



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

---

**ESTUDIO DEL HAFNIO Y  
SUS COMPUESTOS**

**M O N O G R A F I A**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**

**INGENIERO QUIMICO METALURGICO**

**P R E S E N T A**

**JOSE LUIS GOMEZ GARCIA**

**MEXICO, D. F.**

M-166895

**1973**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**


Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

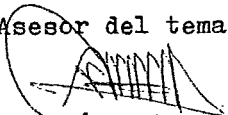
JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

Presidente : Nicolás Jaimes Villafaña  
Vocal : Francisco Esparza Herrada  
Secretario : Kurt Nadler Gundeisheimer  
1er. Suplente : Silvia Bello de Villarreal  
2do. Suplente : Cira Pifia Pérez

Sustentante:

  
José Luis Gómez García

Asesor del tema:

  
Nicolás Jaimes Villafaña

CON CARIÑO Y RESPETO A MIS PADRES  
Y HERMANOS JOSE D. Y GUILLERMO,  
QUE CON SU AYUDA Y ESFUERZO  
HICIERON FACTIBLE  
MI PROFESION.

A MI HERMANA TOÑA.

A MIS COMPAÑEROS

CON SINCERO AGRADECIMIENTO:

AL DR. FRANCISCO ESPARZA HERRADA

AL ING. KURT NADLER GUNDEISHEIMER

AL ING. NICOLAS JAIMES VILLAFANA

POR SU SABIA DIRECCION Y SU COLABORACION

INAPRECIABLE.

# C O N T E N I D O

<u>Parte A.</u>	Págs.
1).- Introducción	1
2).- Historia	2
3).- Estado natural	5
<u>Parte B.</u>	
1).- Propiedades químicas	15
2).- Proceso de obtención	21
3).- Producción del Hafnio metálico	26
4).- Aplicaciones	33
<u>Parte C.</u>	
1).- Propiedades físicas	36
2).- Propiedades mecánicas	38
3).- Propiedades térmicas	40
4).- Propiedades eléctricas	43
5).- Propiedades cristalográficas	45
6).- Propiedades físicas de compuestos	46
<u>Parte D.</u>	
1).- Determinación espectrofotométrica del Zirconio en presencia del Haf nio	56
<u>Parte E.</u>	
Conclusiones	71
<u>Parte F.</u>	
Bibliografía	72.



## I N T R O D U C C I O N

El desarrollo de este trabajo, trata de enfocar el estudio del Hafnio con sus propiedades químicas, métodos de obtención, aplicaciones, tales como: alta resistencia a la corrosión, aumento del punto de fusión de algunas aleaciones con manganeso, cromo, etc., propiedades físicas, mecánicas; se hace mención también de algunos compuestos, -- como boruro de Hafnio, carburo de Hafnio, etc., la determinación espectrofotométrica del Zirconio en presencia del Hafnio.

También es necesario la investigación de este tipo de elemento, que se encuentra asociado en algunos minerales ya que desgraciadamente se tienen muy pocas noticias en nuestro país.

## H I S T O R I A

El Hafnio, es el elemento con número atómico 72, se localiza en el IV grupo y 6º período de la tabla periódica, entre los metales de las tierras raras y el tántalo. El Hafnio está en el mismo subgrupo que el Zirconio con el cual siempre está asociado en la naturaleza y del cual difiere muy poco en sus propiedades (excepto en ciertas propiedades nucleares); en efecto, los dos elementos tienen propiedades muy semejantes que cualquier otro par de elementos en la tabla periódica. Esta semejanza dentro del comportamiento químico es relativo, la configuración electrónica de los electrones de valencia,  $4d^2$ ,  $5s^2$ , y  $5d^2$ ,  $6s^2$  para el Zirconio y Hafnio respectivamente y la similitud del radio iónico de los iones  $M^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ , 0.74 Å, y  $Hf^{4+}$ , 0.75 Å. El hecho de que el ión Hafnio es también del mismo tipo de ión Zirconio, si bien, la formación del núcleo tiene 32 protones adicionales y es una consecuencia de la contracción de los lantánidos. El principal estado de valencia del Hafnio es 4+. La química acuosa de los compuestos del Hafnio se caracteriza por exhibir un alto grado de hidrolización, la formación de especies de polímeros y la multitud de iones complejos que pueden formarse.

En los años recientes, ha sido de considerable interés del uso del Hafnio como un material de control en reactores nucleares. Este uso ha hecho posible en mayor magnitud la disponibilidad del metal como un subproducto de la incrementada producción de reactores a base de Zirconio. La alta sección efectiva de absorción de neutrones, gran

resistencia a la corrosión, y la resistencia mecánica del Hafnio hacen del mismo un material adecuado en el control de elementos en reactores enfriados con agua.

Aunque el Hafnio no fue descubierto sino hasta el año de 1923, se pone en evidencia o es evidente que la concentración de este elemento fue realizada muchos años antes. En 1911 Urbain, trabajando con las fracciones más solubles de una solución de nitrato de iterbio, aisló una pequeña cantidad de material el cual él afirmó tenía propiedades distintas. Urbain concluyó que el material contenía un elemento nuevo, miembro del grupo de las tierras raras y escogió para dicho elemento el nombre de Celtio (Celtium).

Tal evidencia fue considerada inconclusa por Bohr, Coster y Von Hevesy, quienes se convencieron que el elemento No At. 72 no era un elemento de las tierras raras, pero que éste presentaba un estado cuadrivalente y era homólogo del Zirconio y de torio. Coster y Von Hevesy pensaron que el elemento con No At. 72 era más probable que se presentara con el Zirconio que con los elementos de las tierras raras, y debido a esta contradicción entre ambos, un cuidadoso estudio por rayos-X fue llevado a cabo en varios minerales que contenían Zirconio. Seis líneas se encontraron las cuales coincidieron con los valores interpretados y calculados para el elemento con No At. 72 usando la ley de Moseley.

Coster y Von Hevesy anunciaron el descubrimiento del elemento 72, proponiendo en nombre de Hafnio (de Hafnia, del latín para Copenhague) en honor a la ciudad en la cual fue descubierto.

En la acalorada controversia que se levantó a ---  
raíz de quién tenía prioridad, Urbain afirmó que él descu-  
brió el elemento 72 Celtio (Celtium), tomando en cuenta las  
siguientes bases: (1) el espectro de rayos-X observado, (2)  
del hecho de que el material exhibía propiedades diferentes  
a las de iterbio y lutcio y (3) la creencia de que la solu-  
bilidad límite o máxima de las tierras raras podía contener  
Zirconio y elementos similares. Coster y Hevesy sostuvieron  
que: (1) las líneas de rayos-X reportadas por Urbain eran -  
también inconclusas, y no las consideraban válidas, (2) las  
longitudes de onda de las líneas reportadas no coincidían -  
con las establecidas para el Hafnio, (3) las propiedades --  
reportadas para el Celtio no estaban de acuerdo con las --  
exhibidas por el Hafnio, y (4) la evidencia reportada para  
el Celtio podía ser atribuida por una mezcla que comprendía  
lutcio e iterbio principalmente.

## ESTADO NATURAL

El Hafnio se presenta en la naturaleza de pequeñas a cantidades moderadas, asociado en todos los tipos de minerales de Zirconio. La proporción de uno a uno. (Hafnio a Zirconio) En la corteza terrestre ha sido estimada ser alrededor de 0.02%. Los circones de rocas de granitos son reportados con la más alta relación de Hf/Zr, que los minerales de rocas alcalinas, tales como la nephelina y sienitas. Los minerales de pegmatitas de granitos se ha encontrado que tienen la más alta relación de Hf/Zr, particularmente algunas variedades particulares de circon como la lavita, cyrtolita y el naegite, así como los silicatos raros de escandio, la thorvetita. Solamente el mineral thorvetita es reportado que contiene más Hafnio que Zirconio.

Pocas concentraciones comerciales de éstos minerales son relativamente altas en relación de Hf/Zr conocidas.

Varios minerales secundarios de Zirconio, los cuales muchos de ellos contienen arriba de un 35% de Hafnio, basándose en el Hafnio y Zirconio total presente son: la alvita, que se encuentra en Noruega, Suecia y Norte América malacón, este mineral se encuentra en los Estados Unidos; y la cyrtolita, que se encuentra en la India, Madagascar, Suecia, Italia, Canadá y Nueva York, E.U. Otros minerales de Hafnio son también de baddeleyita, que se encuentra en Suecia, Italia, Ceylán, Brasil; la eudialita, en Groenlandia y la Península de Kola de Laponia Rusa; la zerkelita, que se

encuentra en Brasil; la pegmatita, en el sureste de Noruega. Así como las arenas de la monacita de Brasil y Travancore, India, contienen Hafnio.

Se estima que hay 4ppm de Hafnio en la corteza terrestre. Es decir, se encuentra en la misma proporción que el berilio, germanio y uranio. Esta cantidad representa un valor más grande que para el bismuto, cadmio, tantalio, plata o mercurio, pero menor que la cantidad de gadolinio y samario.

CIRCON.-  $ZrSiO_4$ . La denominación procede de las palabras persas deformadas con el tiempo (tsar), oro, y (amgun), color. Sinónimo: jacinto. Suele presentarse como mineral accesorio en varias rocas eruptivas ácidas y alcalinas (granitos, sienitas, sienitas nefelínicas).

Composición química. Con arreglo a la fórmula: --  $ZrO_2$ , 67,1%; (Zr, 49,5%),  $SiO_2$ , 32,9%. Como impurezas se -- presentan casi siempre en pequeñas cantidades  $Fe_2O_3$  (hasta el 0,35% y más), con frecuencia CaO (0,05-4%), a veces ----  $Al_2O_3$ . Siempre contiene óxido de Hafnio; en algunos casos, el  $HfO_2$  llega al 4%, en la alvita de Kragero (Noruega) llega incluso al 16%. En varios casos se registran  $Y_2O_3$  y tierras raras, principalmente  $Ce_2O_3$  (hagatalita), a veces hasta el 16% con un contenido de  $P_2O_5$  (amagutilita, hasta el 4-5%). En ciertas variedades se registran, además, Nb y Ta (naegita), así como  $ThO_2$  hasta el 7%, a veces llegando al 12% (hegtveitita) y  $U_3O_8$  hasta el 1,5%, a veces incluso más. Raras veces se observa insignificante contenido de Sn y ---- Be+I en la alvita  $BeO + Al_2O_3$  llega hasta el 15%, etc. Por

fin, se concen variedades que contienen una cantidad --, considerable de  $P_2O_5$  (oyamalita). Los malacones y los -- cir-tolitos, más ricos en sustancias radiactivas, y que se hallan debido a ello en estado metamórfico, contie-- nen una cantidad considerable de  $P_2O_5$  (oyamalita). Los malacones y los cirtolitos, más ricos en sustancias --- radiactivas, y que se hallan debido a ello en estado -- metamórfico, contienen también sensibles cantidades de  $H_2O$  ( hasta el 2-12%).

Cristaliza en el sistema tetragonal; c.s. di+ tetragonal-bipiramidal  $L^4 4L^2 5PC$ . G.e. 14/adm ( $D_{4h}^{19}$ ). --- a = 6,58; c = 5,93. En el circón son característicos -- los cristales. Es raro en granos irregulares. Estructu-- ra cristalina. Las investigaciones roentgenométricas -- muestran que el circón posee una estructura radical-ió-- nica típica integrada por grupos aniónicos  $SiO_4$  y catio-- nes  $Zr^{4+}$  cercados por ocho iones de oxígeno (fig. 1). -- Los tetraedros  $SiO_4$  se alternan a lo largo de  $L_4$  con -- los iones  $Zr$ . Así, la estructura del circón se distin-- gue bastante de la que posee el rutilo, cuyos cristales se parecen exteriormente a los de circón, pero es aná-- loga a la estructura del  $Ca(SO_4)$ . El aspecto de los cri-- cristales es columnar corto, isométrico, con menos fre-- cuencia bipiramidal. Las formas más comunes son: pris-- mas tetragonales  $[100]$  y  $[\bar{1}10]$  y doble pirámide tetrago-- nal  $[\bar{1}11]$  (fig. 2). Las maclas son de codo, como en ruti-- lo, pero se encuentran con mucha menos frecuencia.

Color. Incoloro, pero las más de las veces --

posee una coloración amarilla, naranja, roja, con menos frecuencia verde. Los malacones suelen ser pardos oscuros. Brillo adamantino, a veces graso.  $n_g = 1,968-2,015$  y  $n_m = 1,923-1,960$ .

Dureza. 7-8. En las variedades que han pasado por la desintegración metamórfica baja hasta 6; además poseen una extraordinaria viscosidad, mientras que los circones comunes suelen ser frágiles. El clivaje se --- observa bien pocas veces según [110]. La fractura es irregular o con idea (en las variedades modificadas).  $P_{es}$  específico 4,68-4,70; en las variedades modificadas los cirtolitos baja hasta 4,7 e incluso hasta 3,8 (aumenta el volumen manteniéndose, aunque algo alterada, la forma exterior de los cristales). Otras propiedades. Los malacones y los cirtolitos son, por lo común, radiactivos.

Caracteres cristalinos. En los cristales de --- circón es muy característico el aspecto tetragonal columnar corto, con menos frecuencia bipiramidal. Puede --- confundirse 1) con el rutilo (se distingue por la dureza y los índices de refracción); 2) con la casiterita --- (se distingue por el peso específico, la paragénesis, --- las reacciones químicas y una menor doble refracción al microscopio); 3) con la thorita (se distingue por la --- dureza, la conducta ante los reactivos y una doble re--- fracción mucho mayor), y 4) con la monacita, que se encuentra en condiciones análogas (se distingue por la --- dureza y el aspecto de los cristales, ya que la monaci-



ta se presenta las más de las veces bajo formas tabulares.

No se funde al soplete ni se disuelve en los ácidos. Se descompone al fundir el polvo con carbonato sódico, con la particularidad de que la disolución de dicha sal da un color naranja (reacción con Zr) al papel de tornasol en una disolución diluida de ácido clorhídrico.

Origen y yacimientos. El circón se encuentra bajo la forma de raros cristales impregnados en rocas magmáticas intrusivas; sienitas, nefelínicas granitos, diotitas, gneis y, con más frecuencia, en cristales de mayores dimensiones, en pegmatitas sieníticas y graníticas. En las rocas sedimentarias metamórficas (pizarras cristalinas y paragneis) se encuentra bajo la forma de granos rodados relictos.

Sobre la base del idiomorfismo de los cristales de circón respecto a todos los minerales que le acompañan, se considere que es uno de los primeros a separarse del magma. Sin embargo, varios hechos observados en la naturaleza no concuerdan con semejante criterio: 1) se encuentra con bastante frecuencia estrechamente asociado a minerales más tardíos que contienen componentes volátiles (apatito, fluorita, mica, etc.); 2) según Lacroix, en las rocas nefelínicas de Madagascar, donde la cantidad de circón llega al 7%, coincide a menudo con las fisuras de rocas primarias ya enfriadas parcialmente; 3) en rocas efusivas (traquitas basaltos) se ha observado bajo la forma de pequeños cristales en las cavidades de drusas; 4) se conocen pseudomorfosis de circón en sucesión de minerales de origen magmático, en particular la horblenda alcalina riebeckita, etc. Es muy --

probable que el idiomorfismo del circón se deba en muchos casos a que, lo mismo que los metacristales (pirita, magnetita, apatito, etc.), puede formar cristales perfectos a pesar de su momento de aparición relativamente tardío.

Como mineral químicamente estable, en el proceso de meteorización el circón se libera fácilmente de sus concomitantes y pasa por vía mecánica a los aluviones y de ahí, bajo la forma de granos rodados, a las rocas sedimentarias.

El circón está propagado, principalmente, entre pegmatitas miascitas y sieníticas, donde se encuentra junto con la mica negra, la nefelina, la alvita, el apatito y distintos minerales que contienen Tr, Nb, Th, U (pirocloro, eschinita, samarskita, etc.). Los cristales no suelen ser grandes, no pasan de 1 cm de diámetro, aunque, a veces, se encuentran grandes ejemplares. En 1837 es encontrada la muestra más grande 3.5 Kg. Se han estudiado la simetría, los ejes, planos orientados de circón pirocloro según los planos (111) de circón. La regularidad de estas conclusiones de los parámetros según las caras  $[110]$  del circón y  $[11\bar{2}]$  del pirocloro. Es curioso señalar que al romper las drusas se ha observado la ausencia de idiomorfismo recíproco de cualquiera de los minerales unidos: las superficies de separación entre ellos eran irregulares. Ellos eran irregulares. Ello es motivo para admitir la idea del crecimiento simultáneo de ambos minerales.

En varios lugares, el circón abunda bastante en los aluviones de donde se extrae con facilidad mediante el lavado. En algunas comarcas se ha visto que el circón accesorio de los granitos se presenta las más de las veces bajo la forma de pequeños toneles con vértices agudos, es siempre transparente y suele ser incoloro. El circón de los granitoides, que se presentan en filones, posee un aspecto tetragonal prismático, es transparente, pero casi siempre tiene un color rosa o violeta. Los circónes de los filones pegmatíticos tienen un aspecto, por regla general, más o menos isométrico, bipiramidal prismático, no son transparentes y, en la mayoría de los casos, poseen una coloración parda intensa de diversos matices.

En el extranjero existen varias zonas ricas en yacimientos de circón, como por ejemplo, en el Sur de Noruega, donde el mineral se encuentra en cantidades considerables en las sienitas nefelínicas: Hiterro, Kragero, Telemark, etc., así como los aluviones de Ceylán, Brasil, Australia y Madagascar.

Importancia práctica. Las variedades transparentes de hermosa coloración, se emplean en joyería. Por lo común se utiliza para la obtención de  $ZrO_2$ , el cual posee una baja conductibilidad térmica y un bajo índice de dilatación, se usa en la fabricación de crisoles resistentes a los ácidos y al fuego ( el punto de fusión llega a los  $3000^{\circ}C$ ).

Como mezcla se añade al vidrio de cuarzo (has-

ta el 2,5%) al objeto de obtener vasijas de laboratorio resistentes a los ácidos y las altas temperaturas. Se usa en la fabricación de ladrillo y cemento refractarios empleados en el revestimiento de hornos de fundición de acero, así como en la producción de esmaltes blancos y pinturas muy estables.

El circonio en aleaciones metálicas con el magnesio (al 40%) se usa para las explosiones sin humo (para señales luminosas y fotografías). El circonio puro, dada su maleabilidad, sustituye el platino en la fabricación de aparatos para investigaciones científicas. Puede emplearse, asimismo, para la fabricación de bujías de los motores de combustión interna y de termoelementos en pirómetros. Su adición en determinadas porciones, bajo la forma de ferrocirconio u otras aleaciones, al acero, al cobre, al latón, mejora la calidad de las aleaciones, aumenta la dureza y la estabilidad química. En la metalurgia del del acero, el circonio se emplea como el mejor desoxidante. Merced a la capacidad para formar compuesto con el nitrógeno, el circonio depura totalmente el acero de los nocivos nitruros.

El Hafnio extraído del circón se emplea bajo la forma de óxido, el cual se añade a las aleaciones para la fabricación de los filamentos de válvulas electrónicas. Merced a su alto punto de fusión y el elevado poder emisión termoelectrónica, el Hafnio puede emplearse en la fabricación de válvulas de radio, para revestir la superficie de los cátodos de los tubos de rayos X, etc.

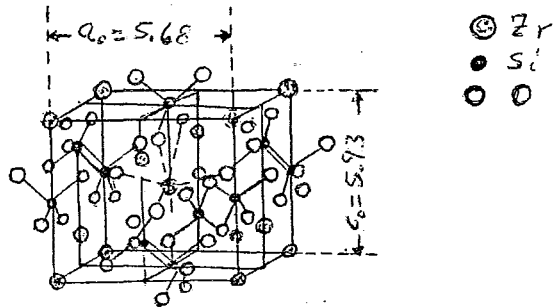


Fig.1 Estructura cristalina del circón.

En el centro están representados ocho --  
enlaces del ion  $Zr^{4+}$  con los iones de --  
oxígeno de los grupos  $SiO_4$

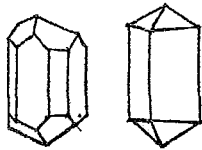


Fig.2 Los cristales de circón más corrientes.

## PROPIEDADES QUIMICAS

En sus propiedades químicas el Hafnio es muy parecido al Zirconio, su homólogo más ligero en el subgrupo IVA del sistema periódico y un poco similar al torio su homólogo más pesado. En varios grados, éste es el resultado de la similitud en los tamaños de los átomos respectivos y de la distribución de los electrones. En general, el tamaño de sus átomos decrece como el número atómico se incrementa en una serie dada en la tabla periódica. En la sexta serie las tierras raras son responsables de la contracción de los lantanidos debido a que los electrones son sumados o añadidos a los orbitales 4f. Como una consecuencia de esto, el tamaño del Zirconio es casi idéntico con el del Hafnio (ver tabla 1).

TABLA 1.

## RADIO ATOMICO (Å)

Período						
Grupo	I	II	III	IV	V	VI
Serie 5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo
	2.16	1.914	1.616	1.454	1.342	1.291
Serie 6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W
	2.35	1.981	1.690	1.442	1.343	1.299

Los electrones de valencia del zirconio son:  $4d^2 5s^2$  y los del Hafnio son:  $5d^2 6s^2$ . Se espera por tanto, que las propiedades de los dos elementos sean completa-

mente similares.

El 1<sup>o</sup> y 2<sup>o</sup> potenciales de ionización del Hafnio son reportados como 5.5 y 14.9 electrón volts (ev) respectivamente. De la función del trabajo termoiónico y de la densidad de superficie atómica, el 1<sup>o</sup> potencial de ionización ha sido calculado ser de 7.1ev, el cual - está con un valor antes reportado de 7.3 ev. Finalmente el Hafnio al dividirse en pirofórico y el metal recién preparado al vacío es tan reactivo que ningún desoxidante para éste es conocido.

El Hafnio en grandes cantidades como el Zirconio, es extremadamente estable a temperatura ambiente - para reacciones con gases comunes, y solamente a temperaturas de unos pocos cientos de °C, empieza a reaccionar apreciablemente con el agua, oxígeno e hidrógeno.

La velocidad para la reducción del Hafnio bajo 1 atm, de presión de oxígeno en el rango de 350 a -- 1200°C (662 a 2192°F), ha sido representada por logaritmos parabólicos, y ecuaciones lineales. Las respectivas energías de activación calculadas a velocidad constante son: 11.4, 36.0 y 26.1 Kcal /mol.

La reacción del nitrógeno con el Hafnio en un rango de temperatura de 876 a 1034°C (1600 a 1893°F) sigue una ley tipo parabólica con una energía de activación de 57 Kcal/mol de nitrógeno. La energía de activación es más alta y la velocidad de reacción es más baja que los valores correspondientes para el Zirconio.

El Hafnio absorbe hidrógeno con mucha avidez

a 700°C (1292°F) dando un compuesto de HfH 1.86. Con un ciclo térmico a 500°C (932°F) en hidrógeno a 1 atm. - de presión y temperatura ambiente, la composición ---- HfH 2.10 es obtenida.

La resistencia del Hafnio a la oxidación del aire a temperaturas elevadas es inerte y un poco más -- que la del Zirconio. De las atmosferas de aire y a temperatura de 750°C (1382°F) su velocidad de corrosión es de 120 mg/dm<sup>2</sup>/hr. La velocidad correspondiente para el Zirconio es de 108 a 737 mg/dm<sup>2</sup>/hr. Después de dos horas y dos atmosferas de presión a 950°C (1742°F), un -- pedazo de una placa de yoduro de Hafnio mostró una penetración de solamente 0.15mm.

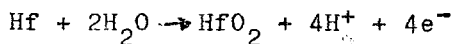
El Hafnio tiene una buena resistencia a elevadas temperaturas y a altas presiones del agua por --- arriba de 399°C (750°F) y a 3500 psi y para el vapor por arriba de 399°C (750). Ha mostrado buena resistencia al flujo de agua a alta temperatura por encima de 316°C -- (611°F) y 30 fps.

En su resistencia a la corrosión en agua a -- alta temperatura el Hafnio no es tan sensible como el - Zirconio a las impurezas tales como nitrógeno. Este --- tiene un alto límite de tolerancia para el nitrógeno en el orden de 1,000 ppm. Grandes cantidades de Hafnio se determinaron pruebas de corrosión mostraron que la resistencia a la corrosión al agua a alta temperatura, - fue muy satisfactoria, el Hafnio no es afectado por la radiación.



Aunque la valencia normal del Hafnio es siempre cuatro, di y trihaluros inestables han sido producidos por reducción parcial del tetrahaluro.

En soluciones acuosas es siempre tetravalente, en soluciones de sus iones no es tan reactivo como el aluminio, pero si más reactivo que el manganeso. La evidencia de ésto es el hecho de que el potencial standard para el Hafnio es de 1.57 volts para la reacción:



Para reacciones análogas, el Zirconio tiene un potencial de 1.43 v, y el Thorio un potencial de 1.80 volts.

El Hafnio es ligeramente más básico que el Zirconio y menos básico que el thorio. En general la química del Hafnio está más íntimamente relacionada con la del Zirconio que con la del thorio, probablemente esto es debido a que radió atómico del Hafnio es más cercano al del Zirconio que al del thorio. Por ejemplo; el Hafnio y Zirconio tienen una afinidad isomórfica más grande que el Hafnio y el thorio.

La tabla (2) indica la solubilidad y corrosión del Hafnio laminado en frío en reactivos inactivos. Estudios similares sobre el Zirconio indican que el Hafnio es ligeramente menos resistente para éstos reactivos que el Zirconio. La velocidad de disolución de barras de cristal de Hafnio (99.2%) en ácido clorhídrico se ha encontrado ser muy alta, de igual manera en ácido con una concentración 1N, y entre los otros ácidos tra-

tados, solamente en agua regia reacciona a una velocidad mayor. Con la adición de pequeñas cantidades iguales de fluoruro de amonio, la reacción resulta rápida en otros ácidos, excepto en el caso del ácido yódico, Los ácidos que muestran pequeña o nula atacabilidad, excepto cuando el fluoruro de amonio es añadido, son: el ácido nítrico, sulfúrico, clorhídrico, bromhídrico, yodihídrico respectivamente, perclórico, fosfórico, acético, cloroacético, dicloroacético, tricloroacético, trifluoroacético, fórmico, y oxálico. El Hafnio es muy resistente a la acción de las bases mostrando no atacabilidad por soluciones calientes de sosa cáustica aún en presencia de peróxido de sodio.

TABLA 2.

Solubilidad y corrosión del hafnio trabajando en ---  
frío, reactivos inactivos a  $35 \pm 1^\circ\text{C}$  ( $95 \pm 1.8^\circ\text{F}$ ).

		Solubilidad (mg/dm/día)	Penetración (plg/año(IPY))
20% cloruro de sodio	Sal	0.80	0.00008
50% hidróxido de sodio	Alcalino	1.59	0.00018
10% ácido clorhídrico		3.17	0.00035
10% ácido sulfúrico	Acidos diluidos	3.17	0.00035
10% ácido nítrico		3.19	0.00035
37% ácido clorhídrico		11.9	0.00130
96.2% ácido sulfúrico	Acidos concen trados	Soluble	
69.7% ácido nítrico		1.59	0.00018
Acido nítrico gaseoso		3.97	0.00044
Acido clorhídrico		4.39	0.00048
ácido sulfúrico 1:1			
Acido clorhídrico: ácido nítrico 1:1	Mezcla de ácidos	1143.0	0.13
Acido sulfúrico: ácido nítrico 1:1		1728.0	0.19

=====

## PROCESO DE OBTENCION

Puesto que el Hafnio y el Zirconio se extraen si multáneamente, y dado que la separación del Hafnio del Zirconio es un paso importante en la producción de reactores a base de Zirc-onio, una información más detallada acerca de los muchos procesos de separación y extracción puede en contrarse en revistas acerca del Zirconio, (ver bibliografía).

Después de que el Zirconio de las arenas de las playas es concentrado mecánica mente por una combinación de los métodos electrostáticos y de gravedad, es tratado por uno de los siguientes métodos o procesos.

- 1) Conversión del Zirconio y Hafnio a carburos o carbonitruros, seguida de una clorinización.
- 2) Fusión con álcalis.
- 3) Fusión con fluosilicatos de potasio.

Los dos primeros procesos son usados en los E.U. para preparar el material de provición para los pasos de separación del Hafnio del Zirconio usando la extracción por solvente o disolvente. El proceso de fusión del fluosilicato ha sido usado en Rusia para producir el aprovisionamiento para la separación del Hafnio del Zirconio por destilación fraccionada de fluoruros dobles ( $K_2MF_6$ ). Un diagrama de flujo para el proceso de carbonitruros se muestra en la figura(1).

*El proceso de fusión con álcalis tiene la ventaja de que no requiere la alta temperatura de horno -----*

eléctrico. Cuando un peso de óxido cáustico en razón de 1.0 a 1.5 y una temperatura del horno de 565°C (1050°F) son usadas arriba de un 90% de óxido puede convertirse en Zirconato y Hafnato, el cual puede recuperarse eliminando el silicato de sodio soluble en agua.

Separación del Hafnio del Zirconio. El principal problema en la producción de Hafnio o reactores a base de Zirconio, es la separación de éstos metales, puesto que la reacción química es conocida y exhibida por uno de los elementos pero no por el otro.

Es evidente que cualquier método usado para tratar los minerales de Zirconio tendrá como resultado la separación de los dos metales. Esto es, cualquier técnica empleada para separarlos, deberá ser necesariamente de tipo fraccional.

Del gran número de métodos empleados para la separación del Hafnio del Zirconio, solamente tres han sido usados en gran escala y son:

- 1) Extracción del solvente de los tiocianatos por hexona.
- 2) Extracción del solvente de los nitratos por tributilfosfato.
- 3) Cristalización fraccionada de los fluoruros dobles.

En el primer proceso, una mezcla del tiocianato de los metales en solución de ácido clorhídrico es extraído con hexona (metil isobutil hexona). El Hafnio es preferentemente extraído por el solvente, y el Zirconio producido conteniendo menos de un 2% de Zirconio es

Figura (1). Proceso de flujo para carbonitrurar

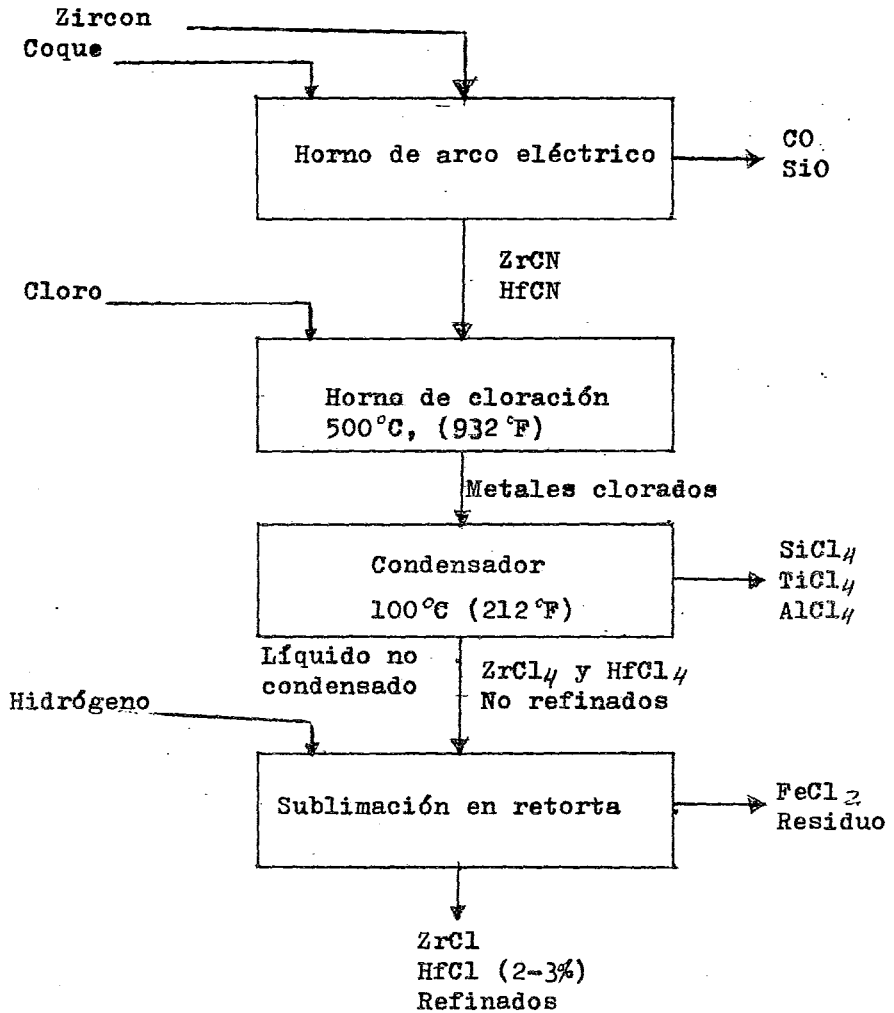
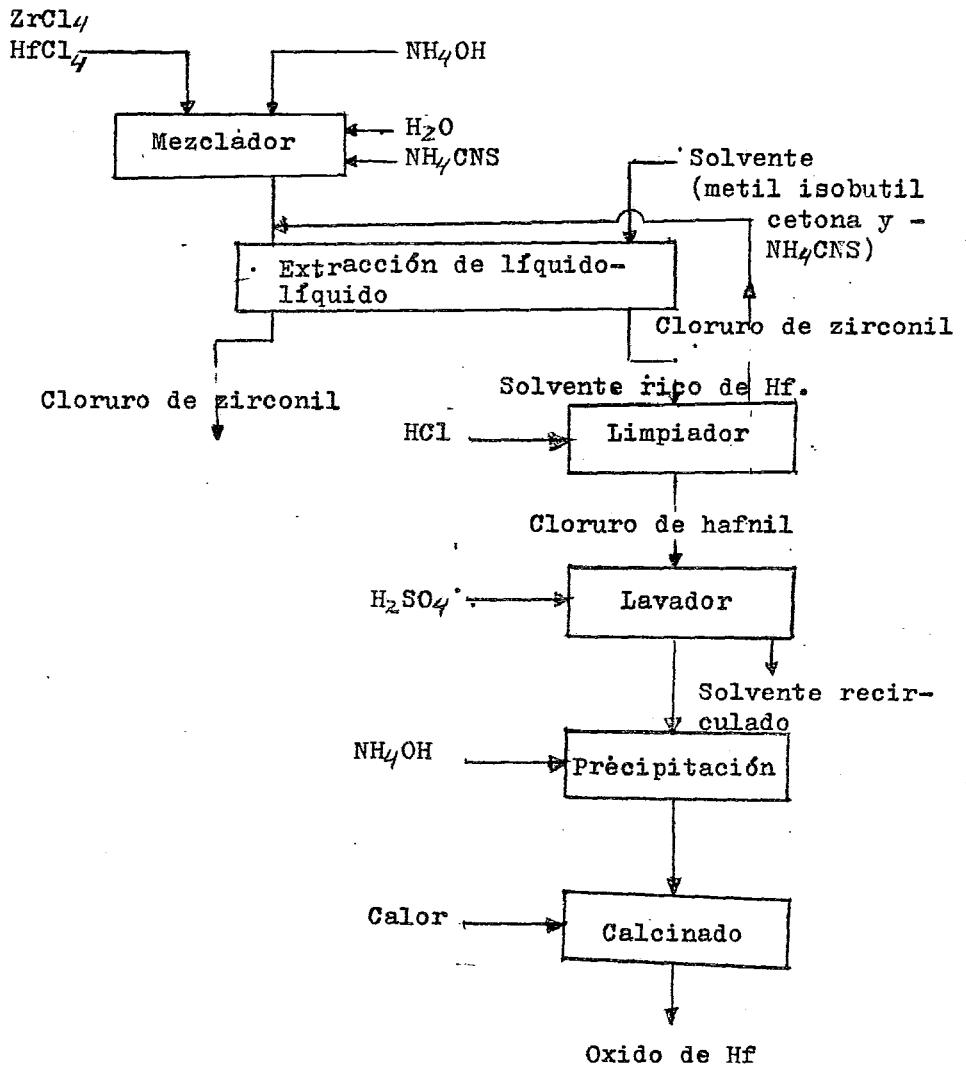


Figura (2). Descripción del flujo para la separación del Hf del Zr por extracción con solvente del tiocianato con hexona



es fácilmente obtenido. El diagrama de flujo de un proceso basado en éste método. (figura 2).

La extracción del solvente de los nitratos de solución de ácido nítrico con fosfato de tri-n-butyl es un proceso de origen más reciente. El fosfato de tri-n-butyl es generalmente diluido con keroseno, éter dibutílico, o un solvente similar para bajar la densidad y viscosidad de la fase orgánica. Dado que el Zirconio más que el Hafnio es preferentemente extraído por medio de la fase orgánica, la producción de Hafnio puro se hace más difícil. Se ha mostrado sin embargo, que éste método puede ser usado para preparar Hafnio de pureza bastante alta.

Aunque la cristalización fraccionada de fluoruros dobles fue el primer método usado en el laboratorio para separar el Hafnio del Zirconio, no ha sido empleado en gran escala. Este proceso ha sido muy usado en la producción de dióxido de Zirconio de alta pureza.



### Producción del Hafnio metálico

El Hafnio metálico es preparado por los mismos métodos usados en la producción de Zirconio por el proceso de Kroll, un proceso de Kroll modificado usa sodio como un agente reductor y el de Bohr o filamento o alambre caliente o incandescente.

### Proceso de Kroll

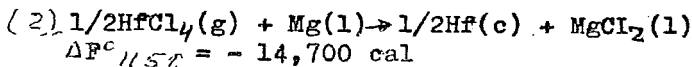
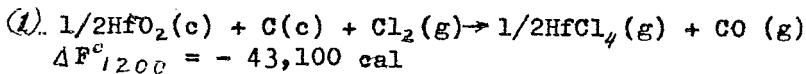
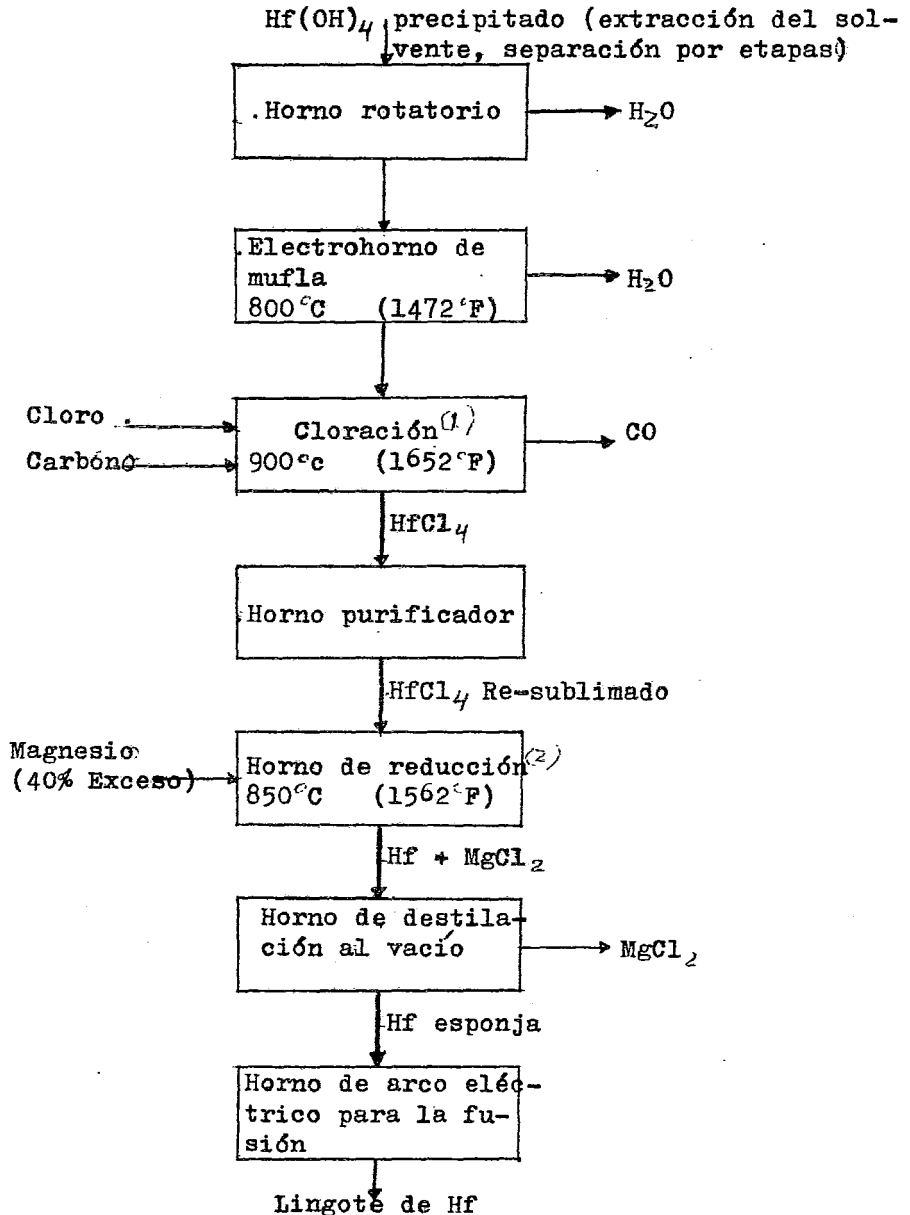
En la producción de Hafnio por el proceso de Kroll la técnica y equipo son esencialmente los mismos que son usados en la fabricación del Zirconio. Las modificaciones en el proceso del Zirconio han tomado la forma de alteraciones o cambios en una característica parcial del equipo, procedimiento, así como en los materiales, ocasionados por la gran sensibilidad del tetracloruro de Hafnio a la humedad atmosférica, la alta estabilidad del cloruro de Hafnio, y un tanto la alta piropocidad del metal esponja recién preparado. Los pasos en el proceso de Kroll para el Hafnio se muestran en la figura (3).

### Proceso del sodio

El uso del sodio para reemplazar el magnesio y para la reducción a grande escala de los tetracloruros de Zirconio y Hafnio es una técnica reciente. La principal ventaja de la reducción sodio parece ser su bajo costo.

Este proceso utilizado en E.U. en donde ha sido descrito como la primera industria de proceso semi

Figura (3). Proceso Kroll para el metal Hafnio



continuo. Cuando el sodio es usado para reducir el tetracloruro de Hafnio, el paso de reducción es seguido de una lixiviación del producto con agua para eliminar la sal y exceso de sodio del metal Hafnio esponja: Glasser y Hampel han patentado un proceso para la obtención del Hafnio a partir de su cloruro usando una amalgama de sodio en lugar de sodio o magnesio metálico. Varias ventajas para el proceso de la amalgama son demandadas, entre las que se tienen (1) gran movilidad para el proceso, (2) temperaturas menos regurosas así como menor presión requerida, y (3) pocas impurezas se introducen durante el proceso de reducción.

Proceso del alambre caliente (filamento caliente).

Este proceso fué desarrollado por Van Arkel y de Boer fue usado para preparar el primer espécimen (muestra) masiva de Hafnio. El producto del proceso es una barra de cristal de Hafnio dúctil, las temperaturas son un poco más altas que para el Zirconio. El metal -- crudose mantiene a una temperatura de 600°C (1112°F), y el filamento a 1600°C (2912°F). El proceso del yoduro puede ser considerado como un método de refinación más que una reducción básica, dado que éste requiere Hafnio metálico de alta pureza como materia prima.

Dado que el proceso de Kroll o proceso de reducción con sodio de Hafnio esponja, cuando es fundido en ligotes, produce dureza, fragilidad del material, la

esponja es generalmente más refinada en la barra de --- cristal por el proceso de ioduro antes de la fusión y - fabricación.

Debido al alto costo y escasez del metal, técnicas especiales de fusión y fabricación son usados para proporcionar altos rendimientos del material terminado para ser usado en el control de elementos en reactores.

La barra de cristal de Hafnio puede ser fundida en lingotes dúctiles manuales, usando técnicas similares a las usadas para el Zirconio y titanio. La técnica más comúnmente usada involucra la fusión con arco en una atmósfera inerte en un crisol de cobre enfriado con agua. Los más altos rendimientos del material terminado de acuerdo con las especificaciones de los reactores han sido obtenidos por una técnica de fusión con arco - doble. Lingotes forjados en planchas laminadas son obtenidas por fusión con arco consumible como una segunda fusión. La alimentación para esta fusión es el lingote consolidado de barras cortadas de cristal en una fusión es el lingote consolidado de barras cortadas de cristal en una fusión inconsumible (atmósfera inerte), usando - un electrodo de cobre con punta de tungsteno y enfriado con agua. Un método más simple para la producción de lingotes involucra unir con soldadura autógena las barras de cristal dentro de un electrodo consumible, el cual - es unido a un electrodo de cobre. Crisoles de grafito y de zirconatos de tierras alcalinas son usados para fun-

dir el Hafnio al vacío y para prevenir la contaminación y evitar la fragilidad del Hafnio así refinado.

Los métodos de fabricación del Hafnio son --- esencialmente los mismos que son empleados para la fusión con arco del Zirconio y titanio. Antes del proceso de forjado y laminado, un metal altamente reactivo como el Hafnio, producido por fusión con arco de electrodo consumible, requiere el acondicionamiento de la superficie. Este es bien terminado más económicamente y sin -- efectos serios en la calidad general del lingote por la técnica no destructiva, empleando un arco eléctrico en una atmósfera inerte para fundir la superficie del metal sobre las paredes del mismo.

Dado que el Hafnio no se deforma tan fácilmente como el Zirconio a altas temperaturas, se requieren para la laminación y forjado del Hafnio. Aunque el Hafnio puede ser más fácilmente manipulado en el aire durante el calentamiento que el Zirconio, debido a que su óxido parece ser más protector, el calentar el Hafnio -- durante el procesamiento es preferible llevarlo a cabo en un horno con atmósfera inerte. Los lingotes de ioduro de Hafnio fundidos con arco, pueden forjarse fácilmente a  $927^{\circ}\text{C}$  ( $1700^{\circ}\text{F}$ ), y una temperatura máxima de forjado de  $1093^{\circ}\text{C}$  ( $2000^{\circ}\text{F}$ ) es usada. Grandes precauciones deben tomarse en cuenta para asegurarse de no romper la estructura de colada antes de las reducciones en exceso de 10 a 15% son efectuadas en la operación de forja. La plancha forjada es laminada en caliente en un tango de temperatura de  $900 - 927^{\circ}\text{C}$  ( $1652 - 1700^{\circ}\text{F}$ ), con una ---

temperatura final no más baja de 750°C (1382°F), si la recristalización es deseada.

El laminado del Hafnio en frío no debería exceder en una reducción total del 30% sin recocido así mismo, si se quieren evitar fracturas serias.

Mayores reducciones son posibles, usando una serie de pasos de pequeñas reducciones con operaciones cortas o de recocidos intermedios a una temperatura de 800°C, (1472°F). Una reducción total arriba de 50% ha sido efectuado, pero pueden resultar fracturas en el material con motivo de altas reducciones. En el proceso de laminación de Hafnio de altas calidad para aplicaciones en reactores, las placas laminadas en caliente son primero pulidas con chorro de arena, luego decapadas, y posteriormente laminadas en frío con un mínimo de reducción de 5% entre los recocidos al vacío a el tamaño final.

Al adicionar laminaciones en frío o placas de Hafnio, éste puede ser estampado, forjado, convertido en alambres o varillas, extruído también en alambres o varillas o en otras formas simples. En el estirado en frío se requieren lubricantes adecuados, así como para la extrucción del mismo ioduro de Hafnio. El estampado no requiere lubricación.

El estiramiento en frío del alambre debería llevarse a cabo tomando estiramientos individuales de 10% a 20% con recocidos cortos a 760°C después de cada

de cada 35% de reducción total.

Durante el proceso de la soldadura Hafnio resulta ser quebradizo (presenta fragilidad), debido a la formación de óxidos, nitruros y carburos. El doblado de Hafnio con Hafnio y Hafnio a titanio, Zirconio, y aleaciones de Zirconio (zircaloy 2) ha sido llevado a cabo por medio de un proceso de arco de tungsteno protegido con gas inerte, sin embargo éste proceso no es enteramente satisfactorio.

Un prolongado contacto con el electrodo tendrá como resultado la contaminación del tungsteno. Es necesario usar cámaras especiales de soldar con atmósfera inerte de Helio o argón, dado que el equipo estándar de arco no produce soldadas dúctiles. El soldadura a presiones mas bajas requiere alrededor de un 60% más de corriente, así la cámara de soldadura es llevada a presión atmosférica con gas inerte.

La maquinabilidad del ioduro del Hafnio es en general similar a la del ioduro del Zirconio, y herramientas de alta velocidad son requeridas y satisfactorias dichos trabajos.

El recocido de alivio de esfuerzos producido por trabajo en frío es generalmente llevado a cabo a una temperatura entre 700 - 800°C (1292 - 1492°F), el rango en el cual la cristalización ocurre. Aunque la más grande lámina puede ser recocida en aire sin contaminación excesiva, las láminas de Hafnio con un espesor de menos de 0.05 plg. deberían ser aleadas en vacío o en atmósfera de gas inerte.

## APLICACIONES

El Hafnio ha tenido pocos usos comerciales, debido a su escasez y alto costo, las cuáles son debidas a la difícil separación de éste del Zirconio. En los últimos años sin embargo, éste metal resulta un poco más disponible como un subproducto en reactores de Zirconio, y de importante desarrollo en la utilidad potencial como un material de control en reactores nucleares enfriados con agua. En adiciones para tener una sección eficaz o efectiva de absorción adecuada para neutrones térmicos, el Hafnio tiene excelentes propiedades mecánicas y es extremadamente resistente a la corrosión. Es posible usar barras de cristal de Hafnio para controles homogéneos de varillas o alambres. Uno de los más importantes criterios para la selección de control de materiales, es la resistencia al deterioro por radiación. Subsecuentemente fue usado como un material base en el submarino Nautilus. El control de las varillas o alambres de éste material ha sido también usado en reactores experimentales de agua caliente (calentados con agua).

Recientemente el óxido de Hafnio ha empezado a usarse en alambres de tungsteno para bulbos eléctricos y en la adición del 0.1 a 3% de óxido de Hafnio al tungsteno, molibdeno y tántalo.

Las aleaciones de Hafnio y tungsteno o molibdeno son usados en la manufactura de electrodos para la descarga de gas de tubos a alta presión. Las aleaciones



de Hafnio y tatanio, sin la combinación de oxígeno, nitrógeno, carbono y silicio se usa en extractores al vacío y tubos de televisión, desde 1951 el Hafnio, se ha empleado para aumentar el punto de fusión de las aleaciones son manganeso, aceros, cobalto, níquel cobre y plata, para hacer cátodos en los tubos de rayos-X y filamentos para bulbos eléctricos. Una aleación que contenga 0.5 partes de Hafnio, 80 de níquel y 20 partes de cromo se emplea como filamento eléctrico.

El niobio, tántalo, molibdeno o aleaciones de tungsteno, pequeñas adiciones de Hafnio o Hafnio más -- carbono, hacen que se forme una segunda fase dispersa -- que resultan aleaciones de gran resistencia a temperaturas elevadas. El Zirconio con un punto de fusión muy abajo de 1850°C, no es tan efectivo en éstas aplicaciones. Una aleación Hafnio-tántalo ha ganado mucha aceptación en las aplicaciones en línea de las pequeñas boquillas para los cohetes, debido a su excelente resistencia a la oxidación.

En los años recientes, la gran aplicación del Hafnio en la ingeniería nuclear ha tenido gran importancia especialmente en los Estados Unidos, porque el Hafnio es un fácil absorbedor de neutrones térmicos y ---- posee un alto punto de fusión y tiene buena resistencia a la corrosión.

El Hafnio se usa como un material absorbedor en barra de control para reactores nucleares, como metal puro (sin mezcla de Zirconio), también como alea--

ciones con otros metales como óxido de Hafnio, o boruro de Hafnio.

## PROPIEDADES FISICAS Y MECANICAS

El Hafnio metálico tiene un lustre brillante, este es más duro y menos fácil de trabajar que el Zirconio. Cristaliza en el sistema hexagonal compacto y es muy similar al Zirconio en muchas propiedades.

Las diferencias en los valores reportados de muchas de las propiedades del Hafnio parecen ser debidas a la marcada dependencia de éstas propiedades con el contenido de impurezas. De igual manera para el rango es relativamente estrecho de remanentes presentes en Hafnio recién preparado, ésta dependencia es evidente. Dado que la pureza del Hafnio usada en las mediciones es en algún grado determinada por el tipo de material, por ejemplo, su método de preparación, su historia metalúrgica, etc., ésta información está incluida con la medida de los valores cuando éstos se conocen.

Las propiedades físicas y mecánicas del Hafnio se presentan en una serie de tablas que se dan a continuación.

## Propiedades físicas del Hafnio

Densidad	12,29 g/cc	Una barra electrolitica de Hafnio que contiene menos de 100 ppm de Zirconio, fundido al arco eléctrico.
	13,09 g/cc (20 C (68 F))	Una barra electrolitica de Hafnio, fundido al arco eléctrico, estampado en frío y templado al vacío a 1040°C, (1904°F), en el estampado (11% de reducción), durante el temple al vacío, con 0.72% de Zr presente.
	13.30 g/cc	Barra electrolitica de Hafnio; contenido de Zirconio no especificado.
	13,36 g/cc	Calculado
	13,20 g/cc	Calculado

TABLA 2.

## Propiedades térmicas

Punto de fusión	2222±30°C (4032±54°F)	Barra de Hafnio (con 80 ppm Zr), Barra de Hafnio fundido al arco eléctrico (100 ppm Zr).
	1975±25°C (3587±45°F)	Conforme es depositado el iodo de la barra de Hafnio (con menos de 1.0% de Zr)
Punto de ebullición	5400°C (9572°F).	

TABLA 3

## Propiedades mecánicas bajo tensión

Barra de cristal de Hafnio fundido por el método del arco eléctrico, enrollado a 926°C, trabajado en frío con una reducción de 5%, para un templeado de una hora a 800°C, al vacío.

Muestra	Temperatura °C	Resistencia a la tracción Kg/mm <sup>2</sup>	Límite elástico Kg/mm <sup>2</sup>
WPAD	24	45.42	23.87
Company Westinghouse	343	28.8	18.3
Footc	24	31.1	30.9
Company Footc Mineral	343	32.4	22.36

continuación de la tabla anterior

Muestra	Límite elástico Kg/mm <sup>2</sup>	Elongación relativa %	Comprensión re lativa %
WPAD	29.2	43	30
Company Westinghouse	20.47	58	36
Footc	35.2	39	28
Company Footc Mineral	24.6	55	35

TABLA 4

## Comprensibilidad

A la presión de  $12,000 \text{ Kg/cm}^2$ , Hafnio cristalino muy puro.

Temperatura, °C	Comprensibilidad, $\times 10^6$ , $\text{cm}^2/\text{Kg}$
30	0.901
75	0.881

Módulo de elasticidad a  $22^\circ\text{C}$ , es  $9840 \text{ Kg/mm}^2$

TABLA

Variación de la dureza con un tipo de muestra y el método - que lo produce.

Método	Dureza Brinell de una barra de hafnio (carga 3000 Kg)	Dureza Roskweel B.
Fusión con arco eléctrico (electrodo inerte)	$\text{Kg/mm}^2$ 184	98
Fusión con arco eléctrico (descarga con electrodo)	171	88

TABLA 5.

Conductibilidad térmica de una barra electrolítica de Hafnio que contiene 2% de Zirconio.

Temperatura

$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{F}$	Watts/cm	g cal/seg cm C	Btu/seg plg F
50	122	0.223	0.0533	2.98 10
100	212	0.220	0.0526	2.95 10
200	392	0.215	0.0514	2.88 10
300	472	0.210	0.0502	2.81 10
400	752	0.207	0.0495	2.77 10
500	932	0.205	0.0490	2.74 10

TABLA 6.

## Capacidad calorífica del Hafnio

Temperatura o rango de temperatura			Wolcott (ioduro de Hafnio que contiene menos del 0.1% de impurezas)	Firedberg (barra electrolítica de hafnio que contiene alrededor de 2% de Zr).
$^{\circ}\text{K}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{F}$		
1.25	-271.91	-457.44	0.000813	-----
1.5	-271.66	-456.99	0.00100	-----
2.0	-271.16	-456.09	0.00147	-----
3.0	-270.16	-454.29	0.00255	-----
4.0	-269.16	-452.49	0.00400	-----
5.0	-268.16	-450.69	0.00600	-----
6.0	-267.16	-448.89	0.0102	-----
8.0	-265.16	-445.29	0.0223	-----
10.0	-263.09	-473.69	0.0480	0.0423
12.0	-261.16	-438.09	0.0770	-----
14.0	-259.16	-434.49	0.130	-----
16.0	-257.16	-430.89	0.207	-----

TABLA 6'

## Capacidad calorífica del Hafnio

Temperatura o rango de -- temperatura			Wolcott (ioduro de Hafnio que contiene me-- nos del 0.1% de -- impurezas)	Friedberg (barra de Hafnio que contiene al-- rededor de 2% de Zr)
18.0	-255.16	-427.29	0.308	-----
20.0	-253.16	-423.69	0.434.	-----
20.15	-253.01	-423.42	0.441	-----
50.0	-223.16	-369.69	-----	-----
75.0	-198.16	-324.69	-----	-----
100.0	-173.69	-279.69	-----	<u>5.186</u>
150.0	-123.16	-189.69	-----	-----
200.0	- 73.16	- 99.69	-----	5.906
250.0	- 23.16	- 9.69	-----	-----
298.16	- 25.00	77.00	-----	-----
298.16	25-100	77.		
373.16		212	-----	-----
298	25	77		
2500	2227	4041	-----	-----



TABLA 6'

## Capacidad calorífica del Hafnio,

Temperatura o rango de temperatura	---	Cristescu y Simon	Adenstedt y Simon	---	"REACTOR" "HANDBOOK"
		(polvo de Hafnio no. analizado.	deposita el hafnio de la barra de cristal que tiene menos del 1% de zincornio		
50.0	-223.16	-369.69	3.90		
75.0	-198.16	-324.69	11.3		
100.0	-173.16	-279.69	5.40		
150.0	-123.16	-189.69	5.80		
200.0	- 73.16	- 99.69	6.00		
250.0	- 23.16	- 9.69	6.12		
298.16	25.00	77.00	6.24		
298.16	25-100	77.	-----		
373.16		212	-----	6.2	
298	25	77			
2500	2227	4041	-----	---	6.00 ± 0.524 10 T en °K.

TABLA 7

## Conductibilidad y Resistibilidad Eléctrica

Resistibilidad $\times 10^6$ , ohm.cm	Conductibilidad $\times 10^4$ , ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	Temperatura °C	Año
35.7	-----	30	1941
32.6	-----	18-20	1941
30.0	-----	0	1941
29.6 <sup>+2%</sup>	-----	0	1941
-----	3.38	0	1941
-----	2.80	30	1937
30	-----	--	1939
30	-----	20	1930
35.5	-----	20	1961
35.1	-----	25	1961

TABLA 8

## Resistibilidad en función de la temperatura

Temperatura, °C	Resistibilidad, $\times 10^6$ , ohm.cm
00	32.7
100	47.7
300	75.0
600	106.3

TABLA 9

## Resistibilidad a altas temperaturas

Temperatura °C.	Resistibilidad, $\times 10^6$ ohm.cm
1327	177
1502	175
1627	164
1627	162

TABLA 10

Resistibilidad relativa del hafnio puro a bajas temperaturas

Temperatura, °K	Razón de Resistibilidad dada la temperatura -- a 0°K.
90.01	0.3045
78.19	0.2626
61.27	0.2039
20.32	0.1000
18.00	0.0982
14.17	0.0963
4.21	0.0947
3.63	0.0945
1.35	0.0947
0.7	Super-conductor

TABLA 11

Coeficiente de temperatura para la resistibilidad

Pureza	Temperatura, °C.	Temperatura pro- medio del coefi- ciente, $\times 10^4$	Año
---	30	39.8	1941
100% puro.	0	44.0	1941
---	0 - 100	44.0	1930
---	---	44.0	1939
---	---	44.0	1932
---	---	38.0	1961

TABLA 12

## Propiedades cristalográficas

Modificaciones	El Hafnio tiene dos formas alotrópicas --			
alotrópicas	forma $\alpha$ (alfa), la forma $\beta$ (beta), es cubi-			
	ca centrada en el cuerpo.			
Estructura ---	$\alpha$ (alfa)		$\beta$ (beta)	
cristalina	Hexafonal compacta		Cúbica centrado	
			en el cuerpo.	
Constantes ---	a	3.1883 Å	3.187	3.197 3.50 Å (valor
de la celda.	C	5.0422 Å	5.041	5.057 estimado a tempe
				ratura ambiente)
Radio axial --	c/a	1.5814	1.582	1.582
Diámetro atómi	Para coordinar el número 8 - 3.078 Å para			
co	el Hafnio $\alpha$ (alfa).			

## Orientación predominante del Hafnio

Quando una barra de Hafnio electrolitica es fundido al arco eléctrico que contiene 3% de Zr, y da una reducción de espesor de 85% por el laminado en frío, el material muestra un (0001)  $[1010]$ , la estructura se gira 25 grados hacia la dirección del cilindro. Esta orientación es similar a la estructura del laminado en frío del titanio, Zirconio y berilio. La estructura por compresión del 99.9% para el Hafnio, después el 78% fundido por compresión que es similar a la estructura del laminado.

---

## COMPUESTOS DE HAFNIO

Aparte de los intermediarios hasta ahora en el proceso de producción del metal Hafnio, los compuestos de Hafnio, han sido de escaso interés comercial. El óxido de Hafnio, el carburo de Hafnio y el nitruro de Hafnio son -- bastante refractarios y ambos se les ha estudiado como los compuestos más refractarios de los elementos del grupo IVA

Boruro de Hafnio. El diboruro de Hafnio,  $\text{HfB}_2$ , es un sólido cristalino grisáceo, usualmente se prepara haciendo reaccionar el óxido de Hafnio con carbono y también con óxido de boro o carburo de boro, pero también se puede preparar calentando la mezcla de tetracloruro de Hafnio, tricloruro de boro e hidrógeno cerca de los  $2000^\circ\text{C}$ , o por síntesis directa de polvos elementales. El diboruro de Hafnio es atacado por el ácido fluorhídrico aunque es resistente aproximadamente a los demás reactivos a temperatura controlada. Algunas propiedades se dan en las tablas siguientes. Las soluciones de ácidos hirviendo en 1:1 ácido clorhídrico, 1:1 ácido nítrico ó 1:4 ácido sulfúrico disolverán más de la mitad a una muestra pulverizada en una hora

Carburo de Hafnio. El carburo,  $\text{HfC}$ , es un sólido de color gris oscuro, frágil con un tipo de estructura de Na-Cl. Este carburo se puede preparar calentando una mezcla de los elementos a haciendo reaccionar el tetracloruro de Hafnio con metano a  $2100^\circ\text{C}$ , aunque comenmente se prepara reaccionando óxido de Hafnio con hollín de resina en crisoles de grafito e hidrógeno a  $1990 - 2300^\circ\text{C}$ , o bajo vacío a  $1600 - 2100^\circ\text{C}$ , el carburo no es un compuesto estequi-

métrica exacto, pero una solución intersticial de carbono en situaciones preferidas en la rejilla del carburo de Hafnio una deficiencia de carbono. El sistema de la fase de carbono Hafnio muestra que el carburo de Hafnio homogéneo - sube el rango de 39-50%. Algunas propiedades físicas del carburo de Hafnio se muestra en las siguientes tablas.

El carburo de Hafnio es inerte a muchos reactivos a temperatura controlada, pero es disuelto en soluciones de ácido fluorhídrico que contiene un agente oxidante. Además el carburo de Hafnio es solamente atacado muy ligeramente por el ácido clorhídrico concentrado caliente, por el ácido sulfúrico o nítrico concentrao y en caliente un 30% de peróxido de hidrógeno. A una temperatura elevada -- 250°C, el carburo de Hafnio reacciona con los halógenos -- para formar el respectivo tetrahaluro de Hafnio o con el -- oxígeno para formar dióxido de Hafnio por encima de los -- 500°C.

Nitruro de Hafnio. El nitruro,  $HfN$ , es un sólido brillante, de color amarillo oro, con una estructura cúbica del tipo Na-Cl, es preparado por calentamiento del metal Hafnio a una temperatura de 1000 - 1500°C, y en una atmósfera de nitrógeno de amoníaco. Las elevadas temperaturas producen un producto con un grado de nitrógeno en el metal y aprovechando un solo, pero la reacción es lenta debido a la baja difusión del nitrógeno a través de la capa protectora del nitruro.

Oxido de Hafnio. Se conce la existencia de dos óxidos de Hafnio,  $HfO$  y  $HfO_2$ , pero solamente el dióxido es

estable en condiciones normales. El monóxido de Hafnio se presenta a temperaturas mayores de los 2000°C. Especialmente cuando la presión parcial de oxígeno es baja. Se ha pensado que el oxígeno se ha desarrollado en la forma de fusión por emisión electrónica. El  $\text{HfO}(g)$  es la especie que se ha observado en espectrómetro de masa cuando el dióxido de Hafnio vaporiza. Un estudio del sistema oxígeno-Hafnio ha revelado que el dióxido tiene un rango de homogeneidad limitada de 66 a 66.7% de oxígeno atómico.

El dióxido de Hafnio se forma ignición del metal Hafnio, del carburo, del tetracloruro, sulfuro, boruro, nitruro y óxido hidratado. Comercialmente el óxido de Hafnio del proceso de separación del Zirconio y del Hafnio contenido de 95 - 97% de dióxido de Hafnio, la forma más pura, arriba del 99.9% son obtenidas.

El dióxido de Hafnio puro es de color blanco --- con una estructura monolítica que se transforma en estructuratetragonal en un rango de temperatura de 1475 a 1600°C, cuando se ha oxidado totalmente; las temperaturas de transformación han sido observadas de 1650 a 1900°C, sin embargo, para el dióxido de Hafnio experimentalmente una contracción cerca del 7% ensima de la transformación a la fase tetragonal. El óxido de Hafnio se puede convertir térmicamente a la forma cúbica de cara centrada estable, adicionado de 8 a 20% mol de óxido de calcio, 6-10% en peso -- que forma soluciones sólidas con el óxido de Hafnio arriba de los 1500°C. El dióxido de Hafnio a temperatura controlada es disuelto lentamente por el ácido fluorhídrico. El dióxido de Hafnio a temperaturas elevadas, reacciones con -

el ácido sulfúrico concentrado o bisulfato formando va---  
rios sulfatos de Hafnio; con el tetracloruro de carbono o  
con el cloro en presencia de carbono forma tetracloruro -  
de Hafnio; con los fluosilicatos alcalinos forma fluorhaf  
nato alcalino con los álcalis forma Hafnatos alcalinos; -  
y con carbono cerca de los  $1500^{\circ}\text{C}$ , formará carburo de Haf-  
nio.



TABLA 13

Propiedades Magnéticas y Eléctricas			
Compuesto	Resistibilidad en micras/cm.	Temperatura del coeficiente de resistibilidad $\times 10^3$ .	Temperatura de transición para la superconductividad, °C.
HfC	45.0	1.42	----
HfN	----	----	----
HfB <sub>2</sub>	8.8	3.6	1.26
HfSi <sub>2</sub>	----	----	----

constitución de la tabla anterior.

Propiedades Magnéticas y Eléctricas		
Compuesto	El trabajo en función de la emisión térmica	Susceptibilidad magnética molecular $\times 10^{-6}$
HfC	2.03	----
HfN	----	----
HfB <sub>2</sub>	----	----
HfSi <sub>2</sub>	----	----

TABLA 14

Propiedades mecánicas.				
Compuesto	Microdureza Kg/mm <sup>2</sup>	Módulo de elasticidad $E \times 10^3$ Kg/mm <sup>2</sup>	Fuerza compresiva Kg/mm <sup>2</sup>	Resistencia al doblar Kg/mm <sup>2</sup>
HfC	2900	35.9	----	----
HfN	----	----	----	----
HfB <sub>2</sub>	2900	----	----	----
HfSi <sub>2</sub>	930	----	----	----

TABLA 15

## Propiedades químicas cristalinas y estequiometría

## Propiedades estequiométricas

Compuesto	Peso Mole- cular	Contenido Metá- lico en % por - peso	Región Homó- genea en -- % (átom)	Estructura de la ---- celda.
HfC	191.61	6.3	36-50	cúbica
HfN	192.60	7.28	significa- tivo	cúbica
HfB <sub>2</sub>	200.2	10.8	-----	hexagonal
HfSi <sub>2</sub>	234.80	24.9	limitada	romboédri- ca.

continuación de la tabla anterior

Compuesto	Propiedades químicas cristalinas Periodicidad de rejillas.				Gravedad especí- fica.
	a	b	c	c/a	
HfC	4.641	-----	-----	-----	12.6
HfN	4.51	-----	-----	-----	13.84
HfB <sub>2</sub>	3.141	-----	3.470	1.10	10.5
HfSi <sub>2</sub>	3.69	14.46	3.64	-----	7.2

TABLA 16

## Propiedades Térmicas

Compuesto	Capacidad Calo- rífica °C x 10 <sup>3</sup> cal/gm.grado	Punto de fusión, °C	Coefficiente lineal de - expansión - (0-1200°C), x 10 <sup>6</sup> , grad. <sup>-1</sup>	Conductivi- dad térmica (20°C), .10 cal/cm.seg. grado.
HfC	43	3890	6.06	15
HfN	65	3300	-----	---
HfBr	60	3250	5.8	---
HfSi <sub>2</sub>	60	1750	-----	---

TABLA 17

Propiedades físicas de compuestos de hafnio con alto punto de fusión.

Compuesto	Estructura de la celda	Constante de la celda, Å	Punto de fusión, °C.
HfB	-cúbica hexagonal	=4.62 =3.14; =3.47 =3.465	----- 3250±100 635
HfB <sub>2</sub>	tetragonal	=4.52	2982
HfC	-----	=6.48; =5.21	-----
HfN	rómbica	=6.88; =3.753	-----
Hf <sub>2</sub> Si	-----	=5.19	-----
HfSi	rómbica	=3.677; =14.55	1750
HfSi <sub>2</sub>	-----	-----	-----

=====

TABLA 18

Valor de la dureza típica del yoduro de hafnio,  
para la prueba a diferentes condiciones.

Estampado en frío y templado a 1000°C (1832°F); estampado en frío 20%	Rockwell A 43 Vickers 152
Fundido al arco y templado 20 hr a 900°C (1652°F)	Vickers 180 Rockwell B 78
Fundido al arco (100 ppm de Zr)	Rockwell A 60
Fusión por arco del lingote con- sumible	Bhn/3,000-Kg 171 (AVG) Mhn/300-Kg carga con esfera de 10-mm de diámetro 147-165
Banda laminada en caliente de arco de fusión del lingote consumible; y la banda templada a 927°C (1700°F) por 1/2 hr y enfriado al aire	Rockwell B 83 (AVG)
Las bandas templadas al arco de fu- sión del lingote consumible	Rockwell A 47-51 Bhn/300-Kg, con esfera de 10-mm de diámetro 139-150

=====

TABLA 19

Dureza del Yoduro de Hafnio		
Prueba	Carga, Kg	Dureza
Vickers	5	179
Vickers	0.6	206
Vickers	1.2	152
Rockwell A	60.0	43
Rockwell B	100.0	78

Microdureza del Yoduro de Hafnio con un peso de 60 g a 206 Kg/mm<sup>2</sup>.

TABLA 20

La dureza depende de la temperatura de temple  
 La muestra del metal contiene: 0.024% O<sub>2</sub>, 0.005% C, 0.00% H<sub>2</sub>,  
 0.003% N<sub>2</sub> y 0.00% W. Período del templado 30-60 minutos.

<u>Temple de temple, C</u>	<u>Dureza Rockwell B</u>
675	100-101
734	98-100
787	96
842	72

TABLA 21

Propiedades mecánicas en función de la temperatura

La muestra templada 20 horas a 900°C

Temperatura °C	Resistencia a la tracción Kg/mm <sup>2</sup>	Límite elástico Kg/mm <sup>2</sup>	Elongación relativa %	Compresión relativa %
24	41.5	15.7	35	38
149	32.3	12.25	43	48
260	26.4	8.45	51	50
371	20.8	7.05	56	62
482	18.2	6.65	63	78
593	14.4	6.80	56	65

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE ZIRCONIO EN  
PRESENCIA DEL HAFNIO

Un método espectrofotométrico diferencial con una suficiente exactitud ha sido desarrollado para permitir la determinación del Zirconio en presencia del Hafnio, Por la aplicación del método diferencial del alizarina roja de Manning y White para fijar una cantidad de óxido de Hafnio y óxido de Zirconio, y ésto es posible para documentar este propósito. Los son comparables es exactitud y precisión que los obtenidos por los métodos gravimétricos.

No existe una reacción química que permita una distinción clara entre el Zirconio y el Hafnio. Con sus configuraciones similares acoplados con un radio iónico idéntico, ésto establece que cualquier separación cualitativa simple se puede archivar. Aunque es esencial que el Zirconio puro (o Hafnio puro) han sido preparados por el intercambio de iones, cromatografía y extracción por solvente, una significativa fracción media en cada caso nulifica la separación para los propósitos del análisis cualitativo.

Una aproximación espectrofotométrica para la determinación del Zirconio en presencia del Hafnio, se describe aquí. El método se basa en las siguientes consideraciones. Ambos el Zirconio y el Hafnio, reacciona de una manera idéntica alizarin sulfonato de sodio, la intensidad del color del quelato colorido que forma entre la alizarina y mezcla del Hafnio y el Zirconio dependen del radio de esos elementos cuya suma es constante. La espectrofotometría diferencial, prevee una ganancia suficiente en la sensibilidad y la exactitud para permitir el análisis colorimétrico.

Reilley y Crawford han presentado un análisis excelente de los principios de precisión colorimétrica. En el método espectrofotométrico referido en el caso I, absorbancia de la solución es medida contra un solvente blanco con éste método la absorbancia de dos series de soluciones, -- una que contiene pesos incrementados de quelatos alizarin de Hafnio y la otra que contiene pesos incrementados de quelatos de alizarin de Zirconio pueden ser graficados contra la concentración (peso  $RO_2$ /volumen) dos líneas rectas divergentes son obtenidas como se muestra en la figura (1). Así como las absorbancias molares del Hafnio y el Zirconio son idénticamente esenciales, la ecuación muestra la relación entre las dos curvas.

$$A_{ZrO_2} = a \times C \times (1/ZrO_2)$$

$$A_{HfO_2} = a \times C \times (1/HfO_2)$$

donde  $a$  = absorvancia molar

$C$  = concentración en peso

dividiendo obtenemos:

$$\frac{A_{ZrO_2}}{A_{HfO_2}} = \frac{HfO_2}{ZrO_2} = \frac{210.5}{123.2} = 1.709$$

La absorbancia de cualquier mezcla de Zirconio y Hafnio, teniendo una concentración  $C$ , se halla entre el conjunto de valores limitantes. El pequeño rango, acoulados con los errores comunes de la espectrofotometria convencional no se puede dar una estimación cruda de la razón Zirconio-Hafnio.

Mientras que un alto nivel de concentración ( $C_2$ ) las curvas de calibración idealizada en el caso I, son suficientemente separados de los valores de absorbancia, está más lejos de los límites instrumentales prácticos.

El uso de un alto nivel de concentración del quelato de Hafnio, alizarín corresponde a  $C_2$  en la celda nula establece un uso perfecto, caso II para la curva de calibración del Hafnio la absorbancia de la solución de concentración del Zirconio ( $C_2$ ) puede ser estimada como sigue se supone que la solución de concentración del  $C_2$  del Zirconio, de igual volumen. Cuando las soluciones son fuertes en serie la fracción de luz transmitida debe ser exactamente la misma, que la solución original de Zirconio solución patrón I, contiene suficiente Zirconio, para una absorbancia igual que la solución de concentración de Hafnio nula  $C_2$ , entonces.

$$(C_{Zr})_1 = C_2 \frac{(ZrO_2)}{(HfO_2)}$$

la segunda solución contiene el balance del Zirconio, ésta concentración es

$$(C_{Zr})_2 = C_2 - C_2 \frac{(ZrO_2)}{(HfO_2)} = C_2 \times 0.415$$

Cuando la absorbancia de la solución de concentración de Zirconio puro, es medida contra la del Hafnio puro de concentración  $C_2$ , la absorbancia debe ser la misma de solución  $0.415C_2$  del Zirconio puro medido contra el solvente.

La figura (2) demuestra que la muestra varía en composición entre el óxido de Hafnio puro y óxido de Zirconio, deben tener absorbancia con el rango operacional del -



instrumento usual. Por selección de una concentración altamente amortiguada para para solución nula tal  $C_3$ , el rango operacional del instrumento cubriendo un pequeño espacio - de un porcentaje de óxido de Zirconio que es cubierto. Es evidente que la alta concentración de la solución nula, la pequeñez del espacio del porcentaje del óxido de Zirconio que es cubierto por el instrumento y así se tiene entonces lo grande que debe ser la sensibilidad.

Manning y White aplicaron una aproximación espectrofotométrica diferencial, algún conocimiento del método - de la alizarina roja la determinación colorimétrica del Zirconio. Por el uso de una concentración óptima del quelato de alizarina de Zirconio en la celda nula, la exactitud del método es mejorado que los resultados comparables a los mejores valores gravimétricos que se obtienen. Por la combinación de esta aproximación, una de las otras medidas independientes debe ser posible la determinación del Hafnio o Zirconio en la presencia del otro.

## EXPERIMENTO

La aproximación experimental consiste primero, de la confirmación de la aplicabilidad del método diferencial a los sistemas de Hafnio de alto nivel. Un método de tratamiento del sistema de los dos componentes fue propuesto para permitir la determinación espectrofotométrica del zirconio en presencia del hafnio cuando la cantidad de los dos se conocen.

Reactivos.-, Oxido de Hafnio, de alta pureza, que contenga menos de 100 p.p.m. de zirconio.

Soluciones patrón de hafnio.- Oxido de hafnio (1.5 gramos) se funde en Vitreosil con 20 gramos de piro-sulfato de potasio, enfriado y disuelto en 200 ml de ácido perclórico 1 M. Después de la precipitación con amoníaco, el precipitado se lava 5 veces con nitrato de amonio al 5%, se retorna al vaso original con una corriente de vapor de agua, y se redisuelve en una mezcla de 25 ml de ácido perclórico y 10 ml de ácido nítrico concentrado.

La precipitación con amoníaco se repite y el precipitado se lleva a humos durante 1 hora con 40 ml de ácido perclórico. Después de una buena dilución con ácido perclórico 1 M en un vaso volumétrico de 100 ml, 25.00 ml de alícuotas son precipitados con amoniaco, se filtra, se lava, se calcina, finalmente, se pesa. Dos vasos de soluciones se preparan entonces por dilución. La solución del vaso 1

contiene 7.81 mg de óxido de hafnio por ml, y la solución del vaso 2 contiene 0.781 mg, por ml.

Acido perclórico, 1M por dilución de 86 ml de ácido perclórico concentrado llevada a un litro con agua.

La solución de sulfonato alazarin de sodio. Una solución de tinte se prepara por disolución de 1.25 gramos de tinte en 200 ml de agua, se filtra y se ajusta el pH a 1.0 por la adición a gotas de ácido perclórico concentrado. La solución entonces se diluye a 250 ml con agua.

Desarrollo del efecto del tiempo en el color. Usando el procedimiento de Manning y White, se hizo un estudio de la influencia del tiempo en el color, en el mejoramiento del hafnio. Una alicuota de 1.00 ml de la solución de hafnio del patrón 1 se transfiere a un frasco volumétrico de 25 ml, suficiente ácido perclórico 1M se añade a un total de 15 ml. Entonces se añaden 3 ml de alazarina seguida de 5.00 ml de acetona que se pipetea dentro del frasco, y la muestra se diluye satisfactoriamente con ácido perclórico 1M. Los datos que se muestran en la tabla 1 fueron obtenidos por la absorbancia de la medida de las soluciones relativas al agua.

Determinación de la concentración de hafnio óptimo por la celda nula. Este método sugerido por Bastian -- fué usado para la determinación óptima del hafnio. La -- exactitud del método en cualquier punto, debe ser propor--

cional al producto de la pendiente (de la absorbancia Vs concentración) y la concentración en un punto determinado, que es inversamente proporcional a A, la diferencia misma que puede ser detectada. Así como la función de la curva (pendiente x concentración)/A contra la concentración nula debe mostrar un máximo. Como A es el error instrumental que es esencialmente constante, una curva de (pendiente x concentración) contra la concentración es concentración suficiente.

Cantidades variables de hafnio, difieren por - - 0.781 mg de óxido de hafnio, que son preparados en frascos volumétricos de 25 ml de la solución del vaso 2 usando el procedimiento descrito arriba. Cada concentración fue leída contra el peso siguiente más bajo, comenzando con el -- solvente puro.

Las lecturas fueron hechas a 530 m $\mu$  en 1 cm. Celdas Pyrex (catálogo Beckman N°B2097). Los datos se -- muestran en la tabla II.

En el caso del zirconio Manning y White encontraron que la óptima concentración debe ser de 1.0 mg de zirconio en 25 ml. Esto corresponde a la concentración de --  $4.4 \times 10^{-4}$  mol x litro, mientras que el valor justo determinado para el hafnio es aproximadamente  $4.5 \times 10^{-4}$  mol x litro. Considerando el ancho de la latitud permitida en la selección de la óptima concentración, esos valores deben - ser considerados como buenos. Esto nos indica que bajo condiciones comparables, el zirconio y el hafnio se comportan

de una manera idéntica con el sulfanato alizarin de sodio. Los detalles del método de la alizarina de Manning y White fueron retenidos y una restricción adicional fué impuesta, a la concentración total de los óxidos que se fijó. Muestras que contenían mezclas de zirconio y hafnio fueron analizadas para el total de los óxidos por medio de una precipitación con cuproferrón, calculando y pesando como óxidos. Después una alicuota se tomó para el desarrollo del color y un total de 2.358 mg de óxidos fué disuelto al final en 25.00 ml. de una solución de color. Los valores de absorbancia fueron entonces medidos contra la solución nula, teniendo una concentración óptima de óxido de hafnio de 2.358 mg en 25.00 ml. Muestras sintéticas que contienen cantidades conocidas de zirconio y hafnio fueron preparadas para curvas de standarización por graficar absorbancia contra  $\mu$  de óxido de zirconio.

Experimentos preliminares con éste método dió resultados alentadores, pero que indicó la necesidad de un mejor aumento. Medidas espectrofotométricas sucesivas en muestras de reproducción dió valores decrecientes. Se supuso que la solución nula actualmente no actúa en la estabilidad del color en un tiempo de 40 minutos. Como esas soluciones fueron considerablemente más concentradas que en el camino original en el tiempo de estudio, fue posible que más soluciones concentradas fueran a reaccionar diferente. Desgraciadamente esas soluciones fueron opacas cuando

do se midieron contra agua. De éste modo, la investigación fue realizada por una filtración que debía demostrar esencialmente el mismo porcentaje de la radiación de transmisión que la de la solución de hafnio óptimo.

Varios standard permanenets nulos fueron considerados, así como filtros ópticos, expuestos en un filtro fotográfico y una gran variedad de filtros coloridos transparentes. Rojo y celofanes, violetas Du Pont, como son comúnmente usados para enrollar regalos, fueron finalmente seleccionados para la preparación del standard nulo. Las curvas de absorción de ambos, el rojo y las variedades violetas, mostraron una amplia absorbancia en la región de 500 a 550 m $\mu$ .

Ellos simularon el color de los quelatos del hafnio y el zirconio, lo cuál dieron amplias bandas de absorción, teniendo un máximo de 530 m $\mu$ .

El filtro se prepara cortando en tiras justamente en lo ancho, y lo suficiente para cubrir la cara interna de 1-cm de la celda. Uno rojo y 3 celofanes violetas se apoyan en un lugar por insección de un prisma de vidrio de 0.896 cm en la celdá y dá aproximadamente el porcentaje de transmisión a 530 m $\mu$  como la solución óptima de hafnio. Una vez preparada, el % de transmisión del nulo fue constante, sin embargo otros filtros se prepararon para el mismo patrón de celofán que varía entre ellos mismos.

## METODO DIFERENCIAL

Reactivos.- Solución patrón de Hafnio 0.02 M. El óxido de Hafnio original de alta pureza contiene menos de 100 ppm. de Zirconio que fué retenido 2.1 gramos que fueron fundidos con 20 gramos de pirofosfato de potasio, disueltos en 150 ml de ácido perclórico 1 M, y que se precipita con amoníaco; después de lavar tres veces con agua, el precipitado fué lavado en el vaso original y disuelto en 10 ml de ácido nítrico y 40 ml de ácido perclórico. Cuando la solución estuvo completa, la muestra fué diluída a 150 ml y la precipitación se repitió. Finalmente, el precipitado fué disuelto en 10 ml de ácido nítrico y 200 ml de ácido perclórico, y llevado a humos por 1 hora y diluyó para su formación en un frasco volumétrico de 500 ml.

La solución patrón de Zirconio 0.02 M. Del óxido de Zirconio de alta pureza que contiene 70 ppm. de Hafnio fue usado. Una muestra de 1.23 gramos se le dió el mismo tratamiento de la muestra de Hafnio.

Acido perclórico, 1M, y sulfenato alizarin de sodio fueron preparados como se descubrió al principio.

Efecto del desarrollo del tiempo en el color de las soluciones concentradas. La variación de la absorbancia (contra el celofán nulo) con el tiempo que fué medido, usando 2.358 mg del total de los óxidos (10% de óxido de Zirconio y 90% de óxido de Hafnio) en un volumen final de 25 ml. Los resultados experimentados (figura 2) indica que mucho más tiempo se requiere para la estabilidad del color que lo

que originalmente se consideró todas las subsecuentes lecturas fueron tomadas después de 2 horas.

Preparación de la curva standard.- Dos alicuotas de 25.0 ml fueron tomadas de la solución patrón de Hafnio - (y dos alicuotas de 50.0 ml de la solución patrón de Zirconio) diluidas a 175 ml con agua y enfriados a 10 C y precipitando posteriormente con 15 ml de solución de cuproferron al 6%, la siguiente filtración y a través de un lavado (10 veces) con solución ácida de cuproferron sulfúrico (0.6 gramos de cuproferrón, 5 ml de sulfúrico concentrado en 500 ml de agua), el precipitado fué secado y llevado a una calcinación por 1.5 horas a 1000°C. Los restos fueron calculados por la pesada del óxido. Los datos de un camino típico son mostrados en la tabla 3.

Cinco standard que contenían 10, 20, 30 y 40 así como 50% de óxido de Zirconio fueron preparadas, tomando una serie de alicuotas de las soluciones patrón y se diluyó a 50 ml, con ácido perclórico fuerte (100 ml de ácido perclórico diluido concentrado). Las alicuotas fueron seleccionadas de tal manera que exactamente 117.9 mg de óxidos combinados fueron transferidos a un frasco volumétrico de 50 ml. Una segunda dilución en la cual 10 ml de alicuotas se transfirieron a vasos volumétricos de 100 ml, bajando la concentración total del óxido a 23.50 mg por 100 ml. El color se fué desarrollando por un pipeteo de alicuotas de las soluciones finales standard en frascos volumétricos de 25 ml, entonces se añadió 5 ml de ácido perclórico 1 M, 3.0 ml de sulfonato alizarina de sodio y 5 ml de acetona, en ese or---



den. La solución fué ajustada a una seña con ácido perclórico 1 M y se dejó reposar por 2 horas. La absorvancia fué determinada a 530 m $\mu$  con el siguiente conjunto de instrumentos; una abertura, 0.56 mm, sencitividad del fotomultiplicador a 2; su presión cero del fotomultiplicador a 1. Se hicieron medidas contra un nulo hecho de una tira de celofán rojo Du Punt y 3 tiras de celofán violeta Du Punt sobrepuestos entre un espacio del prisma de vidrio y la pared de la celda Pyrex. Datos típicos se encuentran en la tabla IV.

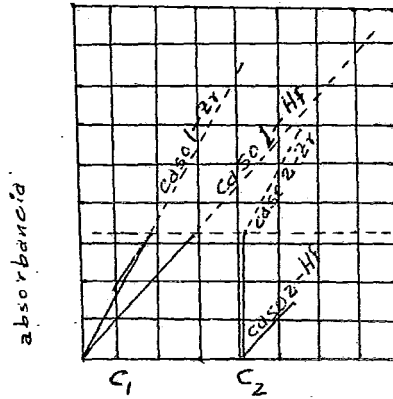
Análisis para muestras sintéticas.- Unas series de muestras sintéticas de óxidos de Hafnio y Zirconio se prepararon por la pesada de las cantidades apropiadas de óxidos puros en crisoles Vitreosil y se fundieron con 15 gramos de bisulfato de potasio. El resultado de la mezcla fué convertir en solución de ácido perclórico de una manera análoga al tratamiento dado por las soluciones patrom de Hafnio y Zirconio. Los humos finales, sin embargo, se hicieron con 100 ml de ácido perclórico seguida de una dilución a 250 ml.

Los restos exactos de las soluciones fueron obtenidos por el uso del método de cuproferron descrito primeramente para el total de los óxidos. El volumen propio que fué entonces calculado por la transferencia exacta de 23.58 mg de la mezcla de óxidos a un frasco volumétrico de 100 ml. Esos volúmenes fueron medidos con una bureta. Una alicuota de 10 ml fué entonces tomada y el color se desarrolló en un frasco volúmetrico de 25 ml, exactamente como se describe bajo el procedimiento de standarización. La derivación promedio para el óxido de Zirconio dió unos resultados  $\pm 0.5\%$

los cuáles son favorablemente comparados con los resultados gravimétricos.

#### DISCUSION

Los métodos de la espectrofotometría diferencial pueden ser aplicados sucesivamente a la determinación de la razón Hafnio- Zirconio. Mezclados en la cuál el Hafnio predomina, pueden ser analizados espectrofotométricamente por una comparación de los pesos fijos totales contra la alta absorbancia nula. El método descrito arriba ha dado buenos resultados para el cambio de condiciones para el cambio de condiciones para lo cual éste fue designado. La naturaleza de minerales de Zirconio y minerales que contienen únicamente una pequeña cantidad de Hafnio. Con la expansión de la utilización del Zirconio y la exploración de nuevas rutas intensificadas, así como la determinación del bajo nivel del Hafnio ha venido hacer de un incremento importante. Por la operación de la alta sensibilidad del fotomultiplicador, el ancho de la abertura pudo ser decrementada con el uso consecuente de una absorbancia nula más fuerte. La longitud de la escala de la intensidad de la luz pudo entonces formar una posible improvisación de la exactitud en el bajo rango del Hafnio.



Concentración (peso del óxido/volumen).

FIGURA (1). Curva de calibración idealizada para el Zirconio y Hafnio.

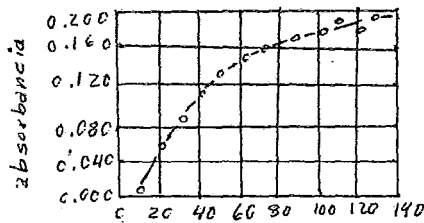


FIGURA (2). Tiempo requerido para la formación del quelato alizarin de Hafnio con alta concentración de Hafnio.

TABLA 1

Efecto del tiempo en el desarrollo  
del color del quelato alizarin de  
Hafnio

absorbancia	Tiempo transcurrido
530 M	Miñutos
0.860	5
0.875	8
0.880	14
0.890	19
0.890	29
0.900	40
0.900	49
0.900	57

TABLA 2

Determinación óptima de la concentración nula

HFO<sub>2</sub>, Mg por ML.

Escala ajustada a cero	Lectura obtenida	Absorban cia 530 M de despues - de 40 min	Pendien te por conc.
	0.0313	0.900	
0.0313	0.0626	0.988	0.988
0.0626	0.0939	1.08	2.16
0.0939	0.1252	0.841	2.52
0.1252	0.1565	0.576	2.30
0.1565	0.1878	0.387	1.94

TABLA 3

Estandarización de la solución patrón de Zirconio y Hafnio

Solución patrón	Alicuota Ml.	Volumen Total Ml.	Pesos del Óxido en gramos	
Hafnio	25.00	500	0.1066 0.1067	4.266
Zirconio	50.00	500	0.1236 0.1230 0.1233	2.466

TABLA 4

Datos de la curva standard

Std. No.	Volumen original, Ml.		% ZrO <sub>2</sub>	Absorbancia
	Patrón de Hf.	Patrón de Zr.		
1	24.96	4.80	10.0	0.180
2	22.18	9.59	20.0	0.383
3	19.41	14.39	30.0	0.590
4	16.64	19.19	40.0	0.768
5	13.86	23.98	50.0	0.968

TABLA 5

Análisis de una muestra sintética

Peso en gram. HfO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Óxido total Mg./Ml.	Volumen equi-	Absor- bancia	%ZrO <sub>2</sub>	
			valente 23.58Mg. RO <sub>2</sub> , Ml.		Tomado En- contrado	
0.5412	0.0633	2.420	9.74	0.189	10.0	10.4
0.4800	0.1207	2.410	9.78	0.397	20.1	20.7
0.4205	0.1798	2.396	9.84	0.596	25.1	25.5
0.3917	0.2100	2.398	9.83	0.665	34.9	34.0

## C O N C L U S I O N E S

Después de haber desarrollado este trabajo, y de haber encontrado una pequeña información al respecto, me ha obligado a sacar nuevas informaciones de este valioso elemento, ya que se encuentra asociado con el Zirconio con características físicas y químicas muy semejantes, también hay que hacer notar las aplicaciones que esta adquiriendo que son muy importantes en la metalurgia, (aleaciones) -- electrónica, reactores nucleares, refractarios.

## B I B L I O G R A F I A

- 1.- M.A. Filyand and E. I Semenovd.  
Metallurgical Institute. U .S.S.R.  
Handbook of the rare elements II.  
Ed. London Boston Technical Publisher Inc.  
Cambridge, Massachusetts 1970.
- 2.- The Encyclopedia of the Chemical Elements.  
Editet by Clyfford A. Hampel.  
Reinhald Inc. New York Amsterdam London 1968.
- 3.- Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology.  
Second Edition 1968, Vol. 10. John Wiley & Sons, Inc.
- 4.- A. Bejtejtin  
Curso de Mineralogía. Editorial Paz. Moscú.
- 5.- Harry Freund and Flyd Holbrook.  
Analytical Chemistry. (30-462-65).
- 6.- Samuel Glasstone.  
Ingeniería de Reactores Nucleares.  
Editorial Reverté, S.A.
- 7.- Materials Handbook.  
George Stuart Brady.  
Tenth Edition (1971).  
Mc Graw-Hill.
- 8.- Ludwig F. Audrieth.  
Inorganic Syntheses.  
Vol. III (1950)  
Mc Graw-Hill. Book Company Inc.
- 9.- Nuclear Engineering Handbook.  
Harold Etherington, Editor.  
First Edition (1958).

- 10.- Juan Ricardo Albarrán Luna  
Estudio y determinación del zirconio de arenas de mar de las costas de México. (Tesis). 1971.
- 11.- George Brauer.  
Química inorgánica preparativa.  
Editorial Reverté, S.A.
- 12.- T. Lyman, ed., ASM Metals Handbook, Vol. 1, 8th ed., -  
American Society of Metals, Metals Park, Novelty, Ohio,  
1971, p. 1205.
- 13.- Andrés Soto Ramírez.  
Determinación Cualitativa de tierras raras en allanita  
procedente de Oaxaca por fluorescencia de rayos X.  
(Tesis). 1972.
- 14.- R.B. Hahn, "Zirconium and Hafnium", in I.M. Kolthoff, -  
P.J. Elving, E.B. Sandell, eds., Treatise on Analytical  
Chemistry, Part II, Interscience Publishers Inc., New -  
York, 1961. pp. 61-138.