

92. O. Hönigschmid und E. Zintl: Über das Atomgewicht des Hafniums; Analyse des Hafniumbromids.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 15. Januar 1925.)

Der außerordentliche Grad chemischer Ähnlichkeit von Zirkonium und Hafnium bringt es mit sich, daß eine Reindarstellung zirkonium-freier Hafniumpräparate zur Zeit nur durch langwierige fraktionierte Krystallisation der Kalium- oder Ammoniumdoppelfluoride erreicht werden kann. G. v. Hevesy und V. Thal Jantzen¹⁾ gelangten auf diesem Wege schon zu einer Hafniumfraktion, die nach der röntgenspektrographischen Analyse nur mehr etwa 6% Zirkonoxyd enthielt und die wir²⁾ vor kurzem zu einer orientierenden Atomgewichtsbestimmung benützten, um den Verlauf der weiteren Fraktionierung verfolgen zu können. Das unmittelbare Resultat 171.88 würde unter Berücksichtigung des nur sehr ungenau bestimmten Zirkongehaltes den Wert $Hf = 180.8$ ergeben, dessen Unsicherheit noch einige Einheiten betragen kann.

Eine annähernde Bestimmung des Hafnium-Atomgewichtes führte v. Hevesy³⁾ nach der Sulfatmethode aus, doch sind die erhaltenen Zahlen zweifellos zu hoch⁴⁾, was der auch beim Zirkonium als unzuverlässig erkannten Methode zuzuschreiben ist. O. Hassel und H. Mark⁵⁾ berechneten mit Hilfe der Dichte und der Molekülzahl im Elementarparallelepiped aus den Abmessungen eines Mischkrystals mit 85% $(NH_4)_3HfF_7$ und 15% $(NH_4)_3ZrF_7$ das Molekulargewicht der Hafniumverbindung und hieraus das Atomgewicht des Hafniums zu 179 ± 5.4 .

Inzwischen setzten v. Hevesy und Thal Jantzen die Reinigung ihrer Hafniumfraktionen fort und erhielten dabei drei Proben von hochprozentigem Hafniumoxyd, die sie uns zur Atomgewichtsbestimmung übersandten. Wir berichten im Folgenden über die dabei angewandte Methodik und die gewonnenen Resultate, aus denen sich das Atomgewicht des Hafniums mit Hilfe des röntgenspektroskopisch ermittelten Zirkongehaltes berechnen läßt.

Der von uns eingeschlagene Weg bestand in der Darstellung von Hafniumbromid durch Glühen des mit Zuckerkohle vermengten Oxyds im brombeladenen Stickstoffstrom, wiederholter Sublimation des Bromids bei

¹⁾ vergl. v. Hevesy und Thal Jantzen, Chem. N. **127**, 353 [1923].

²⁾ Hönigschmid und Zintl, Z. a. Ch. **140**, 335 [1924].

³⁾ v. Hevesy, B. **56**, 1515 [1923].

⁴⁾ vergl. Hönigschmid, Zintl und González, Z. a. Ch. **139**, 308 [1924]; Anales Soc. Esp. Fis. Quim. **22**, 432 [1924].

⁵⁾ Ztschr. f. Physik **27**, 89 [1924].

möglichst niederer Temperatur, Einschmelzen des so gereinigten Produkts im Hochvakuum in Glaskugeln, schließlich Wägung des Bromids und Bestimmung der ihm äquivalenten Bromsilber-Menge.

Ausgangsmaterial.

Durch 5000 Krystallisationen der Kaliumdoppelfluoride eines aus Alvit gewonnenen Hafnium-Zirkonium-Gemisches erhielten v. Hevesy und Thal Jantzen eine Fraktion, die nach einer orientierenden Röntgen-Untersuchung noch annähernd 0.5 % Zirkonoxyd im Oxyd aufwies. Die Trennung wurde weiter fortgesetzt und lieferte der Reihe nach drei Präparate III, II und I von steigendem Reinheitsgrad. Zur Entfernung des Eisens, der seltenen Erden usw. wurden sie schließlich noch einer ausgiebigen Krystallisation als Oxychloride⁶⁾ unterworfen, die auch eine weitere Anreicherung des Hafniums mit sich bringt, und dann in Oxyd verwandelt.

Die beiden reinsten Oxydpräparate I und II im Gewicht von 0.5 bzw. 0.2 g wurden miteinander vereinigt, um eine ausreichende Menge Bromid für die Analyse zu erhalten, während Fraktion III im Gewicht von 0.8 g für sich untersucht wurde. Wir verwendeten stets die ganze verfügbare Menge jeder Probe zu einer Analyse und stellten aus dem Filtrat der Bromsilber-Fällung wiederum das Oxyd her.

Nach Beendigung der Analysen bestimmte Hr. V. Thal Jantzen in beiden Proben den Zirkongehalt durch Vergleich der Intensität der Linien $ZrL\alpha$ und $YL\beta_1$ des Röntgen-Spektrums nach Zusatz bekannter Mengen Yttriumoxyd. Die Ergebnisse waren folgende:

Fraktion III:	$0.57 \pm 0.06 \%$	ZrO_2
Fraktion I und II:	$0.16 \pm 0.02 \%$	ZrO_2 .

Reagenzien.

Wasser: Das destillierte Wasser des Laboratoriums wurde in üblicher Weise zuerst mit alkalischem Permanganat und hierauf mit etwas Bisulfat durch Kühler aus reinem Blockzinn, die direkt in den verengten Hals der Destillationskolben eingesetzt waren, in ausgedämpfte Kolben aus Jenaglas destilliert.

Salpetersäure: Die reinste käufliche Säure wurde aus einem Richards-Kolben durch einen Quarkühler destilliert und der Vorlauf verworfen, bis das Destillat sich im Nephelometer als halogenfrei erwies.

Ammoniak: Konz. Ammoniak wurde aus einem Richards-Kolben durch einen Platinkühler destilliert und in einem Platintopf mit reinstem, eisgekühltem Wasser aufgefangen.

Brom: Zur Darstellung des reinen Broms wurde Brom „Kahlbaum“ aus einer konz. Lösung von Calciumbromid abdestilliert, mit Hilfe von reinstem Kaliumoxalat zu Kaliumbromid reduziert, die Lösung desselben zur Entfernung von Jod mit etwas Permanganat eingedampft, das Salz zur Zerstörung organischer Beimengungen in Platinfäßen geschmolzen und aus seiner Lösung mit einem Unterschuß von reinstem Bichromat wiederum Brom in Freiheit gesetzt. Die näheren Einzelheiten des Verfahrens wurden schon früher beschrieben⁷⁾.

Silber: Silberrückstände von früheren Atomgewichtsbestimmungen wurden mit Hydrazinhydrat reduziert, das Metallpulver durch erschöpfende Behandlung mit Ammoniak von noch vorhandenem Halogensilber befreit, in Salpetersäure gelöst und als Nitrat fünfmal durch Fällung der konz. Lösung mit destillierter Salpetersäure um-

⁶⁾ vergl. Hönigschmid, Zintl und González, Z. a. Ch. 139, 298 [1924].

⁷⁾ Hönigschmid und Zintl, A. 433, 216 [1923].

krystallisiert. Die verdünnte Nitratlösung wurde dann mit Ammoniumformiat reduziert und das erhaltene Metallpulver ammoniakfrei gewaschen.

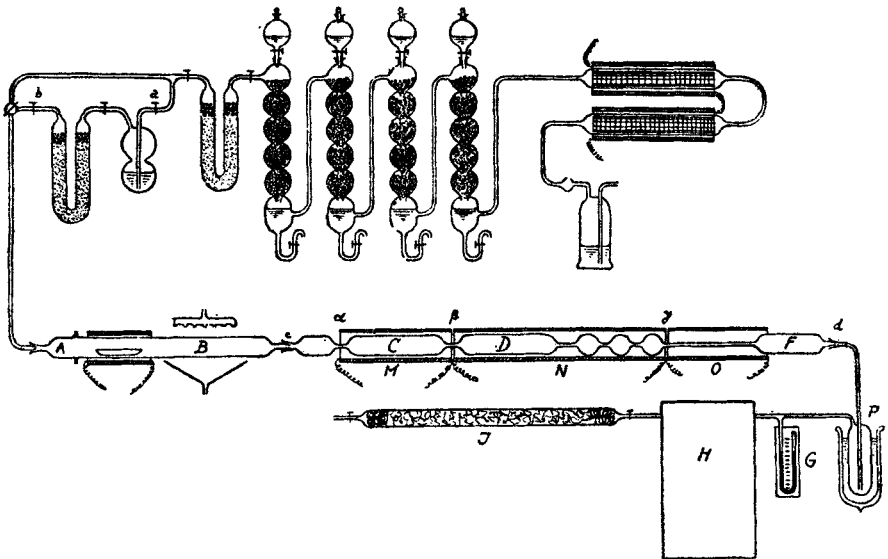
Aus den Mutterlaugen der Nitrat-Krystallisation wurde Chlorsilber gefällt, das nach nochmaliger Fällung aus ammoniakalischer Lösung mit Formaldehyd zu Metall reduziert wurde.

Die beiden Silberproben wurden auf einer Unterlage aus reinstem Kalk zu großen Reguli geschmolzen und dann einer elektrolytischen Raffination unterworfen, wobei das regulinische Metall in saurer Nitratlösung als Anode diente. Die kathodisch bei einer Badspannung von 1.4 Volt abgeschiedenen Silberkrystalle wurden gewaschen, getrocknet und in Schiffchen aus reinstem Kalk im Wasserstoffstrom zu Reguli verschiedener Größe geschmolzen. Zur Aufbewahrung dienten bedeckte Petri-Schalen im Exsiccator über geschmolzenem Ätzkali. Für nähere Einzelheiten verweisen wir auf die oben zitierte Abhandlung.

Zuckerkohle: Reiner, aschefreier Rohrzucker wurde in einem Platintopf verkohlt, das Produkt im Achatmörser gepulvert und mehrere Stunden im Quarzrohr unter Durchleiten eines brombeladenen Stickstoffstroms mit Hilfe eines elektrischen Ofens auf etwa 1000° erhitzt.

Darstellung des Hafniumbromids.

Zur Darstellung des Hafniumbromids diente der in nachstehender Figur skizzierte Apparat. Der obere Teil desselben dient zur Reinigung und Trocknung von Stickstoff. An die Stickstoffbombe schließen sich zu diesem



Zweck zunächst eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, dann zur Entfernung des Sauerstoffs zwei elektrisch geheizte Rollen aus Kupferdrahtnetz an, die im Wasserstoffstrom reduziert worden waren, ferner 4 Trockentürme, in denen konz. Schwefelsäure über Glasperlen herabrieselte und schließlich ein U-Rohr mit Phosphorpentoxyd, das man im Sauerstoffstrom aus einem Quarzrohr sublimiert hatte. Durch Öffnen der Hähne a und b und entsprechende Stellung des Dreiweghahns hinter b konnte der Stickstoff durch das in einem Doppelkölbchen befindliche Brom geleitet und so mit Brom-

dampf beladen werden; das Gemisch durchstrich noch ein U-Rohr mit sublimiertem Phosphorpenoxyd.

An den Dreiweghahn war mittels Schliff ein weites Glasrohr A angesetzt, das seinerseits durch einen Flanschschliff mit dem weiten Quarzrohr B in Verbindung stand. Letzteres enthielt im vorderen Teil ein Quarzschiffchen mit dem Gemisch aus Hafniumoxyd und dem Dreifachen der theoretischen Menge Zuckerkohle und konnte an dieser Stelle durch den elektrischen Röhrenofen I, erhitzt werden. An das verzüngte hintere Ende des Quarzrohrs war durch den Schliff c ein Glasteil angeschlossen, der aus 2 großen Kondensationskammern C und D, einigen Glaskugeln E von etwa 18 mm Durchmesser und einer Vorlage F bestand. Dieser Teil konnte durch drei elektrische Öfen M, N und O geheizt werden. Bei α , β und γ , sowie zwischen den Kugeln bestand das Verbindungsrohr aus einer etwa 1 mm weiten Capillare von 1 mm Wandstärke.

Die Vorlage F konnte durch den Schliff d an das Pumpensystem angesetzt werden. Wir benützten eine vorzügliche Quecksilberdampfstrahlpumpe H aus Quarz von der Firma Hanff und Buest in Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe. Ein Rückschlagventil und eine Sicherheitsflasche boten Schutz vor dem Zurücksteigen des Pumpenwassers, die Röhre J mit geschmolzenem Ätzkali hielt Wasserdampf zurück. Das Manometer G erlaubte den Druck zu messen, das mit flüssiger Luft oder dem Äther-Kohlensäure-Gemisch gekühlte Gefäß P verhinderte einerseits, daß Quecksilberdampf in die Apparatur zurückdiffundierte und kondensierte etwaige Spuren von Hafniumbromid-Dämpfen, die die Pumpe verunreinigt hätten.

Die Schiffe an den Trockentürmen wurden mit konz. Schwefelsäure, alle folgenden mit Ausnahme desjenigen bei c mit sirupöser Metaphosphorsäure geschmiert. Schliff c selbst blieb ohne Dichtungsmittel, da er erwärmt wurde.

Vor Beginn der Darstellung wurde der Schliff c geöffnet, dann Stickstoff eingeleitet, und nachdem die Luft aus A und B verdrängt war, der Ofen I, auf helle Rotglut gebracht, um das vom Hafniumoxyd und der Kohle adsorbierte Wasser auszutreiben. Nachdem alle Feuchtigkeit aus dem Quarzrohr entfernt war, wurde bei c wiederum der Glasteil angesetzt, der Schliff d geöffnet und durch stundenlanges Erwärmen auf 400–500° im trockenen Stickstoffstrom der ganze mittlere Teil des Apparates ausgetrocknet.

Venable und Bell⁸⁾ fanden, daß Glaskugeln, durch die in der Hitze Chlor geleitet worden war, an Wasser beträchtliche Halogenidmengen abgaben. Um daher zu vermeiden, daß das bei der Darstellung überschüssig angewandte Brom in die Kugeln E gelangte, lösten wir nach dem Erkalten der Öfen M, N, O den Schliff c und verschlossen den Glasteil zwischen c und d mit Stopfen. Hierbei dringt wieder etwas feuchte Luft ein, doch ist dies ohne Bedeutung, weil dieser Teil des Apparats vor seiner Verwendung einer zweiten Trocknung unterworfen wird. In das stickstoffdurchströmte Quarzrohr konnte dabei keine Feuchtigkeit eindringen. An das Quarzrohr wurde jetzt ein Ableitungsrohr angesetzt, das die Bromdämpfe in den Abzug führen sollte.

Nachdem das Schiffchen auf Gelbglut erhitzt war, wurde Bromdampf eingeleitet und das entstehende Hafniumbromid im Quarzrohr durch eine in der Figur angedeutete Wasserkühlung kondensiert. Nach Beendigung der

⁸⁾ Am. Soc. 37, 1598 [1917].

Umwandlung wurde das Brom durch reinen Stickstoff verdrängt und hierauf der Ofen L ausgeschaltet. Sobald das Quarzrohr Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde der Glasteil bei c angesetzt, der Stopfen bei d entfernt und durch Anheizen der Öfen M, N, O auf 400° der Glasteil erneut ausgetrocknet.

Hafniumbromid ist wie Zirkonbromid bei etwa 400° leichtflüchtig. Alle Öfen wurden daher auf 400° angeheizt; man schob jetzt den Ofen M über den Schliff c und sublimierte das Hafniumbromid mit Hilfe des Ofens L im Stickstoffstrom in die freigelegte Kammer C. Das Ende des Glasteils bei d war fest eingespannt, und eine vor A befindliche Glasfeder preßte deshalb den Schliff c etwas zusammen, so daß er sich beim Erwärmen infolge der ungleichen Ausdehnung von Quarz und Glas nicht lockerte. Luft konnte durch ihn nicht eindringen, denn die Capillaren zwischen den Kugeln boten dem Gasstrom so viel Widerstand, daß höchstens etwas Stickstoff nach außen entwich.

Sobald sich alles Hafniumbromid in C kondensiert hatte, wurde bei d die Pumpe angeschlossen, die Luft aus ihr durch Stickstoff verdrängt und schließlich die Capillare bei α abgeschmolzen. Man evakuierte hierauf sofort und sublimierte das Bromid aus C durch entsprechendes Verschieben der Öfen bei 300° und laufender Pumpe nach D.

Zum Unterschied von Zirkonbromid, das mit steigender Temperatur eine zunehmende Gelbfärbung erleidet, blieb das Hafniumbromid selbst bei 400° rein weiß.

Schließlich wurde bei β und γ abgeschmolzen; man sublimierte einen kleinen Teil des Bromids in die äußerste Kugel als Vorlauf, entfernte ihn durch Abschmelzen und vereinigte den Rest in der nächsten Kugel. Die Capillaren derselben wurden nun möglichst nahe an der Kugelwandung abgeschmolzen, so daß sich bei der Analyse die Glasscherben leicht auswaschen ließen.

Wage und Gewichte.

Zur Wägung diente eine sehr zuverlässige Präzisionswage der Firma Kaiser u. Sievers in Hamburg mit Mikroskopablesung, die sich durch vorzügliche Konstanz und hohe Empfindlichkeit (0.1 mg bewirkt einen Ausschlag von 10 Skalenteilen im Mikroskop) auszeichnet.

Der nach der Methode von Richards geeichte Gewichtssatz bestand aus Bergkristall, die Bruchgramme aus Platin.

Die Platintiegel wurden durch Substitution mit Gegengewichten gewogen, die in Form, Größe und Material vollkommen den Originaltieglern entsprachen, im Gewicht nur einige Milligramme leichter waren.

Zur Reduktion auf das Vakuum wurde das Gewicht des Silberbromids pro Gramm um -0.268 mg korrigiert.

Durchführung der Analysen.

Die Kugeln wurden mit Chromschwefelsäure und reinstem Wasser gereinigt, mit einem faserfreien Leinenläppchen abgetrocknet und über Nacht in einen Exsiccator ohne Trockenmittel gelegt.

Zur Wägung hing man die Kugel in einem Platindrahtkörbchen an der Wage auf, tarierte mit Messinggewichten und ersetzte dann die Kugel durch geeichte Quarzgewichte. Gleichzeitig wurde die Temperatur an der Wage und der Barometerstand abgelesen. Das Volumen der Kugel ergab sich aus einer Wägung unter Wasser.

Das Gewicht der Kugel im Vakuum berechnet sich dann zu⁹⁾:

$$P = P_1 + \frac{1}{w} \left[P_1 \frac{2.65-w}{2.65} - P_2 \right].$$

Dabei bedeutet:

- P_1 das Gewicht der Kugel, gewogen mit Quarzgewichten in Luft,
 P_2 das Gewicht der Kugel, gewogen mit Messinggewichten unter Wasser,
 l die Dichte der Luft bei der Wägung,
 w die Dichte des Wassers bei der Wägung,
 2.65 die Dichte des Quarzes.

Die Dichte der Luft wurde aus dem reduzierten Barometerstand B und der Temperatur t berechnet⁹⁾ nach:

$$l = \frac{0.001293}{1 + 0.00367 \cdot t} \cdot \frac{B}{760}.$$

Die gewogene Kugel wurde dann in einem starkwandigen Erlenmeyer-Kolben aus Jenaer Glas, der mit präzise eingeschliffenem Stopfen versehen war, unter etwa 200 ccm Wasser durch Schütteln zerbrochen, wobei das Bromid unter Zischen in Lösung ging. Man filtrierte dann die Lösung durch einen gewogenen Platin-Gooch-Tiegel in einen 3 l fassenden Fällungskolben, der unter einer schwach evakuierten Glasglocke stand, in deren oberen Tubus mittels Gummistopfen der Glasvorstoß zur Aufnahme des Gooch-Tiegels eingesetzt war. Das Ablaufrohr des Vorstoßes war schief abgebogen und lag an der inneren Kolbenwandung an, so daß kein Verlust durch Verspritzen zu befürchten war. Der Tiegel mit den ausgewaschenen Glasscherben wurde 12 Stdn. im elektrischen Porzellantrockenofen bei 300° getrocknet und nach 2-stdg. Stehen neben der Wage gewogen. Da Quarz und Glas praktisch gleiche Dichte haben, so war in diesem Fall keine Vakuumkorrektur anzubringen. Durch Subtraktion des Glasgewichtes vom Gewicht der Kugel im Vakuum ergab sich das Gewicht des Hafniumbromids im Vakuum.

Für die Löslichkeit des Glases im Wassers wurde keine Korrektur angebracht, da sich gelegentlich einer Untersuchung über das Atomgewicht des Antimons¹⁰⁾, wo Kugeln gleicher Größe und Glassorte verwendet wurden, der Gewichtsverlust des Glases bei den beschriebenen Operationen im Mittel zu 0.01 mg ergeben hatte. Dort blieben die Kugeln 12 Stdn. mit der Lösung in Berührung, hier nur etwa 2 Stdn., so daß sich eine Korrektur vollständig erübrigt.

Die Hafniumbromid-Lösung wurde nun mit einem Überschuß von 30 mg über die berechnete Menge Silber gefällt, der Niederschlag durch wiederholtes Schütteln und mehrtägiges Stehenlassen vollkommen koaguliert und schließlich auf einem gewogenen Platin-Gooch-Tiegel abfiltriert. Nach 14-stdg. Trocknen bei 300° im elektrischen Porzellantrockenofen und 2-stdg. Stehen neben der Wage wurde sein Gewicht bestimmt und auf das Vakuum reduziert.

Für die im Waschwasser gelöste Bromsilbermenge wurde die in früheren Untersuchungen gefundene Durchschnittskorrektur von 0.13 mg AgBr in Anrechnung gebracht.

⁹⁾ vergl. Hönigschmid und Zintl, A. 433, 201 [1923].

¹⁰⁾ Hönigschmid, Zintl und Linhard, Z. a. Ch. 136, 275 [1924].

Resultate.

Mit jeder der beiden Proben wurden 2 Analysen ausgeführt:

Fraktion III.

HfBr ₄ i. Vak.	AgBr i. Vak.	HfBr ₄ /4 AgBr	At.-Gew.
1.50702	2.27562	0.66225	177.80
1.32549	2.00162	0.66221	177.78
<u>2.83251</u>	<u>4.27724</u>	<u>0.66223</u>	<u>177.79</u>

Fraktion I + II.

HfBr ₄ i. Vak.	AgBr i. Vak.	HfBr ₄ /4 AgBr	At.-Gew.
1.33538	2.01436	0.66293	178.32
1.07786	1.62580	0.66297	178.35
<u>2.41324</u>	<u>3.64016</u>	<u>0.66295</u>	<u>178.33</u>

Mit den oben ermittelten Atomgewichtswerten A berechnet sich das Atomgewicht des Hafniums, wenn das verwendete Oxydpräparat p % ZrO₂ enthielt und Zr = 91.22 gesetzt wird, aus der Beziehung:

$$\text{HfO}_2 = \frac{\left(1 - \frac{p}{100}\right) (A + 32) \cdot \text{ZrO}_2}{\text{ZrO}_2 - \frac{p}{100} (A + 32)}$$

Auf diese Weise ergibt sich:

Fraktion	A	p	Hf
III	177.79	0.57 ± 0.06	178.64 ± 0.09
I + II	178.33	0.16 ± 0.02	178.57 ± 0.03

Der zweite Wert Hf = 178.57 verdient dabei den Vorzug, da er mit reinerem Material, also kleinerer Korrektur für den Zirkongehalt, gewonnen wurde. Wir runden indes auf eine Dezimale ab und betrachten den Wert

$$\text{Hf} = 178.6$$

als das zur Zeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Hafniums, dessen Unsicherheit 0.05 % nicht übersteigt.

98. N. W. Kondyrew: Elektrolytische Eigenschaften der magnesiumorganischen Verbindungen (I).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Forst-Instituts in Petrograd.]

(Eingegangen am 25. August 1924.)

Das Lösen von metallischem Magnesium in ätherischen Lösungen verschiedener Bromide findet Verwendung zur Darstellung der entsprechenden magnesiumorganischen Verbindungen, die sich durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnen, insbesondere durch das Vermögen, verschiedene organische Verbindungen anzulagern, und so die Gewinnung komplizierter Moleküle metallorganischer Verbindungen ermöglichen, die bei der Zersetzung mit Wasser Magnesium-halogenid-hydroxyd und je nach den zur Reaktion verwendeten Ausgangsmaterialien verschiedene organische Verbindungen von kompliziertem Molekularbau liefern.