

DAS VORKOMMEN DES ELEMENTS No. 72 (HAFNIUM) IM MALAKON UND ALVIT

VON

V. M. GOLDSCHMIDT UND L. THOMASSEN.

Das Element No. 72 nimmt im periodischen System den Platz zwischen Cassiopeium (Lutetium) (71) und Tantal (73) ein. Man hat versucht, verschiedene Fraktionierungsprodukte seltener Erden auf dem Platze No. 72 anzubringen. So ist in manchen Zusammenstellungen das Thulium II als 72 angeführt, in andern das Keltium, dessen selbständige Existenz von URBAIN¹ auf die magnetischen Eigenschaften und das Bogenspektrum hin begründet wurde.

In Keltium-haltigen Produkten hat später A. DAUVILLIER² nach der röntgenspektrographischen Methode zwei Linien des Elements No. 72 erhalten, allerdings nur sehr schwach. URBAIN³ interpretierte DAUVILLIERS Resultat als Beweis der Identität von Keltium und dem Element 72.

Indessen stimmen die von DAUVILLIER gemessenen Wellenlängen $L\alpha_1$ und $L\beta_2$ nicht gut mit denjenigen, die man für 72 aus den Nachbarelementen berechnet.

Zeitungsnachrichten zufolge ist das Element 72 von N. BOHR, G. v. HEVESY und D. KOSTER isoliert und mit dem Namen Hafnium belegt worden. Nach derselben Mitteilung soll es in seinen Eigenschaften dem Zirkonium verwandt sein. Auch nach der von BOHR⁴ gebrachten Darstellungsweise des periodischen Systems wäre Analogie zwischen 72 und Zirkonium zu erwarten.

¹ G. URBAIN, Compt. rend. 152, 1911, p. 141.

² A. DAUVILLIER, Compt. rend. 174, 1922, p. 1347.

³ G. URBAIN, Compt. rend. 174, 1922, p. 1349.

⁴ Siehe z. B. HELGE HOLST og H. A. KRAMERS, Bohrs Atomteori, Kjøbenhavn, 1922, p. 122.

Es lag daher nahe das Vorkommen des Elements 72 in gewissen Mineralen der Zirkongruppe zu vermuten, die sich durch ihre physikalischen Eigenschaften in eigentümlicher Weise von gewöhnlichem Zirkon unterscheiden. So hat STEVANOVIČ¹ schon 1903 die Vermutung geäußert, daß die bedeutenden Schwankungen des spezifischen Gewichts bei verschiedenen Zirkonvarietäten dadurch bedingt sein könnten, daß Zirkonium durch ein nahestehendes, noch unbekanntes Element vertreten sein könnte.

Nach den Zeitungsnachrichten über die Entdeckung des Elements 72 und über seine Verwandtschaft mit Zirkonium erschien es uns naheliegend, die norwegischen Minerale Malakon und Alvit zu untersuchen. Beide unterscheiden sich von gewöhnlichem Zirkon insbesondere dadurch, daß sie nicht mehr kristallin, sondern größtenteils metamikt umgelagert sind, eine Eigentümlichkeit, die für zahlreiche Minerale charakteristisch ist, welche seltene Erden enthalten. In derartigen Zirkonvarietäten ist das Vorkommen seltener Erden, insbesondere Yttererden, auch mehrfach durch chemische Analyse festgestellt worden.

Es erschien uns erwünscht, diese beiden Zirkonvarietäten auf das Vorkommen des Elements 72 zu prüfen, da sie möglicherweise ein geeignetes Rohmaterial zur Isolierung größerer Quantitäten dieses Stoffes sein könnten.

Zu unserer Untersuchung benutzten wir eine röntgenspektrographische Apparatur nach dem Vorbild HADDINGS², jedoch etwas modifiziert³. Der Spektrograph mit Drehkristall (Steinsalz) wurde durch ein Uhrwerk angetrieben, ein Millimeter auf dem Film entsprach 29,3 Winkelminuten, die Antikathode bestand aus Kupfer.

¹ Zeitschr. f. Kristallogr. Bd. 37, 1903, p. 247.

² A. HADDING, Kvalitativ analys enligt röntgenspektrografisk metod, Ingeniöretenskapsakademiens Handlingar No. 11, 1922, und A. HADDING, Mineralanalyse nach röntgenspektroskopischer Methode, Zeitschr. f. anorg. Chemie, Bd. 122, p. 1922, p. 195.

³ Eine Beschreibung der Apparatur wird in Norsk geologisk Tidsskrift veröffentlicht werden.

Malakon, Hitterö.

Das Vorkommen ist durch SCHEERER¹ beschrieben, die Krystalle zeigten ausgezeichnetes Aufglühen beim Erhitzen.

Belichtung zwei Minuten per Grad, Aufnahme von 29° bis 7°. Spannung 35—40 Kilovolt, Stromstärke 7—12 Milliampère.

Die Ausmessung des guten, wenn auch nicht sehr starken Films ergab:

Tabelle I. *Malakon, Hitterö I.*

Intensität	Glanzwinkel	
	Gemessen	Berechnet ²
1—2	21° 53'	Mn K α 21° 56'
2	20° 6'	Fe K β 20° 3'
— 1	19° 51'	Mn K β 19° 45'
— 1	18° 7'	Fe K β 18° 8'
1	16° 17'	Zr 2K α_1 16° 16', Zr 2K α_2 16° 22', 72 L α_2 16° 16'
3	16° 10'	72 L α_1 16° 9'
10	Referenzlinie ³	Cu K α 15° 53'
3	14° 17'	Cu K β_1 14° 17', Zr 2K β_2 14° 14', 72 L β_4 14° 15'
1—2	14° 6'	72 L β_1 14° 5', Cu K β_2 14° 10'
1—2	13° 36'	72 L β_2 13° 35'
2	12° 45'	Hg L α_1 12° 47'
1	12° 5'	72 L γ_1 12° 4'
14	10° 40'	Hg L β_1 10° 45'
7	8° 2'	Zr K α_1 8° 3', Zr K α_2 8° 6'
2	7° 10'	Zr K β_1 7° 12', Zr K β_2 7° 4'

Die Hg-Linien stammen von Quecksilberdampf (Quecksilberkondensationspumpe!).

¹ TH. SCHEERER, Pogg. Ann. 62, 1844, p. 436.

² Teils nach A. HADDING, Kvalitativ Analys enligt röntgenspektrografisk metod, Ingeniörvetenskapsakademiens Handlingar No. 11, 1922, teils berechnet aus den Wellenlängentabellen in M. SIEGBAHN, Bericht über die letzte Entwicklung der Röntgenspektroskopie, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik, XVIII, 1922, Heft 3. Die Linien des 72 sind aus den entsprechenden Linien des Aldebaraniums, Cassiopeiums, Tantals und Wolframs interpoliert.

³ Einstellung auf die Mitte der nicht getrennten Doppellinie $\alpha_{1\alpha_2}$.

⁴ Anscheinend Doppellinie.

Ein zweites Spektrogramm an demselben Material wurde aufgenommen. Aufnahme im Intervall 32° bis 5° . Aufnahmezeit zwei Minuten per Grad, Spannung 35—45 Kilovolt, Stromstärke 10—15 Milliampère.

Die Ausmessung des ausgezeichneten Films ergab:

Tabelle II. *Malakon, Hitterö II.*

Intensität	Glanzwinkel	
	Gemessen	Berechnet
2	$33^\circ 13'$	Cu $2K_{\alpha_2}$ $33^\circ 13'$
2	$33^\circ 10'$	Cu $2K_{\alpha_1}$ $33^\circ 7'$
2	$29^\circ 35'$	Cu $2K_{\beta_1}$ $29^\circ 35'$
— 1	$26^\circ 9'$	Hg $2L_{\alpha_1}$ $26^\circ 16'$
1—2 ¹	$24^\circ 42'—48'$? Zr $3K_{\alpha_1}$ $24^\circ 50'$, Zr $3K_{\alpha_2}$ $25^\circ 0'$, 72— $2L_{\gamma_1}$ $24^\circ 43'$
3	$21^\circ 56'$	Mn K α $21^\circ 56'$
4	$20^\circ 1'$	Fe K α $20^\circ 3'$
1	$19^\circ 48'$	Mn K β $19^\circ 45'$
1	$18^\circ 13'$	Fe K β $18^\circ 8'$
— 1	$16^\circ 43'$	Co K α $16^\circ 39^2$
1	$16^\circ 15'$	Zr $2K_{\alpha_1}$ $16^\circ 16'$, Zr $2K_{\alpha_2}$ $16^\circ 22'$, 72 L_{α_2} $16^\circ 16'$
4	$16^\circ 11'$	72 L_{α_1} $16^\circ 9'$
10	Referenzlinie	Cu K α $15^\circ 53'$
— 1	$15^\circ 12'$	W L_{α_1} $15^\circ 14'$
5	$14^\circ 17'$	Cu K β_1 $14^\circ 17'$, Zr $2K_{\beta_2}$ $14^\circ 14'$, 72 L_{β_4} $14^\circ 15'$
1—2	$14^\circ 8'$	72 L_{β_1} $14^\circ 5'$, Cu K β_2 $14^\circ 10'$
1	$13^\circ 33'$	72 L_{β_2} $13^\circ 35'$
2	$12^\circ 44'$	Hg L_{α_1} $12^\circ 47'$
1	$12^\circ 8'$	72 L_{γ_1} $12^\circ 4'$
1 ³	$10^\circ 44'$	Hg L_{β_1} $10^\circ 45'$
1	$8^\circ 29'$	YK α_1 $8^\circ 32'$, YK α_2 $8^\circ 35'$
7	$8^\circ 2'$	Zr K α_1 $8^\circ 3'$, Zr K α_2 $8^\circ 6'$
— 1?	$7^\circ 35'$	YK β_2 $7^\circ 29'$, YK β_1 $7^\circ 37'$
3	$7^\circ 10'$	Zr K β_1 $7^\circ 12'$
1	$7^\circ 4'$	Zr K β_2 $7^\circ 4'$

¹ Breit, verwaschen.

² Kobalt dürfte von einer früheren Verunreinigung der Antikathode durch Asbolan stammen.
Doppelt?

Die röntgenspektrographisch nachgewiesenen Bestandteile des Malakons sind demnach: Zr, 72, Fe, Mn, Y, sowie Spuren von W. Das Röntgenspektrum des Siliciums kann bei der benutzten Versuchsanordnung (ohne Vakuumspektrograph) natürlich nicht erwartet werden.

Alvit.

Ein Handstück vom Tangen Feldspatbruch bei Kragerö wurde angewandt. Es zeigte auf der einen Seite hübsche Kristalle mit matter weißlichgrauer Verwitterungshaut, das Innere war teils harzglänzend dunkelbraun, teils matt rotbraun.

Ein Spektrogramm wurde im Intervall 33° bis 5° aufgenommen. Aufnahmezeit 2 Minuten per Grad, Spannung 35—45 Kilovolt, Stromstärke 7—15¹ Milliampère.

Die Ausmessung des ausgezeichneten Films ergab:

Tabelle III. *Alvit, Kragerö.*

Intensität	Glanzwinkel	
	Gemessen	Berechnet
— 1	33° 53'	72 — 2L α_1 33° 49'
1	33° 13'	C \bar{u} 2K α_2 33° 13'
1	33° 10'	C \bar{u} 2K α_1 33° 7'
— 1 ²	31° 56'	?
1—2	29° 38'	C \bar{u} 2 β_1 29° 35'
— 1 ²	29° 15'	C \bar{u} 2K β_2 29° 18', 72 — 2L β_1 29° 7'
— 1 ²	27° 7'	Ce L α_1 27° 1'
1 breit	24° 45'—51'	Zr 3K α_1 24° 50', Zr 3K α_2 25° 0', 72 — 2L γ_1 24° 43'
— 1	23° 17'	?
2—3	21° 56'	Mn K α 21° 56'
3	20° 9'	Fe K α 20° 3'
— 1	18° 10'	Fe K β 18° 8'
1—2	17° 17'	Ad L α_1 17° 14'
1	16° 30'	Zr 2K α_2 16° 22'
1—2	16° 18'	72 L α_2 16° 16', Zr 2K α_1 16° 16'

¹ Im Gebiete kurzer Wellenlängen wurde mit der niedrigsten Stromstärke und höchsten Spannung exponiert.

² Breit, wohl doppelt.

Tab. III. (Forts.)

Intensität	Glanzwinkel	
	Gemessen	Berechnet
5	16° 11'	72 L α_1 16° 9'
10	Referenzlinie	Cu K α 15° 53'
1	15° 12'	W L α_1 15° 14', Ad L β_1 15° 18'
— 1	14° 32'	Zr 2K β_1 14° 31', Ad L β_2 14° 32',
5	14° 17'	Cu K β_1 14° 17', Zr 2K β_2 14° 14', 72 L β_4 14° 15'
3—4	14° 6'	72 L β_1 14° 5', Cu K β_2 14° 10'
1	13° 52'	72 L β_3 13° 51'
3	13° 36'	72 L β_2 13° 35'
1—2	12° 44'	Hg L α_1 12° 47'
2—3	12° 5'	72 L γ_1 12° 4'
— 1	11° 39'	72 L γ_2 11° 42', 72 L γ_3 11° 39'
— 1	10° 45'	Hg L β_1 10° 45'
— 1	9° 44'	Th L α_1 9° 45'
1	8° 32'	YK α_1 8° 32', YK α_2 8° 35'
9	8° 2'	Zr K α_1 8° 3', Zr K α_2 8° 6'
— 1??	7° 36'	YK β_2 7° 29', YK β_1 7° 37'
4	7° 13'	Zr K β_1 7° 12'
1	7° 6'	Zr K β_2 7° 4'

Der Alvit enthält demnach (außer natürlich Silicium und Sauerstoff) die folgenden Elemente, geordnet nach dem Intensitätsverhältnis:

Zirkonium, 72, Eisen, Mangan, Aldebaranium, Yttrium, ein wenig Thorium, sowie vielleicht Spuren von Cerium und Wolfram.

Die Formel des Alvits ist $(\text{Zr}, 72, \text{Th})\text{O}_2 \cdot \text{SiO}_2$.

Um die Identität des Elements 72 mit Bestimmtheit festzustellen, wurden noch zwei Aufnahmen hergestellt, umfassend das Gebiet um $\text{CuK}\alpha - 72 \text{L}\alpha$ und $\text{Cu}2\text{K}\alpha - 72 2\text{L}\alpha$.

Eine Aufnahme mit festem Steinsalzkrystall, Glanzwinkel 16°, Aufnahmezeit 5 Minuten, Spannung 40 Kilovolt, Stromstärke 7—10 Milliampère, sehr schmaler Spalt, ergab einen sehr klaren Film, der unter dem Mikroskop mittelst eines Objektmikrometers gemessen wurde. Die Trennung der Kupferlinien $\text{K}\alpha_1$ und $\text{K}\alpha_2$ war sehr scharf.

Als Referenzlinie wurde Kupfer $K\alpha_2$ gewählt, mit der Wellenlänge 1541,22 X.

Relative Intensität	Glanzwinkel	
	Gemessen	Berechnet
10	15° 50' 58"	15° 51' 9" Cü $K\alpha_1$
7		15° 53' 38" Cü $K\alpha_2$
5	16° 10' 18"	72 $L\alpha_1$
1—2	16° 16' 47"	{ 72 $L\alpha_2$ Zr 2 $K\alpha_1$

Wird die Fehlergrenze gleich $\pm 1'$ angenommen, erhält man als Wellenlängen: 72 $L\alpha_1 = 1567 \pm 2$, 72 $L\alpha_2 = 1578 \pm 2$.

Eine Aufnahme mit normaler Spaltbreite und Drehkrystall wurde im Intervall 33°—34,5° aufgenommen. Aufnahmezeit 8 Minuten per Grad, Spannung 41 Kilovolt, Stromstärke 10—15 Milliampère.

Als Referenzlinie wurde $Cu 2K\alpha_2$ gewählt, der Film war sehr gut meßbar.

Relative Intensität	Glanzwinkel	
	Gemessen	Berechnet
10	33° 6' 22"	33° 6' 55" Cü 2 $K\alpha_1$
7		33° 12' 33" Cü 2 $K\alpha_2$
4	33° 49' 11"	72—2 $L\alpha_1$
1	34° 5' 35"	{ 72—2 $L\alpha_2$ Zr 4 $K\alpha_1$

Dies führt zu den Wellenlängen

$$72 L\alpha_1 = 1566 \pm 1$$

$$72 L\alpha_2 = 1577 \pm 1$$

Die Linie 1566 kann nicht als Zr 2 $K\alpha_1$ aufgefaßt werden, da dies zu Zr $K\alpha_1 = 783$ anstatt 788 führen würde, während die Linie 1577 innerhalb der Fehlergrenzen mit der zweiten Ordnung von Zr $K\alpha_1$ ($\lambda = 788$) zusammenfällt.

Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, daß im Malakon von Hitterö und im Alvit von Kragerö wesentliche

Mengen des Elements No. 72 vorkommen. Nach der Stärke der Linien muß es sich im Alvit um beträchtliche Mengen handeln. Der Malakon und besonders der Alvit sind daher geeignet als Material zur Gewinnung größerer Mengen dieses Elements.

Unsere Untersuchung wurde im Mineralogischen Institut der Universität in Kristiania ausgeführt.

Kristiania, den 31. Januar 1923.
