriumkarbonat geschmolzen werden, wobei Natriumphosphat und stets etwas Zirkonat in Lösung gehen und die Hauptmenge Zirkondioxyd zurückbleibt. Dieses wird mit Natriumbisulfat aufgeschlossen und in der so erhaltenen schwefelsauren

---

1 Literatur und Einzelheiten sind in der Dissertation von R. Leßnig enthalten.

2 Weller, Ber. *15* (1882), 2592; Diettrich und Pohl, Z. f. anorg. Ch. *43* (1905), 236.

3 Brown und Madden, Journ. Am. Ch. Soc. *42* (1920), 35.

4 Lundell und Knowles, *41* (1920), 1801.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Lösung durch Ammoniak Zirkonhydrat gefällt. Falls sich das so gewonnene Zirkondioxyd als titanhaltig erweist, muß der ganze umständliche Vorgang wiederholt werden, was häufig der Fall ist. Zur Bestimmung des Titans im Filtrate muß die Azidität der Flüssigkeit nach Zerstörung des Wasserstoffperoxyds wesentlich verringert werden, und dann wird das Titan (4) auch als Phosphat gefällt, dieses genau so wie das Zirkonphosphat behandelt und als TiO_2 zur Wägung gebracht. Wenn auch dieses Verfahren gute Ergebnisse liefert, so wird es wegen seiner besonderen Umständlichkeit wohl selten zur Anwendung kommen.

Von Schröder[1] ist zuerst angegeben worden, daß man Titan vom Zirkon aus salzsaurer Lösung durch einmalige Fällung mit Kupferron quantitativ scheiden könne; die Ergebnisse sind, wie wir uns überzeugen konnten, gute.

Die beiden genannten Verfahren sind, wie gesagt, brauchbar, jedoch hat das erste den Nachteil, sehr zeitraubend, das andere die Schwäche, teuer zu sein. Es war deshalb wünschenswert, eine neue Methode zu ersinnen, um diese heute gar nicht mehr seltenen Elemente rasch und genau bestimmen zu können.

1. Qualitative Beobachtungen.

Fügt man zu einer saueren Zirkoniumsalzlösung (Chlorid, Sulfat oder Nitrat) eine Lösung von Dinatrium- oder Diammoniumarsenat, so entsteht je nach den Fällungsbedingungen ein schleimiger, flockiger oder körniger Niederschlag, der sich weder im Überschuß des Fällungsmittels, noch auf Zusatz von verdünnten Mineralsäuren löst, selbst durch längeres Kochen kann der Niederschlag nicht in Lösung gebracht werden. Die Gegenwart von Wasserstoffperoxyd beeinträchtigt die Fällung nicht, es bedarf aber eines etwas größeren Zusatzes an Arsenation. Auch beim Zirkonium zeigt sich wieder, daß die analytische Beschaffenheit des Niederschlages dann um so besser wird, wenn man die Fällung in der Siedehitze und bei Gegenwart von viel $H^{\cdot}$-Ion vornimmt, und zwar ist hier die Lösung des Zirkonnitrates bei Vorhandensein von Salpetersäure am günstigsten, da der Niederschlag in dieser Säure in Anwesenheit von Arsenation praktisch unlöslich ist, wie wir durch besondere Versuche zeigen konnten. Immerhin ist die Fällung auch aus salz- oder schwefelsaurer Lösung quantitativ, nur bedarf es dann eines noch größeren Überschusses an Arsenation. Wichtig für die weitere Behandlung ist die Tatsache, daß dieser Niederschlag in konzentrierter Schwefelsäure vollkommen löslich ist.

Unter denselben Bedingungen werden Titanlösungen, sowohl in der Kälte als auch in der Siedehitze, in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd nicht gefällt; die Lösung bleibt selbst beim längeren

[1] Schröder, Z. f. anorg. Ch. *72* (1911), 89.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Kochen zufolge der gebildeten Pertitansäure unverändert rot gefärbt und auch ein Zusatz von Ammoniak bewirkt keine Fällung.

Dieses verschiedene Verhalten der beiden Elemente gegen Arsensäure und Wasserstoffperoxyd wurde nun zur Grundlage einer Trennung ausersehen.

2. Untersuchung der Verbindungen des Zirkons und des Titans mit Arsensäure.

Bisher hat sich nur Paykull[1] mit der Untersuchung der Zirkonarsenate befaßt. Er versetzte die salzsaure Lösung von Zirkonchlorid mit sekundärem Natriumarsenat und erhielt so einen weißen, schleimigen Niederschlag, dem er auf Grund seiner Analysen die Zusammensetzung $3\,ZrO_2 . 2\,As_2O_5 . 5\,H_2O$ zuschreibt.

Zur Überprüfung und Ergänzung der Angaben von Paykull wurde eine salzsaure Zirkonchloridlösung in der Siedehitze tropfenweise unter Umrühren solange mit Natriumarsenat versetzt, als ein Niederschlag ausfiel, dieser wurde durch Dekantation, dann auf dem Filter heiß gewaschen und bei 100° getrocknet. Eine gewogene Menge davon wurde in konz. Schwefelsäure gelöst, 2 *g* Hydrazinsulfat zugefügt und das Arsen aus stark salzsaurer Lösung als Trichlorid nach Zusatz von 2 *g* Natriumbromid im Luftstrome abdestilliert.[2]

Dabei ist zu beachten, daß der Zusatz der konz. Salzsäure durch den Tropftrichter zunächst nur tropfenweise vorgenommen wird, denn die Berührung der Salzsäure mit der konz. Schwefelsäure bewirkt heftige Chlorwasserstoffentwicklung; in dem Maße, als die Lösung verdünnter wird, läßt die stürmische Reaktion nach und man kann dann mehr Salzsäure zufließen lassen. Schließlich fügt man noch 50 cm^3 Salzsäure zu, lüftet für einen Augenblick den Stopfen, um 2 *g* Natriumbromid einzubringen, schließt, setzt den Kolben in ein bereitgestelltes siedendes Wasserbad und destilliert im lebhaften Luftstrome. In Pausen von je 10 Minuten setzt man durch den Tropftrichter 20 cm^3 konz. Salzsäure zu und nach Verlauf von 50 bis 60 Minuten ist alles Arsen in der mit Wasser beschickten und gekühlten Vorlage enthalten, wo es dann durch Titration mit Natriumbromat bestimmt wird.

Das Zirkon wird im Rückstande mit Ammoniak gefällt. Da aber das Zirkonhydroxyd noch Sulfation enthalten kann, löst man es am Filter mit Salzsäure und wiederholt die Fällung, durch Glühen wird es als ZrO_2 bestimmt.

Wir fanden so, daß bei Fällung des Zirkonchlorids aus salzsaurer Lösung stets Niederschläge erhalten wurden, die dem normalen Zirkonarsenat $Zr_3(AsO_4)_4$ entsprechen, der Wassergehalt war ein wechselnder, was bei der kolloidalen Beschaffenheit dieses Stoffes nicht zu verwundern ist. Arbeitet man in stark salpetersaurer Lösung, so sind die Niederschläge wesentlich dichter und ihre Untersuchung ergab, daß dann das Zirkonylarsenat vorliegt, dem die Zusammensetzung $ZrO . HAsO_4$ zukommt. Da die $ZrO^{\cdot\cdot}$-Gruppe ein stärkeres Ion als das $Zr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ion ist, so neigt

---

[1] Paykull, Oefvers. Sv. Akad. Förh. 1873, 621.

Moser und Ehrlich, Ber. *55* (1922), 437.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

das Zirkonylarsenat weniger zur Hydrolyse, woraus sich unmittelbar die dichtere Beschaffenheit dieser Niederschläge und ihre leichtere Filtrierbarkeit ergibt. Das ist der Grund, warum alle weiteren Bestimmungen nur in salpetersaurer Lösung ausgeführt wurden.

Was nunmehr die Verbindungen des Titans mit Arsenation anbetrifft, so ergibt sich aus unseren Versuchen, daß man nicht mit Sicherheit die Existenz eines Titanarsenates von bestimmter Zusammensetzung annehmen kann, sondern daß durch die Arsensäure bloß eine mehr oder weniger vollständige Hydrolyse des Titansalzes bewirkt wird. Es wurde schon hervorgehoben, daß Pertitansäurelösungen, die mit Natriumarsenat versetzt wurden, weder mit diesem allein, noch auch dann, wenn sie ammoniakalisch gemacht wurden, eine Fällung geben. Fügt man jedoch schwefelige Säure zu, so wird diese beständige Komplexion reduziert und es kann das Zirkon als Hydroxyd mit Ammoniak nunmehr gefällt werden.

3. Feststellung der Anwesenheit von Hafnium und dessen Verhalten zu Natriumarsenat.

Da wir nicht annehmen konnten, daß wir zu unseren Versuchen Zirkonverbindungen, die frei von Hafnium waren, zur Verfügung hatten, so mußten wir uns vorerst überzeugen, ob auch Hafnium durch Arsenation gefällt werde.

Als Ausgangsmaterial kam Zirkondioxyd, reinst (Merck), in Betracht.

200 *g* ZrO_2 wurden in einer großen Platinschale durch Flußsäure und Schwefelsäure in Lösung gebracht und bis zur Entwicklung von SO_3-Dämpfen erhitzt, die Lösung mit Wasser verdünnt und zweimal mit Ammoniak gefällt. Der sorgfältig gewaschene Niederschlag wurde abermals in Salzsäure gelöst und so viel konzentrierte Salzsäure zugegeben, bis Zirkonoxychlorid auszufallen begann, dieses wurde durch Erhitzen nochmals gelöst und die Lösung auf ungefähr $^1/_3$ ihres Volumens eingedampft, wodurch $ZrOCl_2 . 8\,H_2O$ in langen seidenglänzenden Nadeln erhalten wurde; es wurde auf der Nutsche gesammelt und mit konz. Salzsäure gewaschen. Durch zehnmaliges Umkrystallisieren aus reinster Salzsäure wurde das Zirkonoxychlorid so von den noch anhaftenden geringen Verunreinigungen befreit und auf seine Reinheit geprüft. Es wurde nunmehr in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt. Der sorgfältig gewaschene Hydroxydniederschlag wurde zuletzt in reinster Salpetersäure (Merck) gelöst und die Fällung mit reinstem Ammoniak wiederholt.

Unsere Absicht bestand nun, mit einer geringen Menge dieses so gereinigten Ausgangsmaterials, das außer Zirkon höchstwahrscheinlich noch Hafnium enthalten mußte, eine angenäherte Atom-, beziehungsweise Äquivalentgewichtsbestimmung zu machen, und dann im Hauptanteil nach Lösen desselben in Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser durch unvollständigen Zusatz von Natriumarsenat das Zirkon (Zirkon + Hafnium) zu fällen, diesen Vorgang öfters zu wiederholen und das mittlere Äquivalentgewicht jeder Fraktion zu bestimmen. Im Falle diese Zahl trotz mehrmaliger Wiederholung dieser Operation konstant geblieben wäre,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

war offenbar nur Zirkon vorhanden, nahm sie ab, so durfte auf eine Anreicherung des Hafniums im Arsenatniederschlage und damit auf eine größere Schwerlöslichkeit des Hafniumarsenats gegenüber dem Zirkonarsenat geschlossen werden.

Da eine Untersuchung im Gange ist, die den Zweck hat, mit Hilfe von Natriumarsenat eine vollkommene Trennung des Zirkons vom Hafnium durchzuführen und in dem zu erhaltenden reinen Hafniumpräparat das Atomgewicht des Hafniums zu bestimmen, so wird über die Einzelheiten an anderer Stelle berichtet werden. Hier sei nur hervorgehoben, daß wir in dem oben gereinigten Zirkonoxychlorid aus dem Verhältnis $ZrO_2 : Zr(SO_4)_2$ auf Grund von drei Versuchen zu einem mittleren Äquivalentgewicht von 90·80 gelangten. Dagegen ergab die Bestimmung des Äquivalentgewichtes im Niederschlage nach der ersten partiellen Fällung mit Arsenation ein Äquivalentgewicht von 98·68, nach der zweiten Fällung 95·20, nach der dritten 95·03 und nach der 13. Fällung 90·56. Daraus ergibt sich also unzweideutig, daß die Löslichkeit des Hafniumarsenats eine geringere als die des Zirkonarsenats ist, und daß also auch die Fällung des Hafniumions eine quantitative sein muß, wenn man das Zirkon aus salpetersaurer Lösung mit Arsenation zur Abscheidung bringt. Gleichzeitig ist aber auch die Anwesenheit des Hafniums durch das höhere Äquivalentgewicht der ersten partiellen Fällungen nachgewiesen.

4. Die Trennung Zirkon + Hafnium vom Titan.

Verwendet wurden Stammlösungen von Titannitrat und Zirkonnitrat von bekanntem Gehalt, dadurch hergestellt, daß wir die frisch gefällten und gewaschenen Hydroxydniederschläge in Salpetersäure lösten und mit Wasser auf ein bestimmtes Volumen auffüllten. Der Titer wurde durch Fällung mit Ammoniak in der üblichen Weise bestimmt. Es sei nochmals hervorgehoben, daß unter Zirkon stets die Summe von Zirkon und Hafnium zu verstehen ist.

Wir können nun auf Grund einer größeren Anzahl von Versuchen, die die Trennung und Bestimmung von Zirkon und Titan mittels Arsenation und Wasserstoffperoxyd zum Gegenstande hatten, folgende Arbeitsvorschrift empfehlen:

Die das Zirkon- und Titanchlorid enthaltende Lösung wird in der Wärme mit Ammoniak gefällt und der Hydroxydniederschlag nach sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser in verdünnter Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 D 1·40 und 3 Vol. H_2O) gelöst. Liegen schon die Nitrate der beiden Metalle vor, so setzt man gleich etwa 50 cm^3 dieser verdünnten Salpetersäure zu, dann 5 cm^3 3%iges Wasserstoffsuperoxyd, erhitzt zum Sieden und fällt unter Umrühren mit einer Lösung von Dinatriumarsenat (20 g in 100 cm^3 Wasser) im geringen Überschuß. Man erhält 10 Minuten im Kochen, läßt auf dem Wasserbade absitzen und wäscht das Zirkonylarsenat erst durch Dekantation mit verdünnter Salpetersäure und dann auf dem Filter mit heißem Wasser säurefrei aus.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nun wird der Niederschlag samt dem Filter in einen Porzellantiegel gebracht, das Filter bei möglichst niedriger Temperatur eingeäschert und dann schwach geglüht. Nach dem Erkalten bringt man das Zirkonylarsenat quantitativ in einen Destillierkolben, spült den Tiegel mit konz. Schwefelsäure nach, löst den Gesamtniederschlag in dieser Säure und destilliert das Arsen als Trichlorid nach Zusatz von Salzsäure und von Hydrazin als Reduktionsmittel und schließlich von Natriumbromid im Luftstrome, wie oben S. 4 genau angegeben ist Der arsenfreie Rückstand wird auf das Dreifache seines Volumens mit Wasser verdünnt und das Zirkon mit Ammoniak gefällt. Diese Fällung wird nach dem Lösen des Niederschlages in Salzsäure 1 1 wiederholt, die zweite Fällung mit heißem Wasser gewaschen und der Niederschlag nach dem Glühen im Platintiegel als ZrO_2 ($ZrO_2 + HfO_2$) zur Wägung gebracht.

Das Filtrat nach der Zirkonfällung wird nur mit so viel schwefeliger Säure versetzt, als zur Reduktion der Pertitansäure und des Wasserstoffperoxydes erforderlich ist (Verschwinden der Rotfärbung). Die Fällung des Titans mit Ammoniak in der Siedehitze wird doppelt gemacht, gewaschen wird zuerst durch Dekantation mit heißem, ammoniakalischem Wasser und dann am Filter nur mit Wasser. Nach dem Glühen im Platintiegel wird es als TiO_2 gewogen.

Anmerkung: Natürlich kann man das Zirkon auch indirekt bestimmen, wenn man zuvor die Summe der Oxyde $ZrO_2 + TiO_2$ bestimmt.

In der Tabelle 1 sind einige Analysenzahlen angegeben, die sich auf die eben besprochene Zirkon-Titan-Trennung beziehen.

Tabelle 1.

Angewendet		Gefunden			
ZrO_2 *g*	TiO_2 *g*	ZrO_2 *g*	Fehler ZrO_2 *mg*	TiO_2 *g*	Fehler TiO_2 *mg*
0·0484	0·0528	0·0481	— 0·3	0·0526	— 0·2
0·0968	0·1056	0·0964	— 0·4	0·1053	— 0·3
0·0968	0·1056	0·0968	± 0·0	0·1055	— 0·1
0·2420	0·0241	0·2417	— 0·3	0·0240	— 0·1
0·2420	0·0241	0·2413	— 0·7	0·0238	— 0·2
0·0242	0·2405	0·0240	— 0·2	0·2403	— 0·2
0·0242	0·2405	0·0239	— 0·3	0·2403	— 0·2
0·0484	0·0528	0·0480	— 0·4	0·0527	0·1

II. Die Trennung des Zirkons vom Cer mit Arsenation.

Wenn auch die Trennung des Zirkons (Zirkons + Hafnium) im Analysengange durch die Oxalsäurefällung aus schwach saurer Lösung unter Zugrundelegung der Löslichkeit von Zirkonoxalat bewirkt wird, so wird man sich in manchen Fällen auch der nun zu beschreibenden Arsenatmethode mit Vorteil bedienen können.

1. Qualitative Versuche.

Versetzt man eine neutrale Lösung von Cerinitrat mit Natriumarsenat, so bildet sich ein weißer Niederschlag, dem auf Grund der

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Untersuchungen von Barbieri und Calzolari[1] die Zusammensetzung $Ce(HAsO_4)_2 . 6\ H_2O$ oder $Ce(H_2AsO_4)_4 . 4\ H_2O$ zukommt. Nun fanden wir, daß dieselben beiden Salze sich auch dann bilden, wenn man von einer Ceronitratlösung ausgeht, diese mit wenig Salpetersäure ansäuert und dann die Fällung mit Arsenation vornimmt. Wird aber die Lösung des Cer(IV)Ions mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, so löst sich der vorhandene Niederschlag wieder auf, es kommt zur Rückbildung von Cerosalz und dieses bildet mit dem Arsenation keine schwerlösliche Verbindung.

Dieses Verhalten des Ceroions gestattet es demnach, das Zirkon vom Cer mit Hilfe von Dinatriumarsenat zu trennen, da es durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zur stark salpetersauren Lösung leicht gelingt, das gebildete Cerisalz in das Cerosalz überzuführen, wodurch letzteres von der Fällung des Zirkons unberührt bleibt.

2. Durchführung der Trennung.

Man kann sowohl vom Cer(III)- als auch vom Cer(IV)nitrat ausgehen, da in salpetersaurer Lösung gearbeitet wird. Hat man salzsaure oder schwefelsaure Lösungen der beiden Metalle, so fällt man die Hydroxyde in der Siedehitze mit Ammoniak, löst den gut gewaschenen Niederschlag in Salpetersäure (1 : 3) vom Filter und hat nun die Lösung der Nitrate.

Arbeitsvorschrift.

Die mit Salpetersäure (1 : 3) versetzte Lösung der Nitrate des Cers und des Zirkons, die frei von anderen Säuren sein muß, wird unter Zusatz von 10 cm^3 3%igem Wasserstoffsuperoxyd zum Sieden erhitzt (die orangegelbe Farbe des Cer(IV)nitrates verschwindet und die Lösung wird farblos) und nun erfolgt der Zusatz von Natriumarsenat (20 *g* in 100 cm^3 Wasser), bis die Fällung des Zirkonylarsenats eine vollständige ist. Der Niederschlag wird auf dem Wasserbade absitzen gelassen, zuerst mit salpetersäurehaltigem Wasser, dann mit heißem Wasser gewaschen und heiß filtriert. Es ist zu beachten, daß sich die Farbe der Flüssigkeit während des Kochens nicht verändert, sollte sie wieder in Gelb übergehen, dann setzt man neuerdings etwas Wasserstoffsuperoxyd zu. Die Bestimmung des Zirkons wird dann genau so durchgeführt, wie sie auf p. 326 beschrieben ist.

Das im Filtrate befindliche Cerion wird in der Wärme mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach dem Kochen erst durch Dekantation, dann auf dem Filter mit heißem Wasser gewaschen, dann nochmals in Salzsäure gelöst und die Ammoniakfällung wiederholt. Nach dem Glühen im Platintiegel wird das CeO_2 dann zur Wägung

[1] Barbieri und Calzolari, Ber. *45* (1910), 2214.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

gebracht. In der Tabelle 2 sind einige Analysenergebnisse, die sich auf die Trennung des Zirkons vom Cer beziehen, enthalten.

Tabelle 2.

Angewendet		Gefunden			
ZrO_2 *g*	CeO_2 *g*	ZrO_2 *g*	Fehler ZrO_2 *mg*	CeO_2 *g*	Fehler CeO_2 *mg*
0·0484	0·0513	0·0482	— 0·2	0·0510	— 0·3
0·0484	0·0513	0·0484	± 0·0	0·0512	— 0·1
0·0968	0·1026	0·0967	— 0·1	0·1023	— 0·3
0·0968	0·1026	0·0967	— 0·1	0·1025	— 0·1
0·2420	0·0513	0·2418	— 0·2	0·0510	— 0·3
0·2420	0·0513	0·2417	— 0·3	0·0511	— 0·2
0·0242	0·2052	0·0241	— 0·1	0·2050	— 0·2
0·0242	0·2052	0·0238	— 0·4	0·2049	— 0·3

III. Die Trennung des Zirkons vom Thorium mit Natriumarsenat.

Im Gang der Analyse trennt man das Zirkon von den dreiwertigen seltenen Erden, dann vom Cer und Thorium dadurch, daß man von der Eigenschaft des Zirkonoxalates Gebrauch macht, in Oxalsäure löslich zu sein; es findet sich also dann in der Schwefelammongruppe neben Eisen und Aluminium vor. Verringert man aber die H-Ionenkonzentration durch Zugabe von Ammonoxolat, dann geht das Thorium mit dem Zirkon in Lösung. Dieser Grundsatz, zuerst beide Elemente als Doppeloxalate in Lösung zu bringen, wird von Glaser[1] befolgt. Nach Glaser verdünnt man die Lösung der Oxalate mit Wasser auf etwa das doppelte Volumen und gibt dann tropfenweise konz. Salzsäure solange zu, bis keine Fällung mehr hervorgerufen wird, es fällt dabei das Thorium als krystallisiertes Hexahydrat aus. Verschiedene Autoren[2] haben gezeigt, daß dieses Verfahren nur in sehr engen Grenzen brauchbar ist, zumeist aber unrichtige Ergebnisse liefert.

Noch weniger brauchbar ist die Flußsäuremethode von Delafontaine,[3] bei der das Thorium als Tetrafluorid aus eiskalter Lösung durch Ammonfluorid abgeschieden wird, während das Zirkon als Zirkonfluorwasserstoffsäure in Lösung bleibt. Andere Trennungsmöglichkeiten sind unseres Wissens nicht bekannt, und deshalb

---

[1] Glaser, Ch. Ztg. *20* (1896), 612.

[2] Hintz und Weber, Z. f. anal. Ch. *36* (1897), 27; Droßbach, Z. f. angew. Ch. *14* (1901), 655; Benz, Z. f. angew. Ch. *15* (1902), 297.

[3] Delafontaine, Ch. News *75* (1897), 229.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

suchten wir auf Grund von günstig ausgefallenen Vorversuchen eine einwandfreie Trennung des Thors vom Zirkon mit Hilfe von Natriumarsenat zu erzielen.

1. Qualitative Versuche.

Aus einer neutralen oder schwach sauren Thoriumsalzlösung fällt Arsenation in der Kälte einen weißen, flockigen Niederschlag,[1] in der Siedehitze fällt dieser Niederschlag sofort krystallinisch und leicht filtrierbar aus, im Überschuß des Fällungsmittels ist er unlöslich, Wasserstoffsuperoxyd und Weinsäure verhindern die Fällung nicht. Barbieri[2] hat sich mit der Untersuchung der aus Thorionlösung durch Arsenation entstehenden Stoffe schon zum Teil befaßt und stellte fest, daß diese Niederschläge je nach den Fällungsbedingungen verschieden zusammengesetzt sind. Der aus heißen Lösungen gefällte Niederschlag ist ein saures Thoriumarsenat von der Zusammensetzung $Th(HAsO_4)_2$ mit 4 bis 6 Molekülen Krystallwasser. Wird die Fällung mit unzureichenden Mengen an Arsenation durchgeführt, so entstehen Gemische basischer Salze, die stets amorphen Charakter aufweisen.

Fernere Versuche ließen uns erkennen, daß die Löslichkeit des so erhaltenen Thoriumarsenats in Salpetersäure von bestimmter Konzentration eine genügende ist, um so eine Trennung vom Zirkon, dessen Arsenat praktisch unlöslich ist, zu ermöglichen. Um nun die untere Löslichkeitsgrenze feststellen zu können, wurde das saure Thoriumarsenat auf präparativem Wege hergestellt und mit diesem Löslichkeitsversuche angestellt.

Es wurde eine gesättigte Lösung von je 2 *g* Thoriumarsenat $Th(HAsO_4)_2 . 6 H_2O$ in Salpetersäure bestimmter Normalität im Thermostaten bei 20 und 80° hergestellt, und der Gehalt an Thoriumarsenat dadurch bestimmt, daß man dieses zuerst durch

Tabelle 3.

Vers.-Nr.	Angewendet HNO_3 Normalität	In 20 cm^3 Lösung gefunden ThO_2 bei	
		20°	80°
1	0·51	0·0096	0·0321
	0·64	0·0283	0·0936
3	0·85	0·0566	0·1277
4	1·03	0·1132	0·1669
5	**1·13**	**0·1674**	**0·1676**
6	1	0·1682	0·1681
	2·60	0·1679	0·1678

[1] Bergelius, Pogg. A. *16* (1825), 412.
[2] Barbieri, Atti dei Linc. Rend. (5) *19* (1910), 643.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ammoniak fällte, filtrierte, heiß auswusch, auf dem Filter in Salzsäure 1 1 löste, in dieser Lösung das Arsen durch Schwefelwasserstoff fällte und im Filtrat das Thorium mit Ammoniak bestimmte.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß vollständige Lösung in der Kälte einer Normalität von 1 13 entspricht, während bei 80° diese fast mit einer Salpetersäure von 1·03 erzielt wird.

Diese Löslichkeitsbestimmungen setzen das Vorhandensein der definierten Phase $Th(HAsO_4)_2 . 6 H_2O$ voraus, nun hängt aber, wie wir uns des öfteren überzeugt haben, die Zusammensetzung des Niederschlages auch ab von der Menge des angewendeten Fällungsmittels. Wendet man mehr von letzterem an, so sind die so erhaltenen Niederschläge dann basischer und leichter löslich.[1] Aus diesem Grunde ist es von Wichtigkeit, daß bei der Trennung des Zirkons vom Thorium ein möglichst geringer Überschuß an Arsenation zur Anwendung komme.

Vergleichen wir nun die Löslichkeit des sauren Thoriumarsenats mit der durch Versuche ermittelten höchst anwendbaren Azidität, die noch eine quantitative Fällung des Zirkoniums ermöglicht, so kommen wir zu dem Schlusse, daß bei einer Normalität von 1·13, die angenähert einer verdünnten Salpetersäure 1 3 (1 Vol. HNO_3, D = 1·40 und 3 Vol. H_2O) entspricht, eine Trennung der beiden Elemente möglich ist. Steigert man die Azidität der zu fällenden Lösung, dann werden die Ergebnisse für Zirkon zu niedrig, läßt man dieselbe aber unter 1·03 sinken, dann fallen die Zirkonwerte zu hoch aus. Wie sich aus den folgenden Untersuchungen ergeben wird, ist es nicht schwer, bei angenäherter Einhaltung dieser Bedingungen zu einer brauchbaren Trennung zu gelangen.

2. Quantitative Versuche zur Trennung.

Zur quantitativen Prüfung der Trennungsmöglichkeit der beiden Elemente Zirkon und Thorium kommen auf Grund des Gesagten nur die Aziditäten der Reihen 4, 5 und 6 der Tabelle 3 in Betracht und es wurde deshalb eine größere Anzahl von derartigen Versuchen ausgeführt, um auf empirischem Wege die günstigste Konzentration der Salpetersäure mit Sicherheit feststellen zu können.

Arbeitsvorschrift:

Der durch Ammoniak aus einem Gemisch der Zirkon- und Thoriumionlösung erhaltene Niederschlag wurde auf dem Filter in Salpetersäure der bestimmten Konzentration gelöst, das Filter mit derselben Salpetersäure gut gewaschen, die klare Lösung zum Sieden erhitzt und tropfenweise so lange Dinatriumarsenatlösung zugesetzt, als noch das Ausfallen eines Niederschlages beobachtet werden konnte. Dann wurde filtriert, zuerst mit Salpetersäure der gegebenen Konzentration und dann mit heißem Wasser säurefrei ausgewaschen. Im Filtrat wurde das Thorium durch

[1] Möglicherweise spielt auch hier der kleinere oder größere Gehalt an Hafnium eine bestimmte Rolle.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

doppelte Fällung (der erste Niederschlag ist immer noch arsenhaltig) mit Ammoniak niedergeschlagen und als ThO_2 zur Wägung gebracht.

Der Zirkonylarsenatniederschlag wurde zur Bestimmung des Zirkons als ZrO_2 so, wie auf p. 326 ausführlich angegeben ist, behandelt.

a) Versuche mit norm. 1·03-Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 D = 1·40 und 4 Vol. H_2O).

Tabelle 4.

Angewendet		Gefunden			
ZrO_2 *g*	ThO_2 *g*	ZrO_2 *g*	Fehler ZrO_2 *mg*	ThO_2 *g*	Fehler ThO_2 *mg*
0·0968	0·0943	0·0971	+ 0·3	0·0939	— 0·4
0·0968	0·0943	0·0974	+ 0·6	0·0935	— 0·8
0·0968	0·0943	0·0970	+ 0·2	0·0942	— 0·1
0·0968	0·0943	0·0970	— 0·1	0·0946	+ 0·3
0·0968	0·0943	0·0969	+ 0·1	0·0938	— 0·5
0·0968	0·0943	0·0970	+ 0·2	0·0943	± 0·0

Die Ergebnisse für ZrO_2 sind etwas zu hoch, jene für ThO_2 zu niedrig, der Fehler für ZrO_2 beträgt im Höchstmaß + 0·85%, im Mindestmaß + 0·1%; der größte Fehler für ThO_2 ist — 0·85%, der kleinste ± 0·0%.

b) Versuche mit norm. 1·13-Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 D = 1·40 und 3 Vol. H_2O).

Tabelle 5.

Angewendet		Gefunden			
ZrO_2 *g*	ThO_2 *g*	ZrO_2 *g*	Fehler ZrO_2 *mg*	ThO_2 *g*	Fehler ThO_2 *mg*
0·0484	0·04715	0·0483	— 0·1	0·0470	— 0·15
0·0484	0·04715	0·0480	— 0·4	0·0472	+ 0·05
0·0484	0·04715	0·0481	— 0·3	0·0468	— 0·35
0·0484	0·04715	0·0485	+ 0·1	0·0470	— 0·15
0·0484	0·04715	0·0482	— 0·2	0·0471	— 0·05
0·0484	0·04715	0·0484	± 0·0	0·0470	— 0·15

Hier entsprechen die Ergebnisse innerhalb der analytischen Fehlergrenzen dem wahren Gehalt der Lösungen an Zirkon und Thorium. Auf Grund der weiteren 12 Analysen wurde der Durchschnittsfehler mit + 0·2% ZrO_2 und jener für Thorium mit — 0·1% ermittelt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

c) Versuche mit norm. 1·72-Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 D = 1·40 und 2 Vol. H_2O).

Tabelle 6.

Angewendet		Gefunden			
ZrO_2 *g*	ThO_2 *g*	ZrO_2 *g*	Fehler ZrO_2 *mg*	ThO_2 *g*	Fehler ThO_2 *mg*
0·0968	0·0943	0·0950	— 1·8	0·0969	+ 1·6
0·0968	0·0943	0·0957	— 1·1	0·0957	+ 1·4
0·0968	0·0943	0·0962	— 0·6	0·0950	+ 0·7
0·0968	0·0943	0·0953	— 1·5	0·0953	+ 1·0
0·0968	0·0943	0·0959	— 0·9	0·0956	+ 1·3
0·0968	0·0943	0·0951	— 1	0·0971	+ 1·8

Wie sich schon aus den Vorversuchen ergab, ist hier die Konzentration der H^+-Ionen bereits zu hoch, die Werte für ZrO_2 fallen wegen der Löslichkeit des Zirkonylarsenats in einer so starken Salpetersäure zu niedrig aus.

Die Untersuchungen zeigen demnach, daß die Trennung des Zirkons vom Thorium mit Hilfe von Natriumarsenat an eine Azidität von 1·13 norm. HNO_3, nur in relativ engen Grenzen schwankend, gebunden ist.

In der Tabelle 7 sind noch einige Analysenbeispiele wiedergegeben, die sich auf Lösungen von extremen Zirkon- und Thoriumgehalten beziehen, auch hier gibt das Verfahren gute Ergebnisse.

Tabelle 7

Angewendet		Gefunden			
ZrO_2 *g*	ThO_2 *g*	ZrO_2 *g*	Fehler ZrO_2 *mg*	ThO_2 *g*	Fehler ThO_2 *mg*
0·1452	0·0157	0·1450	— 0·2	0·0155	— 0·2
0·1452	0·0157	0·1451	— 0·1	0·0158	+ 0·1
0·1452	0·2355	0·1451	— 0·1	0·2353	— 0·2
0·1452	0·2355	0·1453	+ 0·1	0·2351	— 0·4
0·0145	0·1570	0·0143	— 0·2	0·1568	0·2
0·0145	0·1570	0·0146	+ 0·1	0·1566	— 0·4

Arbeitsvorschrift:

Die das Zirkon und Thorium enthaltende Lösung wird mit Ammoniak in der Wärme gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und vollständig mit heißem Wasser ausgewaschen. Dann löst man den Hydroxydniederschlag in Salpetersäure 1 3 (1 Vol. HNO_3 D = 1·40 und 3 Vol. H_2O) vom Filter und wäscht mit

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dieser Salpetersäure sorgfältig nach. Das Volumen der zu fällenden Lösung betrage 100 bis 120 cm^3, wenn nicht mehr wie 0·2 *g* der beiden Erden vorhanden sind. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer Dinatriumarsenatlösung (20 *g* Salz in 100 cm^3 H_2O) versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Man läßt noch aufkochen und filtriert heiß durch ein dünnes Filter. Das Waschen des Niederschlages wird mit Salpetersäure 1 3 drei- bis viermal besorgt, zuletzt mit heißem Wasser fortgesetzt, bis im Waschwasser kein H-Ion mehr nachweisbar ist. Das Thorium im Filtrate wird durch Ammoniak niedergeschlagen, das Thoriumhydroxyd erst durch Dekantation im Becherglase, dann auf dem Filter mit heißem Wasser gewaschen, hierauf der Niederschlag in Salzsäure (1 1) gelöst, das Filter mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und die Arsensäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Wärme gefällt. Nach Filtration und gutem Auswaschen des Arsensulfidniederschlages wird das Filtrat durch Kochen vom Schwefelwasserstoff befreit, das Thorium mit Ammoniak gefällt und durch Glühen im Platintiegel in ThO_2 übergeführt.

Das Zirkonylarsenat wird nach dem Auswaschen in einen Porzellantiegel gebracht und samt dem Filter schwach geglüht. Nach dem Erkalten bringt man den Glührückstand mittels eines Haarpinsels quantitativ in einen Destillierkolben, löst in möglichst wenig Schwefelsäure, fügt Hydrazinsulfat als Reduktionsmittel zu und destilliert nach Zugabe von 2 *g* Natriumbromid im Luftstrome, wie auf p. 4 ausführlich beschrieben wurde, das Arsentrichlorid ab. Die nach der Arsendestillation im Kolben verbliebene Lösung wird nach dem Abkühlen und Verdünnen mit Ammoniak gefällt, das Zirkonhydroxyd sorgfältig gewaschen, auf dem Filter in Salzsäure 1 1 gelöst und die Fällung mit Ammoniak wiederholt. Durch Glühen im Platintiegel wird das ZrO_2 erhalten und als solches gewogen.

Anmerkung: Will man den Analysengang abkürzen, so verzichtet man auf den Aufschluß des Zirkonylarsenats und bestimmt in einer besonderen Probe die Summe $ZrO_2(+HfO_2)$ und ThO_2. Nach Abzug der gefundenen Menge ThO_2 erhält man dann das $ZrO_2(+HfO_2)$. Eine weitere Vereinfachung ist auch bei der Bestimmung des Thoriums dann möglich, wenn dieses nur in geringen Mengen vorhanden ist. Dann gelingt es durch doppelte Fällung mit Ammoniak die Arsensäure vollkommen zu entfernen und erspart ihre Abscheidung durch Schwefelwasserstoff.

IV Theoretische Bemerkungen.

Wenn nunmehr die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit vom theoretischen Standpunkte betrachtet werden, so ergibt sich, daß die Trennung der Elemente Titan, Zirkon (Hafnium), Cer und Thor durch den chemischen Charakter dieser Metalle bedingt ist. Das Titan, als das schwächste elektropositive Element dieser Reihe, ist nicht imstande Arsenate von bestimmter Zusammensetzung zu bilden und es zeigt sich in Gegenwart von Arsenation sofort der Einfluß der Hydrolyse. Eine noch wesentliche Verstärkung nach der elektronegativen Richtung hin wird durch die Überführung in Pertitansäure mittels Wasserstoffperoxyd erzielt und es kommt so zur Bildung einer löslichen Verbindung von Pertitansäure mit Arsenation. Beim Zirkon wirkt die Zirkonylgruppe bereits als stärkeres Kation, was sich auch in der Existenz des beständigen Zirkonylarsenats äußert. Das Cer in seiner vierwertigen Form schließt sich in seinem Verhalten sehr an das Zirkon an, und es ist die Löslichkeit der beiden Arsenate eine ziemlich gleich große. Hier kommt einer Trennung der beiden Elemente zustatten, daß man das Ceriion leicht in das Ceroion verwandeln kann, und daß letzteres kein

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

unlösliches Arsenat bildet. Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Zirkon-Thorium-Trennung. Das Thorium ist schon ein ausgesprochen positives Element, was sich auch daraus ergibt, daß es Salze aller Art bildet, denen das vierwertige $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ion zugrunde liegt. Immerhin ist es noch ein schwaches Ion, das die Neigung zur Hydrolyse zuweilen deutlich zeigt. Der stärkere positive Charakter gegenüber dem Zirkon ist schon so bedeutend, daß es zur Grundlage einer Trennung herangezogen werden kann. Diese Eigenschaft kommt z. B. im Verhalten gegenüber Flußsäure sehr deutlich zum Ausdruck. Die Trennung der beiden Metalle mittels Arsenation wird durch die Löslichkeit des Thoriumarsenats in Salpetersäure bewirkt, in welcher das Zirkonylarsenat unlöslich ist.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: 133_2b

Autor(en)/Author(s): Moser Ludwig, Leßnig Rudolf

Artikel/Article: Die Bestimmung und dieTrennung seltenerer Metalle von anderen Metallen. V. Mitteilung. Die Trennung des Zirkons und des Hafniums vom Titan, Cer und Thorium. 323-337