

**296. Georg von Hevesy und Marie Lögstrup:
Über das Acetyl-acetonat des Zirkoniums und des Hafniums.**

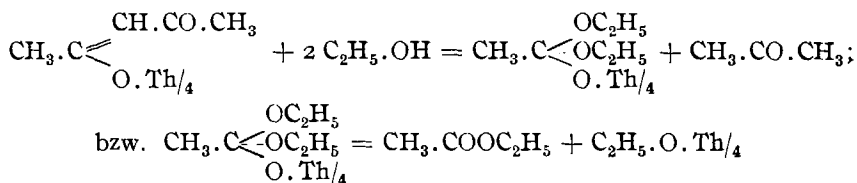
[Aus d. Institut für Theoret. Physik d. Universität Kopenhagen.]

(Eingegangen am 14. Juli 1926.)

Der Vergleich der Eigenschaften von korrespondierenden Verbindungen des Zirkoniums und Hafniums hat sich bis jetzt auf salzartige Verbindungen beschränkt und ergab, in Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen, daß solche Verbindungen eine ganz außerordentlich große Ähnlichkeit aufweisen¹⁾. Es schien erwünscht, die Untersuchung auch auf solche Fälle auszudehnen, in welchen das Zirkon bzw. Hafnium Wasserstoffatome eines organischen Körpers ersetzt, der keine typische Säure ist, und zunächst sollten die Acetyl-acetonate untersucht werden.

Darstellung und Analyse des Zirkon-acetylacetonats.

Das Zirkon-acetylaceton haben zuerst Biltz und Clinch²⁾ dargestellt, und der eine von uns verdankt Hrn. Biltz auch eine freundliche Privatmitteilung über einige interessante Eigenschaften dieser Verbindung. Die oben erwähnten Verfasser setzen zu einer Lösung von Zirkonylnitrat portionsweise Acetyl-aceton und so viel Soda-Lösung zu, als zum Lösen des ersteren erforderlich ist. Nach einiger Zeit krystallisiert ein Dekahydrat des Zirkon-acetylacetonats aus, das durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol in das wasser-freie $Zr(C_5H_7O_2)_4$ übergeführt wird. Bei der Darstellung der wasser-freien Verbindung nach dem geschilderten Verfahren erhielten wir zuerst einen Körper mit einem etwas zu hohen ZrO_2 -Gehalt, was, wie sich später zeigte, einer Reaktion zwischen dem Alkohol und dem Zirkon-acetylacetonat zuzuschreiben war. Biltz³⁾ hat bei der Molekulargewichtsbestimmung von Thorium-acetylacetonat bereits beobachtet, daß der siedende Alkohol mit der Thoriumverbindung nach der Gleichung:



reagiert, sich also ein Alkoholat des Thoriums, Essigester und Aceton bildet. Wenn auch langsamer, reagiert auch die Zirkonverbindung mit dem heißen Weingeist, aus dem wir es auskrystallisierten — eine Störung, die uns sogar, worauf wir noch zurückkommen werden, an der Ausführung von genauen Löslichkeits-Bestimmungen in Alkohol bei 25° verhindert hat. Bei der Darstellung des $Zr(C_5H_7O_2)_4$ krystallisierten wir deshalb später die Verbindung

¹⁾ Eine Zusammenfassung der einschlägigen Untersuchungen findet sich bei G. v. Hevesy, Kopenhagener Akad. Ber. VI. 7. 1925; Chem. Rev. **2**, 1 [1925]; vergl. ferner G. v. Hevesy und K. Kimura, Z. Ang. **38**, 774 [1925]; A. E. van Arkel und J. H. de Boer, Z. a. Ch. **141**, 289 [1924]; J. H. de Boer, Z. a. Ch. **144**, 190 [1925], **150**, 210 [1926] und R. **44**, 1071 [1925].

²⁾ W. Biltz und J. A. Clinch, Z. a. Ch. **40**, 218 [1904].

³⁾ W. Biltz, A. **381**, 336 [1904].

aus nicht über 40° warmem Alkohol und führten die erforderliche Operation möglichst rasch aus.

Analyse: Gewicht des $Zr(C_5H_7O_2)_4$ 1.7282 g; Gewicht des ZrO_2 0.4392 g.
Ber. Zr 18.71. Gef. Zr 18.76 (von Biltz und Clinch gef. 18.89).

Darstellung und Analyse des Hafnium-acetylacetonats.

Zwecks Darstellung der Hafniumverbindung haben wir 10.1 g $HfOCl_2$, 6 H_2O in 75 ccm Eiswasser gelöst und die Lösung portionsweise mit 15 ccm frisch destilliertem Acetyl-aceton und 75 ccm 10-proz. Soda-Lösung versetzt, die gleichfalls gekühlt waren. Ausbeute 20.6 g $Hf(C_5H_7O_2)_4$, 10 H_2O . Das so erhaltene Hafnium-acetylacetonat-Dekahydrat haben wir zweimal aus 40° warmem Acetyl-aceton umkrystallisiert. Nach den Erfahrungen, die Morgan und Bowen⁴⁾ bei der Darstellung der Zirkonverbindung gemacht haben, genügt eine zweimalige Krystallisation aus diesem Lösungsmittel, um die wasser-freie Verbindung zu erhalten.

Analyse: Gewicht des $Hf(C_5H_7O_2)_4$ 0.6185 g; Gewicht des HfO_2 0.2304 g.
Ber. Hf 31.1. Gef. Hf 31.5.

Der Krystall-Habitus der Verbindungen.

Die beiden Verbindungen krystallisieren in gut ausgebildeten, monoklinen, sehr stark doppelbrechenden Krystallen, deren Winkel keinen nachweisbaren Unterschied zeigen. Infolge der geringen Widerstandsfähigkeit der Krystalle gegen so gut wie alle organischen Flüssigkeiten ist eine genaue Bestimmung des Brechungsexponenten nicht gelungen, doch ist nach der von Hrn. O. Bögild freundlichst ausgeführten Untersuchung der Brechungsexponent des Zirkon-acetylacetonats eine Spur größer als der der Hafniumverbindung. Ein solches Verhalten wurde bis jetzt bei allen untersuchten Verbindungen der beiden Elemente gefunden. So ist der Brechungsindex des Ammonium-zirkonheptafluorids ($n_D = 1.433$) um 0.007 größer als der des $[NH_4]_3HfF_7$, der des korrespondierenden Kaliumsalzes ($n = 1.408$) um 0.005, der des Kalium-zirkonhexafluorids ($n = 1.408$) um 0.005 größer als der des K_2HfF_6 . Im Falle des tetragonalen Oxychlorids betragen die Unterschiede in den beiden Richtungen $\Delta n(\omega) = 0.006$ bzw. $\Delta n(\epsilon) = 0.004$.

Die Molekular-Volumina.

Die Dichte der beiden Acetyl-aceton-Verbindungen wurde pyknometrisch bestimmt; als Füllflüssigkeit diente Paraffin-Öl. Die gefundenen Dichten (d_4^{25}) betragen für das Zirkon-Salz 1.415 und für das Hafnium-Salz 1.670 bei 25°, woraus für die beiden Mol.-Vol. der übereinstimmende Wert von 346 folgt. Das Mol.-Vol. des Thorium-acetylacetonats beträgt nach den Messungen von W. Biltz⁵⁾ 359. Fig. 1 auf S. 1892 zeigt die Mol.-Vol. der Acetylacetonate der Thoriumgruppe als Funktion der Ordnungszahlen. Einen ähnlichen Gang der Mol.-Vol. zeigen auch die Oxyde des Zirkoniums, Hafniums und Thoriums⁶⁾. Der anomal geringe Unterschied zwischen korrespondierenden Verbindungen des Zirkoniums und Hafniums ist, wie V. M. Goldschmidt⁷⁾ und seine Mitarbeiter, sowie der eine von uns⁸⁾ gezeigt haben,

⁴⁾ G. T. Morgan und A. R. Bowen, Soc. **125**, 1252 [1924].

⁵⁾ W. Biltz, l. c., S. 354.

⁶⁾ G. v. Hevesy, Kopenhagener Akad. Ber., I. c.

⁷⁾ V. M. Goldschmidt, Th. Barth und G. Lunde, Oslo Vid.-Akad. Skrifter [1925], Nr. 7.

⁸⁾ G. v. Hevesy, Z. a. Ch. **147**, 217 u. **150**, 68 [1925].

eine unmittelbare Folge des Auftretens der Gruppe der dem Lanthan folgenden 14 seltenen Erden.

Die Schmelzpunkte.

Beide Acetyl-acetonate schmelzen zwischen 193° und 195° . Biltz und Clinch⁹⁾ fanden für den Schmelzpunkt der Zirkonverbindung den Wert von $194-195^{\circ}$, Morgan und Bowen¹⁰⁾ $193-195^{\circ}$. Beim Schmelzen zersetzen sich beide Verbindungen unter Gelbfärbung; deshalb gelingt es nicht, den Schmelzpunkt genauer zu bestimmen. Jedenfalls beträgt der Unterschied zwischen dem Schmelzpunkt der Hf- und der Zr-Verbindung weniger als 2° , während der Schmelzpunkt des Thorium-Salzes um 23° tiefer, d. h. bei 171° liegt¹¹⁾. Es sei bemerkt, daß nach den Messungen von Henning¹²⁾ das ZrO_2 bei 2687° , das HfO_2 bei 2812° schmilzt.

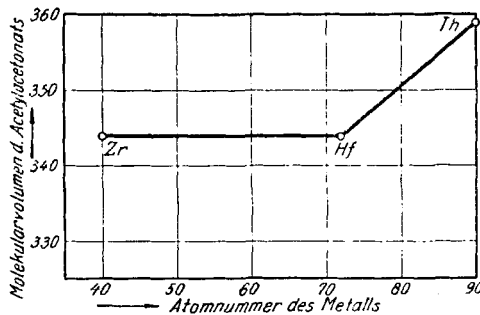


Fig. 1.

Die Sublimations-Temperaturen.

Im Vakuum von etwa 0.001 mm ist bei beiden Verbindungen bei etwa 82° eine schwache Sublimation wahrnehmbar; ebenso konnten wir bei einem Drucke von 1 mm bei 120° eine recht ausgeprägte Sublimation feststellen; bei einer Erhöhung der Temperatur mit nur 5° trat aber bereits eine die Zersetzung der Verbindung andeutende Gelbfärbung ein. Das Thorium-Salz¹³⁾ beginnt erst, allerdings bei einem Druck von etwa 10 mm, bei 160° zu sublimieren und zwischen $260-270^{\circ}$ unter schwacher Zersetzung zu sieden.

Über Versuche, an das Hafnium-acetylacetonat Ammoniak zu addieren.

Die Acetyl-acetonate der seltenen Erden (La, Ce, Pr, Nd, Sm) und des Thoriums addieren nach Biltz Ammoniak, während die Zirkonverbindung keines anzulagern vermag. Die Additionsfähigkeit und die mit ihr in nahem Zusammenhange stehende Polymerisationsfähigkeit scheinen im wesentlichen von der Wertigkeit und Größe des metallischen Bestandteils abzuhängen.

⁹⁾ W. Biltz und J. A. Clinch, l. c. ¹⁰⁾ G. T. Morgan und A. R. Bowen, l. c.

¹¹⁾ G. T. Morgan und Moss, Soc. 105, 196 [1914].

¹²⁾ F. Henning, Naturwiss. 13, Heft 30 [1925].

¹³⁾ G. T. Morgan und Moss, l. c.

Handelt es sich um das Acetyl-acetonat des großen, wenn auch vierwertigen Thorium-Atoms, so finden wir Additionsfähigkeit, nicht aber beim kleineren Zirkonium-Atom. Ebenso vermag das Lanthan-dibenzoylmethan Ammoniak zu addieren¹⁴⁾, die entsprechende Yttriumverbindung dagegen nicht mehr. Obzwar bei diesem Tatbestand es von vornherein wahrscheinlich war, daß das Hafnium-acetylacetonat ebensowenig NH_3 addieren würde wie die Zirkonverbindung, haben wir 3 Stdn. lang durch eine gesättigte, mit Eis gekühlte, alkohol. Lösung der Hafniumverbindung Ammoniak hindurchströmen lassen, ohne daß jedoch ein Additionsprodukt ausgefallen wäre, wie dies Biltz beim Thorium fand.

Die Löslichkeit des Zirkon-acetylacetonats.

Wir haben versucht, die Löslichkeit des $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ in Äthylalkohol, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff und Acetyl-aceton zu bestimmen. Es zeigte sich aber, daß bei einer längeren Berührung mit diesen Lösungsmitteln eine mehr oder minder ausgeprägte Zersetzung der Verbindung eintritt. So haben wir in Äthylalkohol bei einer Schütteldauer von 24 Stdn. im Thermostaten bei 25° eine Löslichkeit von 33–36 g im Liter festgestellt. Wenn wir aber das $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ dem Lösungsmittel portionsweise zugaben und 4 Wochen schüttelten, so stieg die Löslichkeit auf 200 g pro Liter, wobei eine leicht nachweisbare Zersetzung der Verbindung eintrat, die sich unter anderem in einem starken Anstieg (von 19% auf 23%) des Zirkon-Gehaltes äußerte. Nach einem mehrwöchigen Schütteln mit Schwefelkohlenstoff stieg der Zirkon-Gehalt der aufgelösten Verbindung gleichfalls stark, sogar auf 24.1%; gelöst waren 30 g im Liter; in Kohlenstofftetrachlorid fanden wir eine Löslichkeit von 47 g und in Acetyl-aceton von 56 g pro Liter. Gut reproduzierbare Werte wurden in Äthylenbromid erhalten, das bei 25° per Liter 0.0907 Mol von der Zirkonverbindung bzw. 0.620 Mol von der Hafniumverbindung zu lösen vermag.

Eine Farbenreaktion auf Zirkonium und Hafnium.

Beim Auflösen des Zirkon-acetylacetonats in Schwefelkohlenstoff färbt sich die Lösung nach einigen Stunden, beim Erwärmen dagegen viel schneller rot. Thorium-acetylacetonat zeigt die Reaktion nicht, dagegen wird die Hafniumverbindung gleichfalls rot gefärbt. Es liegt hier, soweit wir es bis jetzt ermitteln konnten, eine für Zirkonium und Hafnium streng charakteristische Farbenreaktion vor. Bei einer Schichtdicke von 30 mm einer gesättigten Lösung des Acetyl-acetonats in Schwefelkohlenstoff ist das gesamte sichtbare Spektralgebiet, bis auf das rote, gänzlich ausgelöscht. Die Zusammensetzung der kirschroten Verbindung, bei deren Bildung Schwefelwasserstoff entsteht, wird zur Zeit untersucht. Die Reaktion tritt auch auf, wenn man das Dekahydrat des Acetyl-acetonats mit Schwefelkohlenstoff schüttelt.

¹⁴⁾ G. Jantsch und E. Meyer, B. 53, 1577 [1920].