

234. E. Wedekind: Über das Verhalten von Zirkonoxyd gegen Flußsäure.

(Eingegangen am 9. Juni 1911.)

Bei der Analyse von Zirkonsiliciden, von siliciumhaltigem Zirkonmetall, sowie von Mischungen der beiden Oxyde sollte der Silicium- bzw. Kieselsäuregehalt durch einfaches Abrauchen mit Flußsäure in Gegenwart von Schwefelsäure ermittelt werden. Hierbei ergaben sich häufig mehr oder minder große Verluste an Zirkon. Bei der Analyse von Zirkonmetall haben bereits L. Weiß und E. Neumann¹⁾ ähnliche Beobachtungen gemacht: bei Anwendung größerer Mengen Flußsäure zur Auflösung des Metalles wurden die Werte für Zirkon immer kleiner, so daß eine geringe Verflüchtigung — als Tetrafluorid — angenommen wurde. Über das Verhalten des Zirkonoxydes gegen Flußsäure findet man in den Handbüchern der anorganischen Chemie die Angabe, daß diese Säure das Oxyd — auch das geglühte — auflöst; hierbei entsteht, wie beim Lösen des Hydrats²⁾ in Flußsäure, Zirkontetrafluorid bzw. Zirkonfluorwasserstoffsäure. Das Fluorid soll beim Eindampfen nach Marignac³⁾ glänzende Krystalle des Hydrates $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ liefern, die beim Erhitzen Fluorwasserstoffsäure abgeben und bei Rotglut vollständig in das Oxyd übergehen. Das Tetrafluorid selbst kann nach Wolter⁴⁾ bis zur beginnenden Rotglut des Gefäßbodens längere Zeit erhitzt werden; andererseits läßt es sich aber sublimieren.

Einige Versuche über die Flüchtigkeit des Zirkons⁵⁾ bei Verwendung von wechselnden Mengen Flußsäure bzw. Schwefelsäure haben nun Folgendes ergeben:

HF	H ₂ SO ₄	Gewichtsverlust
viel	viel verd.	2.0%
viel	wenig verd.	16.4 »
3.1 g auf 0.4445 g Oxyd	keine	13.0 »
2.9 g auf 0.4445 g Oxyd	1.6 g konz.	0.0 »

Durch siebenmaliges Abrauchen mit Flußsäure und sehr wenig verdünnter Schwefelsäure ließ sich fast das ganze Zirkon verflüchtigen

¹⁾ Z. a. Ch. **65**, 248 [1910].

²⁾ Vergl. Fr Fischer und K. Thiele, l. c. **67**, 309 [1910].

³⁾ C. r. **50**, 952; A. ch. [3] **60**, 257 [1860].

⁴⁾ Ch. Z. **32**, 606 [1908].

⁵⁾ Verwendet wurde frisch ausgeglühtes Zirkonoxyd, von dessen Reinheit ich mich durch eine Sodaschmelze überzeuge.

(bis auf einen Rückstand von 0.0013 g = 0.29%). Da nun andererseits durch Anwesenheit einer genügenden Menge von Schwefelsäure ein Verlust an Zirkon ganz verhindert werden kann, so bereitet die Bestimmung von Silicium bezw. Kieselsäure neben Zirkon nach der Flußsäuremethode keine Schwierigkeiten mehr. Um diese an der Hand der gewonnenen Erfahrung zu erproben, habe ich Mischungen bekannter Zusammensetzung von Zirkonoxyd und reiner Kieselsäure¹⁾ analysiert. Folgende Zahlen mögen als Belege gelten:

ZrO ₂	SiO ₂	HF (40-proz.)	konz. H ₂ SO ₄	ZrO ₂ gefunden
0.1735 g	0.0586 g	5.5 g	2.1 g	0.1734 g (nach einmaligem Abrauchen)
0.174 »	0.1235 »	5.5 »	3.1 »	0.1739 g (nach zweimaligem Abrauchen)

Die angegebenen Mengen Schwefelsäure sind also vollständig ausreichend, um einen Verlust an Zirkon zu verhüten; für analytische Zwecke werden die 20-fache Menge konzentrierter Schwefelsäure und die 45-fache Menge Flußsäure die untere bezw. obere Grenze bilden. Besonders bequem ist die Flußsäure-Methode bei der Bestimmung kleiner Mengen Silicium bezw. Kieselsäure, da hier ein einmaliges Abrauchen genügt; hiervon wurde Gebrauch gemacht bei der Analyse von geschmolzenem Zirkonmetall, wie aus folgenden Zahlen zu sehen ist:

0.1694 g ZrO₂ (aus dem im Chlorstrom aufgeschlossenen Metall), mit 2.3 g konzentrierter Schwefelsäure und 5 g Flußsäure abgeraucht, gaben 0.0010 g Gewichtsverlust, entsprechend 0.59% SiO₂.

Versuche, auf diese Weise auch die gebundene Kieselsäure im Zirkonsilicat (Hyacinth) zu bestimmen, verliefen unbefriedigend, da nach viermaligem Abrauchen Gewichtskonstanz eintrat (entsprechend 19.13% SiO₂, während sich für ZrSiO₄ 33.9% SiO₂ berechnen). Das frühzeitige Aufhören²⁾ der Wirkung der Flußsäure ist wohl auf die ungleiche Korngröße des Mineralpulvers zurückzuführen bezw. auf die größere Widerstandsfähigkeit der größeren Körner.

Das Verhalten des Zirkonoxydes gegen wäßrige Flußsäure ist nach diesen Versuchen wohl so aufzufassen, daß dieses zwar zunächst ganz oder teilweise in Tetrafluorid übergeführt wird, daß letzteres aber

¹⁾ Verwendet wurde gefällte und sorgfältig gewaschene Kieselsäure, welche beim Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure keinen wägbaren Rückstand hinterließ.

²⁾ Vielleicht ist auch das Silicat an sich gegen Flußsäure widerstandsfähiger, als eine Mischung von Zirkonoxyd und Kieselsäure.

beim Eindampfen teilweise hydrolysiert¹⁾ wird. Beim Glühen verflüchtigt sich der als Tetrafluorid vorhandene Anteil; der Rest ist in Oxyd übergegangen und kann durch mehrfache Wiederholung der Operation als Tetrafluorid ebenfalls verflüchtigt werden. In Anwesenheit einer genügenden Menge Schwefelsäure wird das Tetrafluorid in Sulfat bzw. Zirkonschwefelsäure übergeführt, welches beim Glühen wieder das Oxyd liefert.

Die Abtrennung der Kieselsäure vom Zirkonoxyd beruht demnach auf dem verschiedenen Verhalten der beiden Fluoride gegen Schwefelsäure.

Meiner Privatassistentin, Fräulein Dr. M. v. Wrangell, danke ich auch an dieser Stelle für die wertvolle Hilfe, welche sie mir bei den oben beschriebenen Versuchen geleistet hat.

Straßburg i. E. Anorganische Abteilung d. Chem. Univ.-Laboratoriums, im Juni 1911.

235. Wl. Ipatiew und W. Werkhowsky: Über das Verdrängen der Metalle aus wäßrigen Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff bei hohen Temperaturen und Drucken. II.

(Eingegangen am 6. Juni 1911.)

Wie durch uns schon gezeigt wurde²⁾, ist zum Verlauf der Reaktion vom Typus $MX + H = HX + M$ eine gewisse Minimaltemperatur notwendig, die für die verschiedenen Salze verschieden ist. Bei genügend hoher Temperatur und genügendem Drucke des Wasserstoffes können die Metalle Cu, Pb, Ni, Co, Bi aus den Lösungen ihrer Salze verdrängt werden.

Da die Ausscheidung der Metalle von der Bildung von Oxyden, Hydraten und basischen Salzen begleitet wird, so machten wir die Voraussetzung, daß die Erscheinungen der Hydrolyse während des Verlaufes der oben genannten Reaktion eine große Bedeutung haben können.

Nach einer großen Anzahl von Versuchen mit einer Lösung von Kupfersulfat ist es uns zurzeit gelungen, festzustellen, daß die Reaktion zwischen Kupfersulfat und Wasserstoff nach folgender Gleichung verläuft: $CuSO_4 + H_2 = Cu + H_2SO_4$. Die

¹⁾ Nach Wolter (l. c.) scheidet eine wäßrige Lösung von Zirkontetrafluorid bereits bei 50° flockiges Zirkonhydrat ab.

²⁾ B. 42, 2079 [1909].