



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Anhang. Reaktionen einiger Metalle.

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Anhang.

—
Reaktionen einiger seltener Metalle.

Inhalt
Rechnen einiger kleiner Maße

Reaktionen einiger seltener Metalle.

Bei der Behandlung der seltenen Metalle werden wir denselben Gang wie bisher beibehalten.

Gruppe der Alkalien.

Cäsium, Rubidium, Lithium.

Cäsium Cs. At.-Gew. = 132.8.

Ordnungszahl 55; Dichte 1.87; Atomvolumen 71; Schmelzpunkt 28.45° ; Siedepunkt 670° ; Wertigkeit 1; Potential $Cs/Cs^* = ca. -3.0$.

Vorkommen: Das Cäsium ist in Spuren weit verbreitet. Als Vertreter des Kaliums findet es sich in kleinsten Mengen in Feldspaten und Glimmern, ferner in Mineralquellen und in den Salzlageren von Staffort. In der Dürkheimer Sole wurde das Cäsium neben Rubidium von Bunsen und Kirchhoff durch Spektralanalyse 1860 entdeckt.

Ein auf Elba vorkommendes, dem Leucit nahe verwandtes, regulär kristallisierendes Mineral, Pollucit (Pollux), ist ein typisches Cäsiummineral von der Zusammensetzung $[SiO_3]_9 Al_4 Cs_4 H_2$.

Das Cäsiumion stellt als größtes einwertiges Ion den Prototyp des einwertigen Kations dar. Cäsiumhydroxyd ist dementsprechend die stärkste Base, die wir kennen. In den Fällungsreaktionen zeigen Cäsium, Rubidium und Kalium in der Regel größte Ähnlichkeit. Unterschiede treten auf, da wo räumliche Verhältnisse bei der Salzbildung von ausschlaggebender Bedeutung werden in Salzen von großen komplexen Anionen mit gemischten Kationen.

Im Gegensatz zu Kalium und Rubidium, die ganz schwache β -Strahler sind, zeigt das Cäsium keine Radioaktivität. Vielleicht ist die Strahlung zu weich, um mit den üblichen Methoden zum Nachweis von β -Strahlen (Elektronen) beobachtet zu werden.¹⁾

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Cäsiumchlorid.

1. $H_2[PtCl_6]$ erzeugt eine gelbe kristallinische Fällung ($Cs_2[PtCl_6]$), heller in der Farbe als die entsprechende Kaliumver-

¹⁾ St. Meyer und E. Schweidler, Radioaktivität (1927), 532.

bindung und viel schwerer löslich in Wasser. 100 Teile Wasser lösen bei 0° 0·024, bei 100° 0·377 Teile Salz.

2. **Weinsäure** erzeugt wie bei Kalium und Rubidium weißes kristallinisches Salz: $\text{CsHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. 100 Teile H_2O lösen bei 25° C 9·7 Teile Salz, bei 100° 97·1 Teile.

3. $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ (eine Auflösung von SnCl_4 in konzentrierter HCl) erzeugt in konzentrierten Lösungen eine weiße Fällung von $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$ (reguläre Oktaeder).

4. **Bleiferricyanid.**¹⁾ Eine Mischung von kaltgesättigten Lösungen von Ferricyankalium und essigsanrem Bleiacetat gibt auf Zusatz von Cäsiumsalzen (am besten dem Nitrat) einen gut kristallisierten orangefarbenen Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Cs Feic} (\text{Pb CH}_3\text{COO})_2$, der typische viereckige Blättchen bildet. (Unter dem Mikroskop beobachten.) Der Niederschlag, mit Alkohol gewaschen, löst sich ziemlich leicht in warmem Wasser. Alle andern Alkalimetalle, auch Rubidium, geben keine Fällung.

5. **Kobaltferricyanid**²⁾. Die Lösung, welche Alkalisalze, Erdalkalisalze und Magnesium enthalten darf — Schwermetalle dürfen nicht zugegen sein —, wird auf ein kleines Volumen eingedampft. Allfällig anwesende Ammoniumsalze werden entfernt durch schwaches Glühen des Trockenrückstandes, letzterer wird in wenig Wasser aufgenommen und mit einer verdünnten Cobaltsalzlösung versetzt, am besten eignet sich 0·1 n CoSO_4 . Hierauf fügt man eine verdünnte Lösung von Kaliumferricyanid hinzu und beobachtet die Farbe des ausfallenden Niederschlages. Ist der Niederschlag blutrot, so war Cäsium abwesend, oder es waren nur Spuren davon vorhanden, ist er schwarzviolett, so ist Cäsium anwesend. Ist neben Cs zugleich eine größere Menge Rb vorhanden, so läßt sich Cs nicht mit Bestimmtheit erkennen.

6. **Schwermetallsalze der komplexen Cyanide**³⁾ tauschen beim Schütteln mit Alkalisalzen das Cäsium weitaus am leichtesten gegen das Schwermetall aus.

7. **Phosphormolybdänsäure.** Eine salpetersaure Lösung von Phosphor- und Molybdänsäure gibt selbst mit verdünntesten Lösungen von Cäsium einen gelben Niederschlag:



der viel empfindlicher ist als die Reaktion mit K^+ , NH_4^+ und Rb^+ .

8. **Alkohol** löst das Cäsiumcarbonat auf, das Rubidiumcarbonat ist darin schwer löslich.

¹⁾ J. U. Kubli, Diss. E. T. H. Zürich, S. 43 (1925).

²⁾ Derselbe S. 40.

³⁾ W. D. Treadwell und D. Chervet, Helv. 5, 633 (1922) und Helv. 6, 550 (1923).

Reaktionen auf trockenem Wege.

Flammenfärbung: violett-rosa, sehr ähnlich wie Kalium
Flammenspektrum: Intensive blaue Doppellinie 459·3 und
455·5 $\mu\mu$. Diese Linien erhält man auch noch als „persistant lines“
im Bogen und Funkenspektrum. Bei höherer Flammentemperatur tre-
ten dann noch einige schwächere Linien von untergeordneter Bedeu-
tung auf: im Rot 697·3 und 673·3, im Orangegelb 621·3 und 601·0
und im Grün 566·4 und 563·5 $\mu\mu$.

Rubidium Rb. At.-Gew. = 85·45.

Ordnungszahl 37, Dichte 1·5248, Atomvolumen 56·2, Schmelz-
punkt 39°, Siedepunkt 696°, Wertigkeit 1, Potential Rb/Rb' = -2·93.

Vorkommen: Rubidium ist ein fast steter Begleiter des
Cäsiums und findet sich daher in vielen Mineralquellen; ferner im
Karnallit von Staffurt, im Triphyllin $[\text{PO}_4(\text{FeMn})(\text{LiCsRb})]$,
im Lepidolith $[\text{Si}_3\text{O}_9\text{Al}_2(\text{Li, K, Na})_2(\text{F, OH})_2]$.¹⁾ Ebenso findet
sich das Rubidium im Triphan (Spodumen) $(\text{SiO}_3)_2\text{Al}(\text{Li, Na})$,
einem Mineral der Pyroxengruppe.

In der Regel stehen die Rubidiums Salze in ihren Löslichkeits-
eigenschaften zwischen denen des Kaliums und Cäsiums. In vereinzelt-
ten Fällen zeigt die Löslichkeit analoger Salze ein Minimum beim Rubi-
dium, so z. B. beim Perchlorat.

Nach Harkins und Guy²⁾ ist die äußerst schwache β -Strah-
lung, die sich beim Rubidium nachweisen läßt, 10—15 mal weicher
als beim Kalium.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ erzeugt wie in Cäsium- und Kaliumsalzlösungen
gelbes kristallinisches $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, das schwerer löslich ist als das
Kalium- und leichter als das Cäsiumsalz. Bei 20° ist die Löslichkeit
ein Minimum. 100 Teile Wasser lösen bei dieser Temperatur 0·141
Teile Salz.

2. $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ erzeugt nur in sehr konzentrierter Lösung eine
weiße Fällung. Das Salz ist leichter löslich als das entsprechende
Cäsiumsalz, doch eignet sich die Reaktion nicht, um die zwei Me-
talle zu trennen.

3. Weinsäure erzeugt nur in ganz konzentrierten Lösungen
eine Fällung von $\text{RbHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. 100 Teile Wasser lösen bei 25° C
1·18 Teile, bei 100° 94·1 Teile Salz. Das entsprechende Cäsium-
salz ist am leichtesten, das Kaliumsalz am schwersten löslich.

¹⁾ Der Lepidolith von Rozena ist besonders reich an Rubidium; es
finden sich darin ca. 0·54% Rb und 0·0014% Cs.

²⁾ Washington Proc. 11, 628 (1925).

Reaktionen auf trockenem Wege.

Flammenfärbung: violett-rosa wie bei Cäsium.
Flammenspektrum: violettrote Doppellinie 421·5 und 420·2 $\mu\mu$.

Diese Linien erhält man auch im Bogen- und Funkenspektrum als „persistant lines“. Ferner ist im Flammenspektrum noch deutlich die rote Doppellinie 795·0 und 781·1 $\mu\mu$ zu sehen. Bei höherer Flammentemperatur treten noch einige schwächere Linien von untergeordneter Bedeutung auf: im Orange-gelb 629·8; 626·1; 620·6; im Gelbgrün 572·4; 570·0; 564·8; und im Grün 543·5; 536·5; und 527·0 $\mu\mu$.

Lithium Li. At.-Gew. = 6·94.

Ordnungszahl 3, Dichte 0·534, Atomvolumen 13·0, Schmelzpunkt 186°, Siedepunkt über 1400°, Wertigkeit 1, Potential $\text{Li}/\text{Li}^+ = -3·02$.

Vorkommen: Lithium findet sich weit häufiger in der Natur als Cäsium und Rubidium: im Triphyllin ($\text{PO}_4(\text{FeMn})(\text{LiCsRb})$), im Petalit ($\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}(\text{Li}, \text{Na}, \text{H})$), einem auf Elba vorkommenden Mineral der Feldspatgruppe, auch Castor genannt, dann im Triphar (Spodumen) ($(\text{SiO}_3)_2\text{Al}(\text{LiNa})$), Amblygonit ($\text{Li}(\text{AlF})\text{PO}_4$), asymmetrisch, ferner im Lepidolith, in vielen Turmalinen, Muskoviten, auch in Epidot und Orthoklas und stets in kleinen Mengen im Ackerboden, daher auch in vielen Mineralquellen, wovon einige der bekanntesten angeführt sein mögen:

1000 g Wasser enthalten Milligramm Li			
Karlsbader Sprudel	2·34	Assmannshausen	7·07
Kissingen, Rakoczy	3·31	Tarasp, Lucius	9·14
Marienbad, Ferdinand	3·61	Baden-Baden	9·60
Bilin	3·72	Kreuznach, Elisabeth	10·84
Baden bei Zürich	4·30	Salzschlirf, Bonifazius	36·01

In seinem Verhalten bildet das Lithium einen Übergang von den Alkalien zu den Erdalkalien, was mit seinem kleinen Atomvolumen zusammenhängt.

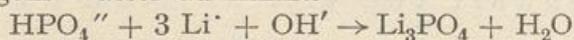
Löslichkeit einiger seiner Salze in g pro 100 g Wasser bei Zimmertemperatur: Oxalat 5·87 (25°); Karbonat 1·31 (20°); Fluorid 0·26 (18°); Phosphat 0·04 (18°); Hydroxyd 12·7 (10°).

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Lithiumchlorid.

1. $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ erzeugt keine Fällung.
2. Weinsäure erzeugt keine Fällung.
3. Na_2HPO_4 erzeugt aus mäßig konzentrierten Lösungen beim Kochen eine weiße Fällung von Trilithiumphosphat. Die Fällung ist nur dann quantitativ, wenn man die Lösung mit

Ätznatron alkalisch macht, zur Trockene verdampft und dann mit ammoniakhaltigem Wasser aufnimmt.



Das Li_3PO_4 ist schmelzbar (Unterschied von Magnesium und den alkalischen Erden).

4. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Versetzt man eine konzentrierte Lithiumlösung mit Ammonkarbonat und Ammoniak und erhitzt, so fällt Lithiumkarbonat (Li_2CO_3) als weißes Pulver aus. Das Salz ist in Wasser, entgegen dem Verhalten der übrigen Alkalikarbonate, schwer löslich. Bei Anwesenheit von viel Alkalichlorid oder Ammonchlorid findet keine Fällung statt.¹⁾

Reaktionen auf trockenem Wege.

Flammenfärbung: Reine Lithiumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme prächtig karminrot. Bei Anwesenheit von Natriumsalzen wird die Lithiumfärbung vollständig verdeckt. Betrachtet man sie aber durch Kobaltglas, so wird die rote Farbe deutlich sichtbar.

Flammenspektrum: intensiv rote Doppellinie 670·8, die auch im Bogen und Funkenspektrum neben 460·3 und 323·2 $\mu\mu$ als „persistant lines“ auftreten.

Löslichkeit einiger Alkalisalze in 100 g Wasser.

Salze	Temp. ° C	Lithium	Natrium	Ka- lium	Rubi- dium	Cä- sium
Chloroplatinate	0	sehr viel	sehr viel	0.74	0.184	0.024
	20	„ „	„ „	1.12	0.141	0.079
	50	„ „	„ „	2.17	0.203	0.177
in Alkohol		leicht lösl.	leicht lösl.	unlös.	unlös.	unlös.
Bitartrate	10	sehr viel	sehr viel	0.425	—	—
	25	„ „	„ „	0.70	1.18	9.7
Alaune	17	—	—	13.1	2.27	0.619
Chloride in Ätheralkohol ...		leicht lösl.	unlös.	unlös.	unlös.	unlös.
Karbonate in abs. Alkohol ..		unlös.	unlös.	unlös.	unlös.	unlös.
Perchlorate	14			1.44	0.76	1.17
	25		67.7	1.92	1.4	1.93

¹⁾ Zur Prüfung des Lithiumkarbonats auf Magnesium empfiehlt G. Friedrichs C. (1916) I 916, 1 g des Karbonats mit 150 ccm Wasser zu kochen, wobei sich das Li_2CO_3 klar löst, während bei einem Gehalt von nur 1% MgCO_3 eine deutlich trübe Lösung entsteht.

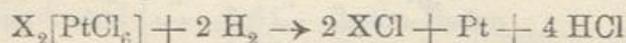
Nachweis von Lithium, Rubidium und Cäsium.

bei Gegenwart von viel Natrium und Kalium.

Man verdampft die Lösung, welche die Metalle als Chloride enthält, fast zur Trockene, verreibt mit 90%igem Alkohol und filtriert. Die alkoholische Lösung, welche alles Li, Rb und Cs, aber auch immer noch viel Na und K enthält, wird wiederum fast zur Trockene verdampft und abermals mit Alkohol extrahiert.¹⁾ Diese alkoholische Lösung wird nun zur Trockene verdampft, der Rückstand mit konzentrierter HCl behandelt²⁾ und wiederum verdampft, über freier Flamme schwach geglüht und nach dem Erkalten mit etwas Ätheralkohol versetzt, rasch mit einem Glasstab verrieben und durch ein mit Ätheralkohol benetztes Filter filtriert. Die ätheralkoholische Lösung, welche das Lithiumchlorid enthält, verdampft man zur Trockene und prüft den Rückstand durch Flammenreaktion auf Lithium. Eine karminrote Flamme zeigt Li an. Man prüft ferner spektroskopisch.

Den in Ätheralkohol unlöslichen Rückstand löst man in wenig Wasser und fällt mit $H_2[PtCl_6]$, filtriert, behandelt den Niederschlag wiederholt mit kleinen Portionen siedenden Wassers in einer Porzellanschale und dekantiert jedesmal.

Das Kaliumsalz, von goldgelber Farbe, löst sich zuerst. Man setzt diese Behandlung so lange fort, bis der Rückstand eine hellgelbe Farbe annimmt. Hierauf trocknet man den Rückstand, bringt ihn in ein Porzellanschiffchen und erhitzt in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glas in einem trockenen Wasserstoffstrom, wobei die Alkalichloroplatinate zu Chlorid und Platin reduziert werden:



Nach dem Erkalten behandelt man den Rückstand mit wenig Wasser, filtriert vom Platin ab, verdampft zur Trockene und prüft den nun erhaltenen Rückstand spektroskopisch auf Cs und Rb.

Handelt es sich um den Nachweis von Lithium, Cäsium und Rubidium in einem durch Säuren nicht zersetzbares Silikat, z. B. im Lepidolith, so schließt man das feingepulverte Silikat mit Flußsäure und Schwefelsäure auf, verwandelt hierauf die Sulfate, durch Fällen mit Bariumchlorid, in Chloride, entfernt dann Aluminium, Eisen, Calcium, Barium und Magnesium durch Fällen mit Ammonkarbonat

¹⁾ Bei Anwesenheit von nur Spuren der seltenen Alkalien muß die Extraktion mit Alkohol mehrmals wiederholt werden, bis eine kleine Probe des durch Verdampfen der alkoholischen Lösung erhaltenen Rückstandes die Lithiumlinie im Spektroskop zeigt.

²⁾ Man behandelt mit konzentrierter HCl, um LiOH, das immer beim Verdampfen der wässrigen LiCl-Lösung entsteht und in Ätheralkohol unlöslich ist, in Chlorid zu verwandeln.

und Ammoniak und prüft den schließlich erhaltenen Rückstand nach Entfernung der Ammonsalze wie oben angegeben auf Lithium, Cäsium und Rubidium.

Metalle der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe.

Beryllium, Gallium, Zirkonium, Hafnium, Thorium, Lanthan, Cerium, Praseodym, Neodym, Samarium, Yttrium, Erbium, Tantal, Niob.

Beryllium Be. At.-Gew. = 9.02.

Ordnungszahl 4; Dichte 1.84; Atomvolumen 4.9;
Schmelzpunkt ca. 1278°; Wertigkeit 2.

Vorkommen: Das wichtigste Mineral ist der Beryll¹⁾ (3 BeO , Al_2O_3 , 6 SiO_2), in kristallisiertem Zustande geschätzter Edelstein (Smaragd, Aquamarin), ferner der Chrysoberyll (AlO_2)₂Be, Phenakit (SiO_4Be_2), Euklas (SiO_5AlBeH), Melinophan ($\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{FBe}_2\text{Ca}_2\text{Na}$), Leukophan ($\text{Si}_2\text{O}_6\text{FBeCaNa}$) und Brommelit (BeO) von korundartiger Härte.

Das Beryllium wird heute in regulinischem Zustande durch Elektrolyse wenig oberhalb seines Schmelzpunktes, bei 1400° gewonnen²⁾ aus einem Elektrolyten von Berylliumoxyfluorid, 5 BeF_2 , 2 BeO , und Bariumfluorid.

Als Zusatz zu Bronzen übt das Beryllium stark vergütende Wirkung aus. In der Röntgentechnik verwendet man es zur Herstellung von Fenstern wegen seiner Durchlässigkeit für Kathodenstrahlen.

Das Beryllium steht mit seinen Eigenschaften zwischen Zink und Aluminium. Es bildet ein weißes unlösliches Hydroxyd, das sich leicht in Säuren und Laugen löst, also von amphoterem Charakter. Wie das Aluminiumhydroxyd zeigt dasselbe ausgesprochene Alterungserscheinungen. Die Salze reagieren infolge von Hydrolyse deutlich sauer und zeichnen sich durch einen süßlich astringierenden Geschmack aus.

Reaktionen auf nassem Wege.

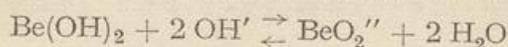
Man verwende eine Lösung von $\text{BeSO}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O}$.

1. Ammoniak und Schwefelammonium erzeugen eine weiße Fällung von $\text{Be}(\text{OH})_2$, die wie $\text{Al}(\text{OH})_3$ aussieht, kaum löslich im Überschuß der Fällungsmittel, leicht löslich in HCl und in Alkalikarbonat.

¹⁾ Rohmaterial zur Berylliumdarstellung mit höchstens 5% Berylliumgehalt.

²⁾ Vgl. A. Stock, Ztschr. f. angew. Chem. 42, 637 (1929).

2. **KOH** fällt weißes, gallertartiges Berylliumhydroxyd, leicht löslich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von Berylliaten:



Die Alkaliberylliate werden leicht durch Wasser in der Hitze hydrolytisch gespalten, daher scheidet eine verdünnte Lösung von Alkaliberylliat beim Kochen alles Beryllium als Hydroxyd ab.

Das durch Kochen der Alkaliberylliatlösung abgeschiedene Berylliumhydroxyd ist nach *Haber* und *v. Ord*¹⁾ viel dichter, als das durch Ammoniak frischgefällte Hydrat und unterscheidet sich von diesem durch seine Unlöslichkeit in Kaliumkarbonat, seine Schwerlöslichkeit in Ammonkarbonat; auch in verdünnten Säuren ist es viel schwerer löslich (Alterungserscheinung). Die mit viel Alkalihydroxyd versetzte Lösung scheidet beim Kochen kein Berylliumhydroxyd ab.

3. **Ammonkarbonat** erzeugt eine weiße Fällung von Berylliumkarbonat, leicht löslich im Überschuß (Unterschied von Tonerde), durch Kochen der Lösung wird das Beryllium als weißes, basisches Karbonat abgeschieden. Man benützt das Verhalten des $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zu Beryllsalzen, um letztere von Aluminium- und Eisensalzen zu trennen. Die Trennung ist aber nicht scharf, ebensowenig wie die durch **KOH** bewerkstelligte.

4. **BaCO₃** fällt in der Kälte Berylliumhydroxyd vollständig.

5. **Oxalsäure** und ebenso **Ammonoxalat** erzeugen keine Fällung (Unterschied von Thorium, Zirkonium und den seltenen Erden).

6. **K₂SO₄** erzeugt mit Beryllsulfat eine schön kristallisierende

Doppelverbindung $\left. \begin{array}{l} \text{SO}_4\text{—K} \\ \text{SO}_4\text{—K} \end{array} \right\} \text{Be} + 2 \text{H}_2\text{O}$, löslich in conc. konzentrierten Lösung von **K₂SO₄** (Unterschied von Ce, La, Nd, Pr).

7. **Äther-Salzsäure**. Eine Mischung gleicher Volumina von gesättigter wässriger und ätherischer Salzsäure löst Berylliumchlorid, das durch Eindampfen der Chloridlösung in einem Strom von Salzsäuregas erhalten wird. Unterschied von Aluminium, welches hierbei als $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ vollkommen ungelöst bleibt. (Beste Trennung des Berylliums von Aluminium.)²⁾

8. **Acetylaceton**³⁾ $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—CH}_3$ bildet in seiner

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 38, 382 (1904).

²⁾ F. S. Havens, Ztschr. f. anorg. Chem. 18, 147 (1898), ferner H. E. Brunner, Diss. Zürich, 1920.

³⁾ Combes, C. r. 119, 1221 (1894). Es kann auch durch Einwirkenlassen von ammoniakalischem Acetylaceton auf eine wässrige Lösung von BeCl_2 entstehen. [W. Biltz, Ann. 331, 336 (1904) und Ztschr. f. anorg. Chem. 82, 439 (1913).]

Gallium Ga. At.-Gew. = 69.72.

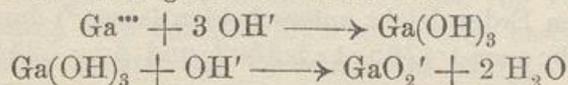
Ordnungszahl 31; Dichte 5.904; Atomvolumen 11.7; Schmelzpunkt 29.75; Wertigkeit 3 und 2; Potential $Ga/Ga^{+++} = -0.30$.

Vorkommen: Das Gallium findet sich in natürlichen Tonerdehydraten, dann in Zink-, aber auch in Eisen- und Manganerzen. Wohl infolge seiner leichten Flüchtigkeit trifft man es jeweilen nur als spurenweise Beimengung.

In seinem analytischen Verhalten steht es dem Zink am nächsten. Bemerkenswert ist die große Flüchtigkeit des Chlorides. Bei gewöhnlichem Druck sublimiert es schon wenig oberhalb 200°, während es sich im Vakuum schon bei 70°–80° verflüchtigt.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Kalilauge fällt weißes gallertartiges Hydroxyd, welches sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder löst:

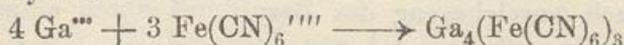


2. Ammoniak- und Ammonkarbonat fällen $Ga(OH)_3$, auch bei Gegenwart von Ammonsalzen (Unterschied von Zink). Im Überschuß löst sich der Niederschlag teilweise wieder und fällt beim Kochen der Lösung aber wieder aus.

3. Alkalibisulfite¹⁾ schlagen das Gallium aus neutraler oder schwach saurer Lösung bei Siedehitze in flockiger Form als Hydrat nieder (Unterschied vom Zink).

4. H_2S fällt aus essigsaurer Lösung weißes Sulfid Ga_2S_3 .

5. $K_4Fe(CN)_6$ fällt auch in stark saurer Lösung schwerlösliches weißes Ferrocyanid:



6. Äther-Salzsäure. Der Verteilungskoeffizient $k = \text{Konz. in Äther} : \text{Konz. in Salzsäure}$ zeigt bei einer Säurekonzentration von 5.5 n 74.4, ein prägnantes Maximum.²⁾ (Beste Trennungsmethode von den meisten andern Elementen.)

7. Zink reduziert Galliumsalze in neutraler Lösung zu schwammigem Metall.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Flammenfärbung: Galliumsalze färben die Flamme violett.

Spektrum: Mit einem Spektroskop, das mit einem Uranglasprisma ausgertistet ist, lassen sich die beiden empfindlichen Linien 417.2 und 403.3 $\mu\mu$ noch gut erkennen.

¹⁾ L. E. Porter und P. E. Browning, Am. Soc. 41, 1419 (1919).

²⁾ E. H. Swift, Am. Soc. 46, 2375 (1924).

Zirkonium Zr. At.-Gew. = 91.22.

Ordnungszahl 40; Dichte 6.0; Atomvolumen 14.3; Schmelzpunkt 1530°; Siedepunkt ca. 2800°; Wertigkeit 4.

Vorkommen: Das Mineral Zirkon $ZrO_2 \cdot SiO_2$, tetragonal, isomorph dem Rutil Ti_2O_4 kristallisierend, findet sich ziemlich verbreitet in Eruptivgesteinen. Die gelb bis braun gefärbten reinen Kristalle zeigen die beträchtliche Härte von 7.5 und ein spez. Gew. von 4.2—4.7; sie werden als Edelsteine verwendet. Bei der nassen Aufbereitung von Goldsanden reichert sich der Zirkon bei den spezifisch schweren Bestandteilen an. Große Mengen von sehr reiner Zirkonerde sind in Brasilien gefunden worden.

Nach Weiß und Neumann¹⁾ läßt sich das Metall aus Natriumzirkonfluorid Na_2ZrF_6 durch Reduktion mit metallischem Natrium in Pulverform darstellen. Durch Abschmelzen gepreßter Stifte im Vakuumlichtbogen gelangt man zum kompakten Metall, das ähnlich wie Eisen aussieht.

Lösungsmittel ist Königswasser und Flußsäure. Von geschmolzenem Alkalihydroxyd wird es unter Entwicklung von Wasserstoff in Zirkonat, z. B. Na_2ZrO_3 , übergeführt, das im Gegensatz zum entsprechenden Silikat von Wasser unter Abscheidung des weißen Hydrats $Zr(OH)_4$ gespalten wird.

Beim Eindampfen der stark sauren Lösung des Hydrats in Salzsäure erhält man das gut kristallisierende Oxychlorid $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, das auch in Alkohol leicht löslich ist.²⁾

Das gefällte und getrocknete Dioxydhydrat kann gelöst werden durch Erhitzen mit einer Mischung aus 2 Teilen konz. H_2SO_4 + 1 Teil H_2O bis zum Sieden und nachheriges Verdünnen mit Wasser.

Zur Aufschließung des Minerals Zirkon $ZrSiO_4$ muß die auf feinste gepulverte Substanz bei möglichst hoher Temperatur mit der vierfachen Menge Na_2CO_3 im Platintiegel geschmolzen werden. Dabei bildet sich Na_2SiO_3 und Na_2ZrO_3 . Behandelt man nun die Schmelze mit Wasser, so löst sich das Natriumsilikat (Aluminium geht bei dieser Behandlung als Aluminat in Lösung und kann so von Zirkon getrennt werden), während das Natriumzirkoniat hydrolytisch gespalten wird, unter Bildung von NaOH und Abscheidung von sandigem, in Wasser unlöslichem Zirkonhydrat, das hartnäckig NaOH zurückhält.

Nach dem Auswaschen übergießt man den Niederschlag mit einer kalten Mischung aus 2 Volumteilen konz. H_2SO_4 + 1 Teil H_2O , läßt über Nacht stehen und erhitzt dann, bis eine klare Lösung ent-

¹⁾ Z. anorg. Ch. 65, 248 (1908).

²⁾ Das analoge Bromid und Jodid sind ebenfalls leicht erhältlich.

steht. Man gießt nun die Lösung unter ständigem Umrühren in kaltes Wasser, fällt in der Kälte mit Ammoniak, filtriert den Niederschlag ab und löst ihn in kalter Salz- oder Salpetersäure.

Die wichtigsten Komplexe bildet das Zirkon mit Fluorion, nämlich ZrF_6^{2-} und mit Sulfation. Aus dem Sulfat $Zr(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ entstehen durch hydrolytischen Austausch von Hydroxyl- gegen Sulfation komplexe Anionen, z. B. $[Zr_4(SO_4)_6(OH)_8]^{4-}$ und bei weiterer Verdünnung $[Zr_4(SO_4)_5(OH)_8]^{3-}$. Die Kaliumsalze dieser Anionen sind schwer löslich.

Ferner erhält man lösliche Komplexe mit dem Tartration und das sehr beständige, aus Alkohol kristallisierbare Acetylacetonat $Zr(C_5H_7O_2)_4$ als inneres Komplexsalz wie das Berylliumsalz.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Zirkonnitrat oder eine frisch bereitete Lösung von Zirkonoxychlorid.

1. NH_4OH und $(NH_4)_2S$ erzeugen eine weiße, gallertartige Fällung von $Zr(OH)_4$, unlöslich im Überschuß der genannten Fällungsmittel.

2. KOH und $NaOH$ erzeugen ebenfalls eine im Überschuß der Fällungsmittel unlösliche Fällung (Unterschied von Al und Be). Das Zirkonhydroxyd ist, wenn in der Kälte erzeugt, leicht in verdünnten Säuren löslich. Geschah aber die Fällung in der Hitze, so ist der Niederschlag in verdünnten Säuren sehr schwer löslich, leichter in konzentrierten.¹⁾

Durch längeres Kochen verwandelt sich die Zirkonsäure in Metazirkonsäure, die sich nun z. B. Salzsäure und Sulfaten gegenüber ganz ähnlich wie die Metazinnsäure verhält. Siehe diese.

3. $(NH_4)_2CO_3$ erzeugt eine weiße, flockige Fällung von basischem Karbonat, leicht löslich im Überschuß und durch Kochen der Lösung wieder fällbar.

4. K_2CO_3 und Na_2CO_3 erzeugen weiße Fällungen, die von ganz konzentrierten Alkalikarbonatlösungen gelöst, von doppelnormalen Lösungen nur wenig gelöst werden. Aus diesen Lösungen fällt das Zirkon nach dem Verdünnen mit heißem Wasser und Übersättigen mit Ammoniak.

5. $BaCO_3$ fällt nicht vollständig, auch nicht beim Sieden.

6. Oxalsäure. Versetzt man eine wässrige Lösung von Zirkonnitrat oder Zirkonoxychlorid tropfenweise mit Oxalsäure, so entsteht an der Einfallsstelle eine Fällung, die beim Umrühren der Flüssigkeit sofort verschwindet. Nach weiterem Zusatz von Oxalsäure entsteht eine weiße, voluminöse Fällung von Zirkonoxalat, das leicht durch noch mehr Oxalsäure klar gelöst wird, ebenso durch verdünnte Mineralsäuren.

7. Ammonoxalat verhält sich genau wie die Oxalsäure.

¹⁾ Die so erhaltene Zirkonsäure geht beim Erhitzen unter Glüherscheinung in ZrO_2 über; die Metazirkonsäure zeigt diese Erscheinung nicht (Ruer).

Aus der Lösung in Ammonoxalat wird das Zirkon auf Zusatz von Salzsäure nicht gefällt (Unterschied von Thorium).

8. K_2SO_4 . Eine konzentrierte Lösung von K_2SO_4 fällt in der Kälte nach und nach alles Zirkon als Kaliumzirkonsulfat, unlöslich in K_2SO_4 -Lösung (Unterschied von Al und Be). Zirkonkaliumsulfat, wenn in der Kälte erzeugt, löst sich leicht in viel verdünnter HCl. Geschah aber die Fällung in der Hitze, so entstehen durch Hydrolyse basische Zirkonsulfate, die sich in HCl kaum lösen (Unterschied von Th und Ce).

9. Natrium- und Ammonsulfat erzeugen keine Fällung, auch nicht beim Kochen der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung (Unterschied von Ti). Es werden mit dem Sulfation rechtbeständige Komplexe gebildet. Manche Reaktionen auf Zirkonion versagen daher in Gegenwart von Sulfation, so die Fällung mit Oxalsäure. Die wichtige Lackbildung mit Alizarinsulfosäure (Reaktion 10) wird stark beeinträchtigt.

10. Alizarinsulfosäure. Eine stark salzsaure Lösung von Alizarinsulfosäure, die gelb gefärbt ist, bildet auf Zusatz von Zirkonion einen löslichen Farblack von violettroter Farbe. Auf Zusatz von Fluorion entsteht $ZrF_6^{''}$ und die gelbe Farbe der Alizarinsulfosäure tritt wieder auf.

11. Fluorwasserstoffsäure erzeugt in der Regel keine Fällung (Unterschied von Thorium, den Cerit- und Yttererden). Aus konzentrierten Zirkonlösungen entsteht bei sorgfältigem Zusetzen der Flußsäure eine voluminöse Fällung, die sich im Überschuß des Reagens leicht löst. Das resultierende Anion $ZrF_6^{''}$, ist der stabilste Komplex, den das Zirkon zu bilden vermag. Er wird zerstört durch Abrauchen mit Schwefelsäure.

12. Wasserstoffsperoxyd (30%iges) fällt aus ganz schwach sauren Lösungen nach einigem Stehen einen voluminösen weißen Niederschlag von Zirkonperoxydat $HOOZr(OH)_3$, das beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Chlor entwickelt (Unterschied von Cerit- und Yttererden).

13. Natriumthiosulfat fällt in der Hitze alles Zirkon als Hydrat, dem stets S beigemischt ist (Trennung von Ferriion).

14. Kurkumapapier mit der salzsauren Lösung eines Zirkonsalzes befeuchtet und im Wasserbade getrocknet, färbt sich rotbraun (Unterschied von Th).

15. Salzsäure. Zur Identifizierung des Zirkons empfiehlt Rudolf Roer¹⁾ wie folgt zu verfahren: Man fällt das Zirkon in der Kälte mit Ammoniak, filtriert, wäscht und trennt den Niederschlag möglichst vom Filter und löst ihn in Salzsäure, oder wenn eine Entfernung vom Filter wegen zu geringer Menge nicht möglich ist,

¹⁾ Z. f. anorgan. Ch. 46 (1905), S. 456.

erwärmt man den Niederschlag samt Filter mit nicht zu starker Salzsäure und filtriert. Die salzsaure Lösung wird im Wasserbad fast zur Trockene verdampft und der Rückstand mit möglichst wenig Wasser aufgenommen. Zu der kalten, gesättigten Lösung fügt man tropfenweise konzentrierte Salzsäure, wodurch bei Anwesenheit von Zirkon ein reichlicher Niederschlag von Zirkonoxychlorid entsteht. Man löst den erhaltenen Niederschlag durch Erwärmen wieder auf und läßt erkalten. Nach einiger Zeit kristallisieren die feinen, seidenglänzenden Nadeln des Oxychlorids aus ($ZrOCl_2 + 8 H_2O$), die unter dem Mikroskop betrachtet charakteristische dünne Nadeln darstellen.

Unlösliche Metazirkonsäure führt man durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure (2 : 1) in Zirkonschwefelsäure über, löst diese in Wasser, fällt das Zirkon mit Ammoniak als Hydrat und verfährt mit diesem, wie oben angegeben.

16. Natriumjodat erzeugt in schwach sauren Lösungen einen weißen voluminösen Niederschlag von Zirkonjodat, löslich in heißer, verdünnter Salzsäure. (Beste Methode zur Trennung des Zirkons von Aluminium.)

17. Acetylaceton. Versetzt man eine Zirkonnitratlösung mit Acetylaceton und fügt soviel Sodalösung zu, als zur Lösung des ersteren erforderlich ist, so scheidet sich nach einigem Stehen das Dekahydrat des Zirkonacetylacetonats in Kristallen aus. Beim Lösen der Kristalle in Schwefelkohlenstoff färbt sich die Lösung nach einigen Stunden, schneller beim Erwärmen rot.¹⁾ (Charakteristische Reaktion für Zirkonium und Hafnium).

Reaktionen auf trockenem Wege.

ZrO_2 ist unschmelzbar in der Knallgasflamme (Unterschied von den übrigen Erden) und leuchtet daher sehr stark.

Hafnium Hf.²⁾ At.-Gew. = 178·6.

Ordnungszahl 72; Dichte 12·1; Atomvolumen 15·7; Wertigkeit 4.

Vorkommen: Das Hafnium kommt nur in geringen Mengen als Begleiter des Zirkoniums vor. Die Zirkonminerale enthalten meistens unter 1% Hafnium; mit relativ großem Hafniumgehalt zeichnen sich einige seltene radioaktive Mineralien aus, wie z. B. der Cyrtolit aus dem Staate New York mit bis zu 5·5% HfO_2 und der mit ihm fast identische Alvit aus Kragerö in Norwegen mit bis zu 4·6% HfO_2 .

Das Hafnium folgt als erstes vierwertiges Element auf die seltenen Erden. Es wurde 1923 von Coster und Hevesy auf

¹⁾ G. v. Hevesy und M. Lögstrup, B. 59, 1890 (1926).

²⁾ Vgl. G. v. Hevesy, Das Element Hafnium, Berlin 1927. Dasselbst über das optische Spektrum s. S. 26.

Grund von röntgenspektroskopischen Untersuchungen entdeckt. Obwohl das Hafnium fast das doppelte Atomgewicht besitzt wie das Zirkonium, sind seine chemischen Eigenschaften denen des Zirkoniums sehr ähnlich (z. B. identische Molekularvolumina der Oxyde und Acetylacetonate). Die Trennung von Zirkonium kann nur durch fraktionierte Kristallisation z. B. der Doppelfluoride oder der Doppeloxyalate ausgeführt werden. Die Kontrolle der Trennung geschieht auf röntgenspektroskopischem Wege.

Das metallische Hafnium wurde von Hevesy und Berglund durch Reduktion des K_2HfF_6 mit Natrium dargestellt.

Reaktionen auf nassem Wege.

Die Reaktionen des Hafniums sind denen des Zirkoniums sehr ähnlich.

1. Acetylaceton.¹⁾ Das Acetylacetonat verhält sich genau so wie beim Zirkon (Rotfärbung der Lösung in Schwefelkohlenstoff). Diese Reaktion eignet sich zur Unterscheidung von Hf und Zr von den seltenen Erden.

2. Ruffigallussäure (1, 2, 3, 5, 6, 7-Hexaoxyanthrachinon) wird von Hafnium in neutraler oder schwach saurer Lösung schneller und intensiver weinrot gefärbt als von Zirkonium, und in konzentrierter Salzsäurelösung verschwindet die Färbung beim Hafnium etwas früher.²⁾

3. Dichte des Oxyds. Da die Dichte des Zirkoniumoxyds ca. 5.75 (je nach der Art der Herstellung), die des Hafniumoxyds ca. 9.67 ist, orientiert die Dichtebestimmung eines Oxydgemisches über dessen Gehalt an den beiden Elementen.³⁾

Thorium Th. At.-Gew. = 232.1.

Ordnungszahl 90; Dichte 12.2; Atomvolumen 19; Schmelzpunkt $> 1700^\circ$, $< Pt.$ Wertigkeit 4; Potential: unedler als Mg.

Vorkommen: Thorit (Orangit) ($ThSiO_4$) mit 50—58% ThO_2 , Thorianit, ein auf Ceylon entdecktes Mineral mit 72—76% ThO_2 und 11—12% UO_2 ,⁴⁾ Monazit (PO_4 (Ce, La, Pr, Nd, Th)) mit 2—8% ThO_2 ; ferner geringe Mengen in Gadolinit oder Ytterit, dann in den seltenen Niobaten: Samarskit, Pyrochler, Euxenit⁵⁾ usw. Thorit, Monazit und Gadolinit sind durch Säuren, am besten durch Schwefelsäure, zersetzbar.

¹⁾ G. v. Hevesy und M. Lögstrup, Ber. 59, 1890 (1923).

²⁾ J. H. de Boer, Rec. 44, 1075 (1925).

³⁾ G. v. Hevesy und V. Berglund, Journ. Chem. Soc. London, 125, 2372 (1924).

⁴⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1905, S. 91.

⁵⁾ Euxenit ist wesentlich ein Titanat und Niobat von Ce, La, Pr, Nd, wozu besonders UO_2 und FeO tritt.

Die Darstellung des duktilen Metalls begegnet erheblichen Schwierigkeiten wegen seiner großen Affinität zum Sauerstoff und den negativen Elementen. Das Metall löst sich leicht in Mineralsäuren Salpetersäure wirkt passivierend.

Das kristallisierte Dioxyd ThO_2 hat das hohe spez. Gew. 10.2. Um das Oxyd in Lösung zu bringen, muß es mit Natriumbisulfat geschmolzen werden.

Schwerlösliche Fällungen erhält man mit vierwertigen Mineralsäuren: mit Ferrocyanwasserstoffsäure, Pyrophosphorsäure und vor allem Unterphosphorsäure. Das Thoriumsubphosphat ist selbst in starker mit Salzsäure unlöslich.

Das anhydrische Thoriumsulfat ist in eiskaltem Wasser leicht löslich aber metastabil. Beim Stehen bilden sich schwerer lösliche Hydrate mit 8 und mit 4 Molen Kristallwasser. Das Tetrahydrat ist bei 30° in 45%iger Schwefelsäure nur noch spurenweise löslich.¹⁾

Den wichtigsten Komplex bildet das Thorium mit Karbonation, nämlich $\text{Th}(\text{CO}_3)_5$ ''''', ferner existieren ziemlich stabile komplexe Oxalate, deren freie Säuren jedoch nicht beständig sind.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$

1. $(\text{NH}_4)\text{OH}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, KOH erzeugen eine weiße Fällung von $\text{Th}(\text{OH})_4$, unlöslich im Überschuß, leicht löslich in verdünnten Säuren. Bei Gegenwart von organischen Oxysäuren entsteht keine Fällung (Unterschied von Yttrium). Durch Glühen des Hydrats erhält man ThO_2 , das durch Schmelzen mit Natriumbisulfat oder Digestion mit konz. Schwefelsäure in Sulfat übergeht. Abrauchen des schwach geglühten ThO_2 auf dem Wasserbad mit konz. HCl oder HNO_3 wirkt peptisierend: Beim Übergießen mit Wasser geht das Thorhydrat fast klar als positiv geladenes Kolloid in Lösung. Wird das Oxyd, das ausschließlich basische Funktion zeigt, mehrere Stunden mit Salpetersäure gekocht und schließlich im Wasserbad zur Trockene verdampft, so löst sich nun der Rückstand ganz klar im Wasser.

Das frisch gefällte Thorhydrat läßt sich leicht in der Hitze durch Zusatz von Thornitrat und anderen Salzen peptisieren.²⁾

2. K_2CO_3 oder Na_2CO_3 fällt weißes Karbonat, löslich im Überschuß und daraus in der Kälte durch NH_3 nicht fällbar. Beim Kochen trübt sich die Lösung, klärt sich aber beim Erkalten.

3. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ fällt weißes Karbonat, leicht löslich im Überschuß; beim Erwärmen auf 50° fällt basisches Karbonat, das

¹⁾ Literatur siehe bei Meyer u. Hauser, Analyse der seltenen Erden und Erasäuren.

²⁾ Meyer u. Hauser, l. c.

sich beim Erkalten der Lösung wieder löst. NH_3 erzeugt in dieser Lösung keine Fällung.

4. BaCO_3 fällt Thoriumsalze vollständig in der Kälte.

5. K_2SO_4 erzeugt anfänglich nur eine schwache Trübung; beim Stehen jedoch scheidet sich alles Thorium in der Kälte, erst flockig, dann fein kristallinisch als $\text{Th}(\text{SO}_4)_3\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ aus; in der Wärme gefällt, hat das Salz die Zusammensetzung $\text{Th}(\text{SO}_4)_6\text{K}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$. Beide Salze sind in einer konzentrierten Kaliumsulfatlösung unlöslich, schwer löslich in verdünnter Salzsäure, langsam dagegen löslich in viel Wasser (Unterschied von Yttererden). Die entsprechende Natriumverbindung ist leicht löslich.

6. Oxalsäure fällt aus nicht zu sauren Lösungen alles Thor als weißes, kristallinisches Oxalat, so gut wie unlöslich in Oxalsäure und verdünnten Mineralsäuren.

Das Thoriumoxalat unterscheidet sich von den Oxalaten der übrigen seltenen Erden durch seine Beständigkeit gegen Salpetersäure. Beim Kochen mit Salpetersäure am Rückflußkühler oder Behandeln mit rauchender Salpetersäure, wobei einige Tropfen Permanganat katalytisch beschleunigen, wird jedoch quantitativ Nitrat gebildet.

Durch schwaches Glühen des Oxalats erhält man Thoriumdioxyd, das nach kurzem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure gelöst wird; die Lösung wird aber durch Zusatz von Wasser getrübt und ebenso durch Salpetersäure. Kocht man jedoch das Thoriumoxyd mehrere Stunden mit der Salpetersäure, so wird die Lösung nicht mehr durch Wasser getrübt; sie läßt sich ohne Zersetzung im Wasserbade zur Trockene verdampfen und der Eindampfrückstand löst sich in Wasser klar auf.

7. Ammonoxalat fällt ebenfalls Thoroxalat, das sich auch bei Siedehitze in einem großen Überschuß von Ammonoxalat leicht löst. Die Lösung bleibt nach dem Erkalten klar, vorausgesetzt, daß die ursprüngliche Thorlösung nicht gar zu viel freie Schwefelsäure enthielt und daß genügend Ammonoxalat verwendet wurde. Aus der siedenden Lösung des Ammondoppeloxalats scheidet HCl so gut wie alles Thor als Oxalat aus (Unterschied von Zr). Über die Zusammensetzung der verschiedenen komplexen Ammoniumthoriumoxalate vgl. O. Hauser und F. Wirth (Z. anorgan. Ch. 1912, Bd. 78, 75).

Bei Gegenwart von Ammonacetat erzeugt Ammonoxalat keine Fällung; durch HCl wird aus dieser Lösung fast alles Thor als Oxalat gefällt.

8. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ fällt in der Siedehitze alles Thorium als Hydrat $\text{Th}(\text{OH})_4$.

9. Fluorwasserstoff fällt in der Kälte aus verdünnten Lösungen einen voluminösen, weißen Niederschlag ($\text{ThF}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$),

der die ganze Lösung in eine Gallerte verwandelt, die weder von Wasser noch Flußsäure gelöst wird (Unterschied von Aluminium, Beryllium, Zirkonium und Titan).

10. Natriumsubphosphat $\text{Na}_2\text{H}_2(\text{P}_2\text{O}_6) + 4\text{H}_2\text{O}$ fällt nach M. Koss¹⁾ aus stark salzsaurer Lösung vollständig unlösliches amorphes Subphosphat $\text{ThP}_2\text{O}_6 + 11\text{H}_2\text{O}$, unlöslich in Wasser und Alkalien (Unterschied von den dreiwertigen Erden). Empfindlichste Reaktion des Thoriums. Diese Fällung eignet sich auch hervorragend zur quantitativen Abtrennung des Thoriums aus Monazitsand.

11. Kaliumjodat fällt weißes kristallinisches Thoriumjodat $\text{Th}(\text{JO}_3)_4$, in Gegenwart von überschüssigem Fällungsmittel sehr schwer löslich in Salpetersäure zum Unterschied von den dreiwertigen Erden, deren Jodate in Salpetersäure viel leichter löslich sind.

12. Wasserstoffperoxyd fällt aus schwach saurer Lösung weißes, gelatinöses Thoriumperoxydhydrat $\text{HOOTH}(\text{OH})_3$, löslich in Mineralsäuren.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Linienreiches Bogen- und Funkenspektrum, zum Nachweis wenig geeignet.

Seltene Erden.

Die Elemente Scandium und Yttrium in der 3. Kolonne des periodischen Systems und die Elemente mit den Ordnungszahlen 57 (Lanthan) bis 71 (Lutetium) bilden die Gruppe der seltenen Erden. Diese letztgenannte Reihe, welche eine Folge von 15 äußerst ähnlichen Elementen umfaßt, erscheint im System der Elemente als eine Periode für sich. Das zeigt schon der Umstand, daß mit den Ordnungszahlen die Atomgewichte gleichmäßig ansteigen.

Mit den Mitteln, die wir bis dahin in der Analyse verwendet haben, kommt eine Trennung dieser Elemente nicht in Frage. Dazu erweisen sich die Löslichkeitsunterschiede analoger Salze als zu gering. Außerdem wird die Trennung noch besonders erschwert durch die Leichtigkeit, mit der die Salze infolge ihres isomorphen Baues feste Lösungen bilden.

Es kann sich also für uns nur darum handeln, eine Orientierung über gemeinsame Eigenschaften zu geben und die Trennung der beiden wichtigsten Gruppen, der Cerit- und der Yttererden, kurz zu skizzieren.

Die seltenen Erden sind dreiwertig. Da wo die Reihe vom bisherigen Bauplan abweicht, beim Ce, treffen wir auch Vierwertigkeit an. Andeutungen davon zeigen sich auch noch beim näch-

¹⁾ Chem. Ztg. 36, 686 (1812). Zur Darstellung der Unterphosphorsäure oxydiert man nach S. Probst roten Phosphor durch portionenweises Eintragen in Hypochloritlösung von ca. 5°. Vgl. Z. anorg. Ch. 179, 155 (1929). Siehe auch bei Unterphosphorsäure.

sten Glied, dem Praseodym. Charakteristisch für die Gruppe ist die Schwerlöslichkeit der Oxalate noch in mineralsaurer Lösung. Die Hydroxyde $M(OH)_3$ sind unlöslich.

Der Unterschied im Basencharakter der einzelnen Metalle ist nur gering; er tritt in Erscheinung in der verschiedenen Hydrolysierbarkeit der Karbonate und der Stabilität der Sulfate beim Erhitzen. Vom Lanthan an nimmt die Basicität mit steigender Ordnungszahl langsam ab. Im normalen Teil der Kolonne vom Scandium zum Yttrium nimmt die Basicität wie üblich etwas zu.

Etwa die Hälfte der seltenen Erden bilden gefärbte Salze. Bei der spektroskopischen Untersuchung erweist sich die Färbung von besonderer Art: Während die Absorptionsbanden von anderen gefärbten Kationen meist breit und diffus erscheinen, sind diese bei den seltenen Erden gewöhnlich schmal und scharf begrenzt. Die locker gebundenen, farbabsorbierenden Elektronen befinden sich bei den seltenen Erden tief im Innern des Atoms und nicht in der äußersten Schale, wie Bohr sehr einleuchtend gezeigt hat. So wird es verständlich, daß von einem Element zum anderen weitgehende Farbänderungen auftreten können, während die chemischen Eigenschaften, welche von der unveränderten äußersten Elektronenschale bestimmt werden, praktisch konstant bleiben.

Verhältnismäßig einfach gelingt die Abtrennung der Ceriterden (Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und Samarium) von den beiden vorausgegangenen Gliedern (Scandium und Yttrium) und den folgenden Gliedern bis zum Lutetium, die man insgesamt als Yttererden bezeichnet, durch fraktionierte Fällung als Kaliumsulfatdoppelsalze von der Formel $M_2(SO_4)_3 \cdot 3 K_2SO_4$.¹⁾

Aus der neutralen Lösung der Ceriterden läßt sich das Cerium noch ziemlich gut mit Brom als $Ce(OH)_4$ abtrennen.²⁾

Für weitere Trennungen ist man auf langwierige fraktionierte Kristallisationen angewiesen.

Die Ceritmetalle.

Lanthan La. At.-Gew. = 138.9.

Ordnungszahl 57; Dichte 6.15; Atomvolumen 22.6; Schmelzpunkt 810°; Wertigkeit 3.

Das Lanthan ist stets dreiwertig. Es bildet farblose Ionen und ein weißes Oxyd La_2O_3 , das wenig in Wasser löslich ist mit alka-

¹⁾ Urbain empfiehlt als wirksamstes Verfahren zur rohen Trennung der seltenen Erden die Fraktionierung der Aethylsulfate, Ann. Chim. Phys. 19, 184 (1900); C. (1900) I, 516.

²⁾ O. Hauser und F. Wirth, Z. anal. Ch. 48, 679 (1909).

lischer Reaktion gegen Phenolphthalein. An der Luft nimmt es rasch Kohlendioxyd auf. Das Lanthanhydroxyd ist in der Reihe der seltenen Erden bei weitem die stärkste Base.

Charakteristisch für das $\text{La}(\text{OH})_3$ (im Unterschied zu den Hydraten aller andern seltenen Erden) ist seine Fähigkeit, Jod mit blauer Farbe zu absorbieren (Reaktion 7).

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Lanthannitrat $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

1. $(\text{NH}_4)\text{OH}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ fällen schlecht zu filtrierendes weißes basisches Salz. Gegenwart von Weinsäure verhindert die Fällung (Unterschied von Yttrium).

2. KOH und NaOH fällen weißes Lanthanhydroxyd $\text{La}(\text{OH})_3$, unlöslich im Überschuß, löslich durch Sättigen der Lösung mit Brom (Unterschied von Cer). Durch Behandlung mit Oxydationsmitteln entsteht keine Farbenänderung (Unterschied von Cer). $\text{La}(\text{OH})_3$ bläut rotes Lackmuspapier und zersetzt Ammonsalze in der Hitze unter Entwicklung von Ammoniak. Das geglühte Oxyd ist leicht löslich in verdünnten Säuren. Weinsäure verhindert die Fällung.

3. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, weiße Fällung, im Überschuß löslich, jedoch nicht leicht (Unterschied von Aluminium); nach längerer Zeit scheidet sich in der Kälte kristallinisches Lanthanammoniumkarbonat aus.

4. Oxalsäure, weiße kristallinische Fällung, unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels; auch in Ammonoxalat ist der Niederschlag nicht löslich (Unterschied von Zr- und Cerisalzen).

5. K_2SO_4 , weiße kristallinische Fällung ($\text{La}_2[\text{SO}_4]_3$, $3 \text{K}_2\text{SO}_4$) unlöslich in konzentrierter K_2SO_4 -Lösung.

6. Lanthansulfat ist nur in eiskaltem Wasser löslich; erwärmt man die gesättigte Lösung auf ca. 30°C , so findet eine reichliche Ausscheidung des Salzes statt (Unterschied von Cer).

7. Jod. Versetzt man eine kalte verdünnte essigsäure Lösung mit NH_3 , wäscht den schleimigen Niederschlag mit Wasser und bestreut mit etwas festem Jod, so entsteht eine allmählich die ganze Masse durchziehende Blaufärbung, welche wie die Blaufärbung von Jodstärke aussieht (Unterschied des Lanthans von allen anderen Erden). Durch Säuren und Alkalien wird die Blaufärbung zerstört.

8. HF fällt weißes, gelatinöses, später pulverig werdendes Lanthanfluorid ($\text{LaF}_3 + \text{H}_2\text{O}$), unlöslich im Überschuß des Fällungsmittels sowie in verdünnten Säuren; von stärkeren Mineralsäuren wird es nach und nach gelöst.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Charakteristisch für das Lanthan ist das Fehlen von Lumineszenz bei der Bestrahlung mit Kathodenlicht. Sehr empfindlich für den Nachweis ist das ultraviolette Bogenspektrum, speziell die intensiven Linien: 394·9; 398·9; 423·9; 433·4 $\mu\mu$.

Cerium Ce. At.-Gew. = 140·2.

Ordnungszahl 58; Dichte 6·8; Atomvolumen 20·7; Wertigkeit 3 und 4; Potential $\text{Ce}^{III}/\text{Ce}^{IV} = 1·6$.

Das Cer bildet zwei Oxyde: Ce_2O_3 und CeO_2 , welche Basenanhydride sind und Salze liefern. Die von Ce_2O_3 sich ableitenden Cerosalze sind farblos, die vom CeO_2 sich ableitenden Cerisalze orangerot.

Reaktionen auf nassem Wege.

A. Cerosalze.

Man verwende eine Lösung von Ceronitrat $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

1. NH_4OH und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ erzeugen eine weiße Fällung von $\text{Ce}(\text{OH})_3$, unlöslich im Überschuß, leicht löslich in Säuren. Bei Anwesenheit von Weinsäure, Citronensäure usw. erzeugen obige Reagentien keine Fällung (Unterschied von Y).

2. NaOH oder KOH erzeugen ebenfalls weißes $\text{Ce}(\text{OH})_3$, Gegenwart von Weinsäure usw. verhindert die Fällung. Das weiße $\text{Ce}(\text{OH})_3$ wird an der Luft allmählich gelb, indem es zu $\text{Ce}(\text{OH})_4$ oxydiert wird.

3. K_2CO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ erzeugen eine weiße Fällung, unlöslich im Überschuß.

4. Oxalsäure und Ammonoxalat fallen weißes Cerooxalat, unlöslich im Überschuß, ebenso unlöslich in verdünnten Mineral-säuren: Beim Glühen hinterbleibt in Säuren unlösliches schwachchamoisfarbiges CeO_2 .¹⁾ Ist das Oxalat mit Praseodymoxalat verunreinigt, so erhält man ein zimtbraunes Oxyd, das aber in verdünnten Säuren leicht löslich ist.

5. BaCO_3 fällt in der Kälte langsam alles Cer.

6. K_2SO_4 . Versetzt man eine neutrale Cerosalzlösung mit festem K_2SO_4 bis zur Sättigung, so fällt bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, rascher in der Hitze, alles Cer als kristallinisches Cero-

¹⁾ Nur wenn das Cerooxalat ganz rein ist, liefert es beim Glühen schwachchamoisfarbiges CeO_2 ; bei Anwesenheit von nur Spuren von Praseodym, die meistens vorhanden sind, erhält man das CeO_2 als hellgelbes Pulver.

kaliumsulfat ($Ce_2(SO_4)_3, 3 K_2SO_4$), ganz unlöslich in der konzentrierten Kaliumsulfatlösung, löslich aber in viel Wasser, leichter noch in starken Säuren. Aus schwach sauren Lösungen fällt alles Cer beim Übersättigen mit K_2SO_4 als $Ce_2(SO_4)_3, 2 K_2SO_4 + 2 H_2O$ (Unterschied von Al, Be und von den Yttererden).

Natriumsulfat verhält sich ganz ähnlich (Unterschied von Th und Zr).

7. HF erzeugt in neutralen und schwach sauren Lösungen von Cerosalzen einen gallertartigen Niederschlag, der nach längerem Erwärmen pulverig wird ($CeF_3 + H_2O$). Der Niederschlag ist in Flußsäure und Wasser fast unlöslich, löslich dagegen in starken Mineralsäuren (Unterschied von Al, Be, Zr und Ti).

8. H_2O_2 färbt neutrale Cerosalzlösungen gelb, aber nach Zusatz einer Säure verschwindet die Farbe sofort. Versetzt man eine Cerosalzlösung mit Ammoniak bis zu schwach ammoniakalischer Reaktion und hierauf mit Wasserstoffperoxyd, so wird der Niederschlag rot-orange gefärbt, etwa wie $Fe(OH)_3$. Dies ist die empfindlichste Reaktion auf Cer; sie rührt von Lecoq de Boisbaudran her. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist nach Melikoff und Klimenko¹⁾ $CeO_2, Ce_2O_3 + H_2O_2$ und nach Hauser und Wirth²⁾ $Ce(OH)_3OOH$.

9. Chlor. Versetzt man eine Cerosalzlösung mit einem Überschuß von Alkalihydroxyd und leitet Chlor ein, so färbt sich der Niederschlag gelb ($CeO_2 + 3 H_2O$). Nach längerem Einleiten von Chlor geht der Niederschlag glatt in Lösung.

10. Brom verhält sich wie Chlor, nur wird der Niederschlag durch einen Überschuß des Oxydationsmittels nicht gelöst (Unterschied von Lanthan und Didym).

11. Cerosalze lassen sich in saurer Lösung zu Cerisalzen oxydieren:

- a) durch Erhitzen mit PbO_2 und HNO_3 (1:2),
- b) durch Erhitzen mit Ammonpersulfat und etwas Schwefelsäure,
- c) durch Elektrolyse. Bei allen diesen Reaktionen färbt sich die Lösung gelb bis orange.

B. Cerisalze.

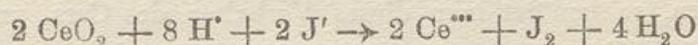
Man verwende eine Lösung von Cerinitrat $Ce(NO_3)_4$ oder von Ceriammoniumnitrat $Ce(NO_3)_4, 2 NH_4NO_3 + 1 H_2O$.

Charakteristisch für alle Cerisalze ist die schöne orangefarbene Farbe, ferner ihre große Neigung, schwer lösliche basische Salze zu bilden.

¹⁾ C. 1902, I, 172.

²⁾ Z. analyt. Ch. 1909, S. 688.

Bildung der Ceriverbindungen. Wie schon erwähnt, färbt sich das Cerohydrat an der Luft gelblich, indem es allmählich in Cerihydrat übergeht. Sofort findet dieser Übergang statt durch Anwendung von Chlor, Brom oder Hypochloriten. Versetzt man ein Cerosalz mit KOH und leitet Chlor ein, so geht die Oxydation rasch von statten; das weiße $Ce(OH)_3$ färbt sich hellgelb. Das entstandene $Ce(OH)_4$ ¹⁾ löst sich leicht in verdünnten Säuren mit orangeroter Farbe. In konzentrierter HCl löst es sich unter Chlorentwicklung und Bildung von Cerosalz. Erhitzt man das weiße Cerohydrat an der Luft, so verliert es Wasser und geht über in CeO_2 , eine in der Kälte fast weiße Verbindung (in der Hitze ist sie dunkelorange), die in konzentrierter HCl und HNO_3 ganz unlöslich ist. Bei Gegenwart von reduzierenden Substanzen, wie KJ, $FeSO_4$, löst es sich in Säuren unter Bildung von Cerosalzen; so in konzentrierter HCl bei Gegenwart von KJ unter Abscheidung von Jod:



Auch in konzentrierter H_2SO_4 löst sich das CeO_2 in der Wärme unter Sauerstoffentwicklung und Erzeugung von Cerosalz. Durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat läßt es sich leicht aufschließen; die Schmelze ist in viel heißem Wasser auf Zusatz von etwas Säure löslich.

Glüht man ein Gemisch von Cero- und Praseodymhydrat an der Luft, so resultiert eine zimtbraune Masse, welche alles Cer als Dioxyd enthält und sich mit Leichtigkeit unter Bildung von Cerisalzen in verdünnten Säuren löst. Durch Anwendung von konzentrierter HCl findet, unter Chlorentwicklung, Reduktion zu Cerosalz statt. Konzentrierte Salpetersäure löst es auf unter Bildung von Ceri- und Cerosalz, dabei findet stets eine deutliche Sauerstoffentwicklung statt.

Der Grund, weshalb sich die praseodymhaltige braune Masse in Säuren leicht löst, ist wahrscheinlich folgender: Das CeO_2 spielt wie MnO_2 und PbO_2 die Rolle eines Säureanhydrids; das braune Oxydgemisch kann daher das Praseodym als Praseodymsalz der Cersäure enthalten. Durch Behandeln dieses Salzes mit einer stärkeren Säure entsteht das Praseodymsalz dieser Säure unter Abscheidung von Cersäure (Cerihydrat), welche sich nun in der Hydratform leicht unter Bildung von Cerisalz löst.

Oxalsäure erzeugt in konzentrierten Cerisalzlösungen zuerst einen schmutzig-oranger gefärbten Niederschlag, der bei weiterem Zusatz von Oxalsäure gelb und gallertartig und schließlich kristallinisch wird. In großem Überschuß löst sich der Niederschlag mit

¹⁾ Durch langes Einleiten von Chlor geht der Niederschlag allmählich in Lösung.

gelber Farbe auf, trübt sich aber in der Kälte allmählich, rasch in der Hitze, indem das Cerisalz unter CO_2 -Entwicklung in Cerosalz übergeht und dann vollständig ausfällt (Unterschied von Th, Cerosalzen, La, Pr, Nd und den Yttererden).

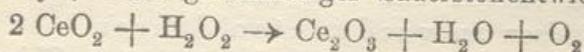
Ammonoxalat verhält sich ähnlich der Oxalsäure.

Basische Cerisalze. Verdampft man eine Cerinitratlösung bis zur Sirupkonsistenz im Wasserbade, so löst sich nach dem Erkalten die Masse in Wasser leicht auf; die Lösung läßt sich auch sieden, ohne sich zu trüben. Fügt man aber ein wenig HNO_3 hinzu, so entsteht sofort eine gelbe Fällung von basischem Nitrat und durch Zusatz von mehr Säure löst sich das Salz wieder auf. Durch Versetzen der Cerinitratlösung mit viel Wasser wird das Salz stark hydrolytisch gespalten; das basische Salz ist als Hydrosol vorhanden, das durch den Säurezusatz in die unlösliche Form, das Hydrogel, übergeht.

Da La, Pr und Nd unter diesen Umständen keine basischen Salze liefern, so benützt man dieses Verhalten des Cers, um es von jenen zu trennen.

Recht charakteristisch für Cerverbindungen ist ihre Fähigkeit in stark salpetersaurer Lösung mit Ammonnitrat leicht kristallisierbares Ceriammonnitrat zu bilden $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4, 2 \text{NH}_4\text{NO}_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$.

Alle Cerisalze lassen sich durch Reduktionsmittel leicht in Cerosalze zurück verwandeln, so durch Alkohol, HJ , SO_2 , H_2S , HNO_2 , H_2O_2 usw. Die orange gefärbten Lösungen werden entfärbt; bei Anwendung von Wasserstoffperoxyd, unter gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung:



Reaktionen auf trockenem Wege.

Boraxperle in der Oxydationsflamme heiß: dunkelrot; kalt: hellgelb bis fast farblos; in der Reduktionsflamme ist die Perle völlig farblos. Bei Anwesenheit von stark geglühtem Cerdioxyd bleibt dieses in der Perle suspendiert, wodurch sie trübe und gelblich erscheint.

Praseodym Pr. At.-Gew. = 140.9.

Ordnungszahl 59; Dichte 6.47; Atomvolumen 22; Schmelzpunkt 940° ; Wertigkeit 3 (4).

Das Praseodym ist nur schwer von seinen Nachbarelementen Lanthan und Neodym¹⁾ frei zu erhalten. Bei der fraktionierten Kristallisation der Mangandoppelnitrate scheidet es sich zwischen den lanthan- und neodymreichen Fraktionen aus.

¹⁾ Gemischte Salze von Praseodym und Neodym wurden früher als Didym-salze bezeichnet und für Gemische der beiden Elemente das Symbol Di gebraucht.

Die Salze sind grün, das Sesquioxyd Pr_2O_3 ist gelb. Es läßt sich durch Schmelzen mit Kaliumnitrat zu schwarzem Dioxyd PrO_2 oxydieren.

Beim Glühen im Sauerstoff entstehen offenbar salzartige Verbindungen der beiden Oxyde, z. B. das braunschwarze Pr_4O_7 . In wässriger Lösung scheint die Oxydation von Praseodym(3)salzen zur vierwertigen Stufe nicht zu gelingen. Das Peroxyd oxydiert konz. HCl beim Erhitzen zu Chlor, Ceroion zu Cerion und Manganion zu Permanganat.

In den Fällungsreaktionen stimmt das Praseodym mit dem Lanthan überein, gibt aber nicht die Blaufärbung des Hydroxyds mit Jod.

Das Absorptionsspektrum des Praseodyms ist besonders einfach gebaut. Es weist 5 Absorptionsstreifen auf, die sich bei fortgesetzter Verdünnung in ganz schmale, scharf begrenzte Banden auflösen, deren Absorptionsmaxima wie folgt liegen: 596·4; 588·2; 481·3; 468·8; 444·2 $\mu\mu$.

Um das farblose Lanthan in Praseodymsalzen zu erkennen, ist die Prüfung im Funkenspektrum erforderlich.

Neodym Nd. At.-Gew. = 144·3.

Ordnungszahl 60; Dichte 6·96; Atomvolumen 20·5; Schmelzpunkt 840°; Wertigkeit 3.

Das Neodym stellt nächst dem Cer und Lanthan die wichtigste seltene Erde im Cerit und Monazitsand dar.

Durch fraktionierte Kristallisation der Magnesium- und Mangan-doppelnitrate reichert sich das Neodym in den Mutterlaugen an.

Die Neodymsalze sind violettrosa, im auffallenden Licht bläulich fluoreszierend. Das reine Oxyd ist hellblau. Schon kleine Mengen von beigemischtem Praseodym bedingen eine charakteristische Braunfärbung des Oxyds. Die Fällungsreaktionen sind denjenigen des Praseodyms vollkommen analog.

Neodymsalze zeigen im ganzen sichtbaren Spektralgebiet eine Reihe von scharf begrenzten, intensiven Absorptionsbanden, die sich zum Nachweis des Neodyms sehr gut eignen. So z. B. die Banden bei 677·5; 627·8; 571·6; 521·6; 520·4; 474·5 $\mu\mu$.

Anwesenheit von:

Praseodym	gibt eine Absorptionsbande	bei	481	$\mu\mu$
Samarium	" "	"	"	463 "
Erbium	" "	"	"	422 "

Samarium Sm. At.-Gew. = 150·4.

Ordnungszahl 62; Dichte 7·8; Atomvolumen 19·3; Schmelzpunkt ca. 1300°; Wertigkeit 3 (2).

In der Reihe der Ceriterden läßt sich das Samarium durch fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate nach dem Neodym in den Mutterlaugen anreichern.

In dieser Form ist das Verfahren aber sehr unvollkommen. Viel rascher geht die Anreicherung von statten, wenn man ein weiteres leicht entfernbare Nitrat zusetzt, das mit den Erdsalzen isomorph kristallisiert und dessen Löslichkeit möglichst zwischen den Salzen liegt, die man zu trennen wünscht. Durch einen solchen Zusatz wird die Wahrscheinlichkeit der Mischsalzbildung der Erden untereinander vermindert, und somit die Chancen ihrer Trennung erhöht. Nach diesem Prinzip haben Urbain und Lacombe¹⁾ mit Verwendung von Magnesium-Wismuthnitrat das Samarium von den übrigen Ceriterden getrennt. Nach demselben Verfahren läßt sich auch die Gruppe der Ceriterden (O. Z. 57—62) von den Yttererden, den Elementen mit der O. Z. 63—71 trennen.

Das Samarium bildet ein gelbgefärbtes Sesquioxyd Sm_2O_3 . Die Farbe der dreiwertigen Salze ist topasgelb. Bemerkenswert ist die Bildung des rotbraunen Dichlorids SmCl_2 ,²⁾ das aus dem gelben Trichlorid beim Erhitzen im Wasserstoff entsteht.

Die Fällungsreaktionen sind denjenigen des Neodyms vollkommen analog. Zum Nachweis des Samariums in einem Erdgemisch ist man auf die spektroskopische Untersuchung angewiesen. Intensive Absorptionsbanden liegen nach Demarçay³⁾ bei den folgenden Wellenlängen:

498, 417·4, 407·7, 403·5—403·0 $\mu\mu$.

Zur Prüfung auf spurenweise Verunreinigungen muß das Bogenspektrum verwendet werden.

Ebenso wie die Metalle der Eisengruppe sind auch die gefärbten seltenen Erden paramagnetisch. In einigen Fällen ändert sich der Paramagnetismus sogar erheblich von einem Element zu seinem Nachbarn, während sich die chemischen Eigenschaften nur sehr wenig ändern. So zeigt z. B. das Samarium eine viel geringere Magnetisierbarkeit als das folgende Europium und das um zwei und drei Stellen vorangehende Neodym und Praseodym, wie die folgende Tabelle zeigt.⁴⁾

¹⁾ Compt. rend. 137, 792 (1903); 138, 84, 1166 (1904).

²⁾ Matignon und Cazes, Compt. rend. 142, 83 (1906).

³⁾ Compt. rend. 130, 1185 (1900).

⁴⁾ Werte von St. Meyer aus Stoner, Magnetism and Atomic Structure, 166 (1926).

Dreiwertige Ionen der Elemente	Pr	Nd	Il	Sa	Eu	Gd	Dy
Ordnungszahl	59	60	61	62	63	64	66
Magnetische Momente	17·3	17·5	—	7·0	18·0	40·2	53·0

Die Messung der Magnetisierbarkeit mit der magnetischen Wage von Curie und Cheneveau kann nach Urbain und Jantsch¹⁾ dazu verwendet werden, um die Anreicherung des Samariums bei einer Fraktionierung messend zu verfolgen.

Die Gruppe der Yttererden umfaßt die seltenen Erden mit den Ordnungszahlen 63—71, nebst Scandium und Yttrium.

Eine weitere Unterteilung der Gruppe, auf die wir aber nicht näher eingehen können, ergibt sich aus dem genauen Studium der Löslichkeitseigenschaften.²⁾

Für die Reindarstellung dieser Elemente ist man wegen ihres unedeln Charakters auf die Elektrolyse angewiesen, begegnet aber erheblichen Schwierigkeiten wegen dem hohen Schmelzpunkt der Metalle und der leichten Flüchtigkeit der Halogenide.

Wir begnügen uns im folgenden damit, die Reaktionen des Yttriums und Erbiums kurz zusammenzustellen.

Das Yttrium bildet einen wesentlichen Bestandteil des Gadolinitits $(\text{Fe, Be})\text{O} \cdot \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_2\text{O}_5$ und des Yttrotantalits $(\text{Nb, Ta})\text{O}_4\text{Y}$ und wird hier vom Erbium begleitet. Auch im Cerit, Thorit und Monazit kommen diese Elemente vor.

Bei der fraktionierten Fällung mit Kaliumkobaltcyanid aus salzsaurer Lösung erfolgt, wie zu erwarten ist, eine besonders rasche Anreicherung des Yttriums in der Mutterlauge.³⁾

Gadolinitmetalle.

Yttrium Y. At.-Gew. = 88·93.

Ordnungszahl 39; Dichte 3·8; Atomvolumen 23; Wertigkeit 3.

Erbium Er. At.-Gew. = 167·7.

Ordnungszahl 68; Dichte 4·77; Atomvolumen 35; Wertigkeit 3.

¹⁾ Compt. rend. 147, 1286 (1908).

²⁾ Vgl. Meyer und Hauser l. c.

³⁾ Vgl. Willand und James, Am Soc. 38, 1198 (1916).

Reaktionen auf nassem Wege.

Yttrium: Y^{III} farblos, Oxyd Y_2O_3 weiß

1. NH_4OH , $(NH_4)_2S$ fällt weißes Hydrat, unlöslich im Überschuß. Weinsäure verzögert, verhindert aber die Fällung nicht.

2. KOH und $NaOH$ fallen weißes Hydrat, unlöslich im Überschuß; Anwesenheit von Weinsäure verhindert die Fällung nicht; es fällt Yttriumtartrat (Unterschied von Al, Be, Th und Zr). Durch Glühen erhält man das Oxyd, das in Säuren leicht löslich ist.

3. $(NH_4)_2CO_3$ erzeugt eine weiße Fällung von Karbonat, leicht löslich im Überschuß; nach längerem Stehen trübt sich die Lösung unter Abscheidung von Doppelsalzen: $Y_2(CO_3)_3$, $2(NH_4)_2CO_3 + 2H_2O$.

4. K_2CO_3 , Na_2CO_3 erzeugen weißes Karbonat, leicht löslich im Überschuß; nach einigen Stunden scheidet sich unlösliches Doppelsalz ab.

5. $BaCO_3$ fällt Yttrium in der Kälte nicht und nur sehr unvollständig in der Hitze.

6. Oxalsäure fällt weißes Yttriumoxalat, unlöslich im Überschuß, schwer löslich in verdünnter HCl , dagegen leicht löslich in mäßig starker Salzsäure; in Ammonoxalat merklich löslich.

7. K_2SO_4 bildet in K_2SO_4 -Lösung lösliche Doppelsalze (Unterschied von Zr, Th, Ce, La, Pr und Nd)

8. HF erzeugt weißes, amorphes YF_3 , beim Erwärmen

Erbium: Er^{III} tief rosa, Oxyd hell rosa.

Verhält sich wie Yttrium. Weinsäure verhindert die Fällung.

Verhält sich wie Yttrium. Weinsäure verhindert die Fällung.

Verhält sich wie Yttrium, nur trübt sich die Lösung beim Stehen nicht.

Verhält sich wie Yttrium, nur trübt sich die Lösung beim Stehen nicht.

Erbium wird weder in der Hitze noch in der Kälte gefällt.

In Erbiumlösungen erzeugt Oxalsäure eine hellrote, sandige Fällung; sonst wie Yttrium.

Bildet ein in K_2SO_4 -Lösung lösliches Doppelsalz.

HF erzeugt einen rötlichen gallertartigen Niederschlag, un-

pulverig werdend, in H_2O und HF unlöslich (Unterschied von Al, Be, U und Ti).

Yttriumlösungen geben kein Absorptionsspektrum im sichtbaren Gebiet.

Einige intensive Linien des Bogenspektrums sind: 371·0; 407·7; 412·8; 437·5 $\mu\mu$.

löslich in HF, löslich in starken Mineralsäuren.

Erbiumlösungen geben ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit Banden bei: 653; 523; 487; 450; 442 $\mu\mu$.

Intensive Linien des Funkenspektrums: 331·3; 337·3; 349·9; 369·3; 389·6; 390·6 $\mu\mu$.

Das glühende Oxyd zeigt typische Emissionslinien, die mit den oben erwähnten Absorptionsbanden der Lösung zusammenfallen.

Analyse des Gadolinit (Cerits).

Der Gadolinit enthält: SiO_2 , Y_2O_3 , Er_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , BeO , CaO , MgO , Na_2O , H_2O und oft Metalle der H_2S -Gruppe.

Ca. 2 g des feingepulverten Minerals werden mehrmals mit konz. HCl, unter Zusatz von etwas HNO_3 , im Wasserbade zur Trockene verdampft, wodurch das Mineral vollständig zersetzt wird. Man befeuchtet die trockene Masse mit 5 cm konz. HCl, läßt die Säure eine Viertelstunde einwirken, fügt dann ca. 100 cm Wasser hinzu und filtriert die Kieselsäure ab. Im Filtrat befinden sich die Metalle. Man sättigt dasselbe mit H_2S , um die Metalle der H_2S -Gruppe zu entfernen und filtriert. Das Filtrat wird durch Eindampfen von H_2S und dem größten Teil der freien Säure befreit, stark mit Wasser verdünnt und nach und nach unter beständigem Umrühren in eine siedende verdünnte Lösung von Oxalsäure gegossen und nach dem Erkalten filtriert:

Niederschlag: Ce, La, Pr, Nd, Y und Er als Oxalate.

Lösung: Be, Al, Fe, Ca, Mg und Na.

Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und in einer Porzellanschale geglüht, wobei man ein Gemenge der Oxyde der seltenen Metalle von zimtbrauner Farbe erhält. Man löst in möglichst wenig HNO_3 nach Zusatz von wenig Alkohol (um Cerosalz in Cerosalz zu verwandeln), verdampft im Wasserbade zur Trockene, löst in möglichst wenig Wasser und versetzt die Lösung mit neutralem, festem K_2SO_4 im Überschuß, erhitzt zum Sieden, läßt über Nacht stehen, filtriert und wäscht einigemal mit einer konzentrierten Kaliumsulfatlösung.

Niederschlag: Ce, La, Pr und Nd als $\text{R}_2(\text{SO}_4)_3$, 3 K_2SO_4
Lösung Y und Er als $\text{R}_2(\text{SO}_4)$, 3 K_2SO_4

Man löst den Niederschlag in Wasser nach Zusatz von etwas HCl, fällt mit Oxalsäure, wäscht, trocknet, glüht und löst die entstandenen Oxyde in möglichst wenig HCl, fällt sorgfältig mit Natronlange unter Anwendung eines möglichst geringen Überschusses, fügt 1—2 cm Brom hinzu, schüttelt 3—4 Minuten und filtriert:

Niederschlag
Lösung
Ce(OH)₄
La, Pr, Nd.

Man fällt mit NH_4OH und $[\text{NH}_4]_2\text{S}$ filtriert u. prüft das Filtrat wie gewöhnlich auf Mg und Na. Der Niederschlag, enthaltend $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, FeS und CaC_2O_4 , wird filtriert, gewaschen, getrocknet, schwach geglüht und bis zur völligen Lösung mit konz. HCl im Wasserbade auf Zusatz von 1 cm HNO_3 digeriert, die überschüssige Säure verjagt, mit wenig Wasser aufgenommen, mit Ammoniak gefällt und filtriert. Im Filtrat befindet sich jetzt nur das Calcium, welches wie gewöhnlich als Karbonat abgeschieden und nachgewiesen wird. Den Niederschlag, bestehend aus $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$, löst man in möglichst wenig HCl, verdampft fast zur Trockene und versetzt mit einem reichlichen Überschuß von Ammonkarbonatlösung, fügt ein wenig $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ hinzu, läßt über Nacht stehen, filtriert und prüft den Niederschlag wie gewöhnlich auf Eisen und Aluminium.

Das nunmehr eisen- und aluminiumfreie Filtrat erhitzt man zum Kochen, erhält längere Zeit im Sieden und filtriert.

<p>Man wäscht, löst in HNO_3, versetzt die gelborange gefärbte Lösung mit H_2O_2 bis zur Entfärbung u. fügt verdünntes Ammoniak hinzu, wobei ein brauner roter Niederschlag entsteht, der die Anwesenheit des Ce anzeigt.</p>	<p>Man säuert mit HCl an, kocht bis zum völligen Vertreiben des Broms und fällt mit Oxalsäure, filtriert, wäscht, trocknet, glüht, löst die Oxyde in möglichst wenig HNO_3 und untersucht das Absorptionsspektrum auf die Banden von Pr und Nd an.</p>	<p>skop; schwarze Absorptionsbänder zeigen Er an. Prüfung auf Y: Man versetzt die Lösung mit HF; ein weißer amorpher Niederschlag unlöslich in HF, zeigt Y an.</p>	<p>Niederschlag</p>	<p>Lösung</p>	<p>Basisches Berylliumkarbonat. Man löst in HCl, versetzt die Lösung mit KOH im Überschuß, wobei sich der entstehende Niederschlag löst. Man verdünnt etwas mit Wasser und kocht. Ein weißer Niederschlag zeigt Be an.</p>	<p>Wird vernachlässigt.</p>
<p>Prüfung auf La: Man versetzt die Lösung mit Ammonacetat und fällt mit sehr verdünntem Ammoniak in der Kälte, filtriert durch Asbest, wäscht dreimal mit H_2O und bringt ein Körnchen festes Jod auf den Niederschlag. Eine nach wenigen Minuten eintretende Blaufärbung des Niederschlages zeigt La an.</p>	<p>Prüfung auf La: Man versetzt die Lösung mit Ammonacetat und fällt mit sehr verdünntem Ammoniak in der Kälte, filtriert durch Asbest, wäscht dreimal mit H_2O und bringt ein Körnchen festes Jod auf den Niederschlag. Eine nach wenigen Minuten eintretende Blaufärbung des Niederschlages zeigt La an.</p>					

Tantal Ta. At.-Gew. = 181.5.

Ordnungszahl 73; Dichte 16.64; Atomvolumen 10.9; Schmelzpunkt 2798°; Wertigkeit 5 (4), (3) und (2) ¹⁾

Tantal und Niob kommen gemeinsam in der Natur vor und können sich in ihren Mineralien vertreten.

Vorkommen. In Form von Metasäuren treten diese Elemente in den isomorphen Mineralien Tantalit ($[\text{TaO}_3]_2\text{Fe}$) und Niobit, auch Columbit genannt ($[\text{NbO}_3]_2\text{Fe}$), auf.

Im Tantalit ist stets ein Teil der Tantalsäure durch Niobsäure und ein Teil des Eisens durch Mangan isomorph vertreten. Niobit verhält sich analog.

In Form der Pyrosäuren kommen beide Elemente in isomorpher Mischung im Yttrotantalit ($[\text{Ta}_2\text{O}_7]_3\text{Y}_4$ und $[\text{Nb}_2\text{O}_7]_3\text{Y}_4$) vor, und endlich, besonders das Tantal, als Stellvertreter der Phosphorsäure im Monazit $\text{PO}_4[\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}]$. In den genannten Mineralien findet sich fast immer Zinn und oft auch Wolfram und umgekehrt findet man häufig im Zinnstein und Wolframit kleine Mengen Niob- und Tantalsäure. Ferner sind noch zu nennen: der Dysanalit = Perowskit (CaTiO_3) mit einer Beimischung von Calciumniobat $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$, dann Pyrochlor, das sich vom Dysanalit durch das Vorherrschen von Calciumniobat unterscheidet.

Das metallische Tantal, das erst 1905 von Werner von Bolton²⁾ in zusammenhängenden Stücken erhalten wurde, ist ein duktiles Metall von stahlgrauer Farbe, das sich zu Blech und Draht ausziehen läßt. Durch geringe Verunreinigungen wird es sehr hart, härter als der beste Werkzeugstahl. Beim Glühen an der Luft verändert es sich fast gar nicht; es läuft dabei gelb bis blau an, indem es sich mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt. Durch Glühen im Sauerstoffstrome verbrennt es leicht zu schneeweißem Ta_2O_5 , das nach langer Digestion mit Flußsäure gelöst wird. Tantal wird durch Kochen mit Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser gar nicht angegriffen. Flußsäure greift es langsam an; wird aber Tantalblech im Platintiegel mit Flußsäure übergossen und schwach erwärmt, so löst sich das Metall unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf. Dabei absorbiert es Wasserstoff, wodurch es brüchig wird.

Versetzt man die konzentrierte Lösung in Flußsäure mit konzentrierter Kalilauge, so aber, daß die Lösung noch sauer bleibt, so scheidet sich kristallinisches Kaliumtantalfuorid $(\text{TaF}_7)\text{K}_2$ aus. Ver-

¹⁾ Die Chloride des 4-, 3- und 2-wertigen Tantals entstehen nach O. Ruff bei der Reduktion des Pentachlorides mit Aluminium unter Luftabschluß.

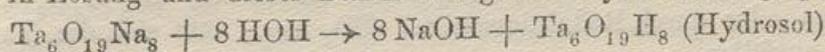
Die Analogie mit dem Vanadin spricht ebenfalls für die oben genannten Wertigkeiten. Nach V. Sidgwick, The Electronic Theory of Valency, S. 282, ist das Ta sicher 2- und 3-wertig, wahrscheinlich auch 4-wertig.

²⁾ Z. f. Elektrochemie, 11, 45 (1905).

dampft man diese Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum völligen Entweichen der Flußsäure und behandelt nach dem Erkalten mit wenig Wasser, so erhält man eine klare Lösung, welche aber beim weiteren Verdünnen mit Wasser sich allmählich trübt, beim Kochen sofort.

Das Tantal bildet zwei Oxyde Ta_2O_5 und Ta_2O_4 . Das Pentoxyd zeigt ausgesprochen amphoteren Charakter und gibt dementsprechend sowohl mit Säuren als auch mit Laugen Salze. Beide Salzreihen werden sehr leicht unter Abscheidung von Tantalsäure hydrolysiert. Die Tantalsäure polymerisiert sehr leicht zu Polysäuren. In geglähtem Zustande ist Tantalpentoxyd in keiner Säure löslich. Durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat wird es aufgeschlossen, aber beim Behandeln der Schmelze mit Wasser, namentlich in der Wärme, wird fast alles Tantal gefällt. Die so gefällte Tantalsäure löst sich leicht in Schwefelsäure nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd.¹⁾ Durch Glühen mit Ammonfluorid wird das Tantalpentoxyd vollständig verflüchtigt. Als Säureanhydrid verwandelt sich das Ta_2O_5 , durch Schmelzen mit ätzenden Alkalien im Silbertiegel, oder Na_2CO_3 im Platintiegel leicht in Alkalitantalat. Bekannt sind Meta- und Hexatantalate, wovon nur die letzteren in Wasser löslich sind.

Das Kaliumhexatantalat ($K_8Ta_6O_{19} + 16 H_2O = K_8 \left[\begin{smallmatrix} (Ta_2O_5)_3 \\ O_4 \end{smallmatrix} \right] + 16 H_2O$) ist in Wasser und Kalilauge löslich, das Natriumsalz nur sehr schwer in Wasser, nicht aber in Natronlauge. Behandelt man das Natriumhexatantalat mit heißem Wasser, so geht ein Teil in Lösung und dieser Teil ist weitgehend hydrolytisch gespalten:



Leitet man in diese Lösung CO_2 , so wird, nach Hauser und Levite²⁾, die Tantalsäure vollständig ausgeflockt (Unterschied von Niobsäure). Alle übrigen Tantalate sind in Wasser unlöslich.

Das dunkel gefärbte Oxyd Ta_2O_4 entsteht durch Reduktion von Ta_2O_5 in einem Wasserstoff- oder Kohlenoxydstrom bei hoher Temperatur, sowie durch anodische Oxydation des Metalls; es ist ein völlig indifferenten Körper. Wahrscheinlich ist das Ta_2O_4 als ein Tantal(3)orthotantalat aufzufassen von der Formel: $TaO_3 \cdot TaO$.

Das Tantal vermag mit Flußsäure und Oxalsäure ziemlich beständige Komplexe zu geben, weniger beständige mit Mannit und Weinsäure.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Kaliumhexatantalat.

1. Säuren. a) H_2SO_4 bringt in der Kälte, auch in verdünnten Alkalitantalatlösungen, eine Fällung von Tantalsäure hervor,

¹⁾ Vgl. L. Weiß u. M. Landecker, Z. f. anorgan. Ch. 64 (1909), S. 65.

²⁾ Z. f. angew. Ch. 1912, S. 100.

die durch Kochen fast quantitativ wird. Konzentrierte H_2SO_4 löst die durch verdünnte Schwefelsäure gefällte Tantalsäure beim Erwärmen auf; nach dem Erkalten fällt beim Verdünnen mit Wasser die Tantalsäure wieder aus (Unterschied von Niobsäure).

b) HCl erzeugt in konzentrierten Lösungen anfangs eine Fällung, die sich im Überschuß zu einer opalisierenden Flüssigkeit löst. Aus dieser salzsauren Lösung fällt H_2SO_4 schon in der Kälte die Tantalsäure wieder aus, die Abscheidung ist aber nicht quantitativ, auch nicht beim Kochen.

c) HNO_3 verhält sich wie HCl .

d) SO_2 fällt die Tantalsäure quantitativ (unlöslich im Überschuß).

e) CO_2 fällt aus der alkalischen Lösung Tantalsäure (Unterschied von Niob).

2. NH_4OH und $(NH_4)_2S$ fallen infolge ihrer neutralisierenden Wirkung aus der salzsauren Lösung der Tantalsäure entweder die Tantalsäure oder ein saures Ammoniumtantalat; Weinsäure verhindert die Fällung.

3. Na_2CO_3 fällt aus salzsaurer Lösung die Tantalsäure teilweise aus, die sich im Überschuß des Fällungsmittels in der Kälte wieder löst.

4. Salicylsäure löst frischgefälltes Gel von Tantalsäure nicht (Unterschied von Titan).

5. H_2O_2 löst beim Erwärmen frisch gefällte Tantalsäure äußerst leicht auf, wenn eine Base oder Säure zugegen ist. Aus der H_2O_2 -haltigen Lösung läßt sich die Tantalsäure durch die vorhergehenden Reagenzien nicht ausfällen; erst nach Zerstörung des H_2O_2 durch Kochen oder durch Reduktionsmittel (SO_2 usw.) läßt sich die Tantalsäure ausfällen.

6. $K_3[Fe(CN)_6]$ und $KCNS$ erzeugen weiße Fällungen.

7. $K_4[Fe(CN)_6]$ erzeugt in saurer Lösung eine gelblichweiße Fällung, welche auf Zusatz von wenigen Tropfen NH_3 braun wird.

8. $[KF_2]H$. Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Tantalsäure in Flußsäure mit KF , so entsteht das schwer lösliche $K_2[TaF_7]$, welches sich in Form von rhombischen Nadeln ausscheidet (200 Teile H_2O lösen 1 Teil Salz) (Unterschied von Niob). Kocht man die Lösung des Kaliumtantalfuorids, so scheidet sich das sehr schwer lösliche Oxyfluorid aus ($K_4Ta_4O_5F_{14}$). Durch diese Reaktion kann die kleinste Menge Tantal neben Niob nachgewiesen werden.

9. Zink und HCl erzeugen keine gefärbten Lösungen (Unterschied von Niob).

10. $SeOCl_2$ und H_2SO_4 ¹⁾ löst geglühtes Ta_2O_5 nicht; Nb_2O_5 wird dagegen unter denselben Bedingungen gelöst.

¹⁾ H. B. Merrill, Am. Soc. 43, 2378 (1921).

Reaktionen auf trockenem Wege.

Das Ta_2O_5 ist ganz unerschmelzbar. Die Phosphorsalzperle bleibt sowohl in der Oxydations- als auch in der Reduktionsflamme farblos. Zusatz von $FeSO_4$ bewirkt keine blutrote Färbung (Unterschied von Ti).

Das Bogen- und Funkenspektrum des Tantals ist im blauen und violetten Gebiete sehr linienreich. Eine wichtige Linie liegt bei $331.1 \mu\mu$. Für weitere Linien vgl. Meyer und Hauser, Die Analyse der seltenen Erden, S. 189.

Niob Nb. At.-Gew. = 93.5.

Ordnungszahl 41; Dichte 12.7; Atomvolumen 7.4; Schmelzpunkt 1950° ¹⁾; Wertigkeit 5, (4) und 3; Normalpotential $Nb^{III}/Nb^V =$ ca. -0.1 .

Vorkommen: Siehe Tantal.

Das metallische Niob hat große Ähnlichkeit mit dem Tantal; es ist jedoch weniger duktil; von Säuren wird es leichter angegriffen.

Das Niob bildet die Oxyde Nb_2O_3 , ²⁾ Nb_2O_4 und Nb_2O_5 . Das Nb_2O_4 entsteht wie das Ta_2O_4 durch Reduktion des Pentoxyds mit H_2 oder CO bei höherer Temperatur. Das Niobpentoxyd ist das wichtigste Oxyd, es verhält sich amphoter, der saure Charakter ist jedoch stark vorwiegend. In schwefelsaurer Lösung kann das 5-wertige Niob mit Zink und Cadmium ³⁾ oder besser elektrolytisch zur 3-wertigen Stufe reduziert werden. ⁴⁾

Das Nb_2O_5 ist wie das Ta_2O_5 in geglühtem Zustande in Säuren unlöslich. Durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat wird Niobpentoxyd aufgeschlossen. Die Schmelze löst sich in kaltem Wasser, scheidet aber beim Erhitzen die Niobsäure größtenteils wiederaus. Durch Schmelzen mit KOH oder K_2CO_3 bildet sich leicht das in Wasser lösliche Kaliumhexaniobat ($K_8Nb_6O_{19} + 16H_2O$). Das Natriumsalz ist in Natronlauge unlöslich, löslich in Wasser. Die Natriumhexaniobate erleiden in wässriger Lösung weitgehende Hydrolyse: $Nb_6O_{19}Na_8 + 8H_2O \rightarrow 8NaOH + Nb_6O_{19}H_8$ (Hydrosol).

¹⁾ Werner von Bolton, Chem. Zentralbl. (1905), I, 586.

²⁾ Nb_2O_3 entsteht bei der Reduktion des Nb_2O_5 mit schmelzendem Magnesium.

³⁾ W. D. Treadwell, Helv. 5, 810 (1922).

⁴⁾ J. Kiehl und D. Hart, Am. Soc. 50, 1608 (1928).

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung des Kaliumhexaniobats.

1. Säuren erzeugen in Alkali niobatlösungen eine weiße amorphe Fällung von Niobsäure, nur wenig löslich in überschüssiger Säure. Konzentrierte H_2SO_4 löst die Niobsäure beim Erhitzen auf und bleibt nach dem Verdünnen mit kaltem Wasser klar (Unterschied von Tantal). Beim Kochen der verdünnten Lösung scheidet sich dann auch die Niobsäure fast vollständig aus. Die so gefällte Niobsäure ist außerordentlich fein verteilt und läßt sich kaum filtrieren. Neutralisiert man aber die Säure genau mit Ammoniak, so fällt die Niobsäure in groben, leicht filtrierbaren Flocken quantitativ aus. Das Auswaschen geschieht am besten mit $\frac{1}{2}\%$ igem Ammoniak oder 1% iger Essigsäure. Durch Waschen mit Wasser geht die Flüssigkeit trübe durchs Filter, ebensowenig darf man mit Mineralsäure waschen. Gießt man eine schwefelsaure Niobsäurelösung in eine konzentrierte Ammonsulfatlösung, so fällt beim Kochen keine Niobsäure aus (Unterschied von Tantalsäure).¹⁾

Behandelt man Niobsäure mit kochender HCl , so löst sich nur wenig davon auf; gießt man die Säure vom Rückstand ab, so löst sich dieser in Wasser.²⁾

SO_2 fällt die Niobsäure quantitativ.

CO_2 . Leitet man in eine alkalische Niobatlösung CO_2 ein, so entsteht ein Niobsäuresol, aus dem die Niobsäure erst nach längerem Stehen ausfällt (Unterschied von Tantal). Wenn man beim Anschluß mit Soda zur Schmelze Salpeter zufügt, erhält man mit CO_2 ein besonders beständiges Sol, so daß man auf diese Weise Niob von Tantal trennen kann.³⁾

2. NH_4OH und $(NH_4)_2S$ fällen aus der schwefelsauren Lösung Niobsäure, löslich in HF .

3. H_2O_2 wie bei Tantal.

4. $K_4[Fe(CN)_6]$ erzeugt eine graugrüne Fällung (Unterschied von Tantalsäure).

5. $[KF_2]H$. Löst man Niobsäure in viel HF und fügt KF hinzu, so bildet sich das leicht lösliche Niobkaliumfluorid $K_2[NbF_7]$ (12,5 Teile H_2O lösen 1 Teil Salz). Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser entsteht das noch leichter lösliche Kaliumnioboxy-

¹⁾ Vgl. L. Weiss und L. Landecker, Z. f. anorgan. Ch., 64 (1909), S. 66.

²⁾ Dieses Verhalten erinnert sehr an das der Metazinsäure.

³⁾ Vgl. Hauser und Lewite, Z. für angew. Ch. 25, 100 (1912).

fluorid $K_2(NbOF_5)$, das beim Kochen der Lösung nicht ausfällt (Unterschied von Tantal).

6. Salicylsäure wie bei Tantal.

7. $SeOCl_2$ und H_2SO_4 ¹⁾ löst geglühtes Nb_2O_5 ; Ta_2O_5 wird unter denselben Bedingungen nicht gelöst.

8. Zink erzeugt in einer sauren Niobatlösung, die an Schwefelsäure dreifach molar ist, eine blaue Färbung, in 6- bis 10-fach molarer Schwefelsäure eine braune Färbung. (Empfindlichkeit $0.3 \cdot 10^{-3}$ molar). In starker Verdünnung färbt sich die Lösung schwach grün.²⁾ (Unterschied von Tantal.)

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Phosphorsalzperle wird in der Reduktionsflamme blau, violett oder braun, je nach der Menge der vorhandenen Niobsäure; bei $FeSO_4$ -Zusatz wird die Perle rot.

Nb_2O_5 färbt sich in der Hitze gelb, während Ta_2O_5 im Gegensatz dazu auch in der Hitze rein weiß ist.

Bogenspektrum: Eine wichtige Linie ist $405.9 \mu\mu$; für weitere Linien vgl. Meyer und Hauser, Die Analyse der seltenen Erden, S. 189.

Trennung des Tantals von Niob.

Nach Weiß-Landecker³⁾ und Hauser-Lewite⁴⁾.

Man schmilzt die beiden Oxyde mit möglichst wenig Natriumkarbonat im Platintiegel, nimmt die Schmelze nach dem Erkalten mit heißem Wasser auf, filtriert von nicht gelösten Natriumhexatantalat ab, wäscht mit einer Lösung von $NaHCO_3$ und leitet in das Filtrat CO_2 ein, wobei eine geringe Menge Tantalsäure ausgeflockt wird; die Niobsäure bleibt aber in Lösung. Man filtriert und behandelt diesen Niederschlag mit dem ungelöst gebliebenen Natriumhexatantalat mit Schwefelsäure und H_2O_2 , wobei er leicht gelöst wird. Leitet man in diese Lösung SO_2 ein und kocht, so fällt die Tantalsäure aus. Das Filtrat, welches die Niobsäure enthält, sättigt man mit SO_2 und kocht, wobei die Niobsäure gefällt wird. Für Näheres verweise ich auf die Originalarbeiten.

¹⁾ H. B. Merrill, Am. Soc. 43, 2378 (1921).

²⁾ J. Kiel und D. Hart, Am. Soc. 50, 1608 (1928).

³⁾ Z. f. anorgan. Ch. 64, 65 (1909).

⁴⁾ Z. f. angew. Ch. 25, 100 (1912).

Metalle der H₂S-Gruppe.

Thallium, Vanadium, Molybdän, Wolfram, Selen, Tellur, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium.

Thallium Tl. At.-Gew. = 204.4.

Ordnungszahl 81; Dichte 11.85; Atomvolumen 17.2; Schmelzpunkt 302°; Siedepunkt 1515°; Wertigkeit 1 und 3; Normalpotentiale $Tl/Tl^+ = -0.3$; $Tl/Tl^{2+} = +0.72$ und $Tl/Tl^{3+} = +1.24$.

Vorkommen: Das Thallium findet sich äußerst spärlich in der Natur: in kleinen Mengen in vielen Pyriten, ferner als Begleiter des Kaliums im Karnallit und Sylvit, in manchen lithiumhaltigen Glimmerarten und in vielen Mineralwässern. In größeren Mengen tritt es als Stellvertreter des Silbers im Kupfer-Silber-selenid, dem regulären Crookesit ($[AgTlCu]_2Se$) und im rhombischen Berzelianit ($[CuAgTl]_2Se$) auf; eigentliche Thalliumminerale sind nicht bekannt. Die Hauptquelle zur Gewinnung der Thalliumverbindungen ist der Flugstaub von Schwefelsäurefabriken, welche thalliumhaltigen Kies verarbeiten.

Das metallische Thallium erinnert in der Farbe und Weichheit, der hohen Dichte und dem niedrigen Schmelzpunkt sehr an Blei.

Das Thallium löst sich leicht in Schwefelsäure und Salpetersäure, nicht aber in Salzsäure. Es bildet zwei Oxyde: das Thalloxyd Tl_2O und das Thallioxyd Tl_2O_3 . Sie sind beide Baseanhydride, von welchen sich die Thallo- und Thallisalze ableiten.

Reaktionen auf nassem Wege.

A. Thallosalze.

Das Thalloion stellt ein großes einwertiges Kation dar. Dementsprechend sind die meisten Thallosalze den Alkalisalzen ähnlich. Sie sind farblos und leicht löslich in Wasser. Das Thalloxyd stellt ein weißes Pulver dar, dessen wässrige Lösung stark alkalisch reagiert und aus der Luft begierig Kohlendioxyd absorbiert. Das Carbonat ist auch ziemlich leicht löslich und unterscheidet (100 Teile Wasser lösen 5 Teile Salz) das Thallium von den anderen Schwermetallen. Die Bildung von Alaun und von unlöslichen Chloroplatinat weist auch auf die Alkaliähnlichkeit hin. Durch die Unlöslichkeit der Halogenverbindungen des Sulfids und des Chromats tritt die Ähnlichkeit zu Blei und Silber hervor.

Man verwende eine Lösung von Thallosulfat Tl_2SO_4 .

1. H₂S erzeugt in mineralsauren Thallosalzlösungen keine Fällung; in neutraler Lösung findet eine unvollständige, in essig-

saurer Lösung aber eine vollständige Fällung von schwarzem Thallosulfid Tl_2S statt. Das Tl_2S ist leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure und ebenso in Schwefelalkalien. An der Luft wird das Thallosulfid rasch zu Thallosulfat oxydiert.

2. $(NH_4)_2S$ fällt alles Thallium als Tl_2S .

3. KOH , $NaOH$ oder NH_4OH erzeugen keine Fällung.

4. Alkalikarbonate erzeugen nur in sehr konzentrierten Lösungen eine Fällung.

5. HCl erzeugt eine schwere weiße Fällung von Thallochlorid $TlCl$, sehr wenig löslich in Wasser und noch weniger in chlorwasserstoffhaltigem Wasser; 1 Teil $TlCl$ löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 16 000 und bei 100° in 800 Teilen Wasser.

6. KJ fällt aus den verdünntesten Lösungen gelbes Thallojodid TlJ und ist die empfindlichste Reaktion auf Thallium.

7. Alkalichromate fällen gelbes Thallochromat Tl_2CrO_4 unlöslich in kalter Salpeter- oder Schwefelsäure.

8. $H_2[PtCl_6]$ fällt hellgelbes Thalliumchloroplatinat $Tl_2(PtCl_6)$, das in Wasser fast unlöslich ist; 1 Teil löst sich in 15 585 Teilen H_2O von $10^\circ C$ und in 1948 Teilen von $100^\circ C$.

9. $Al_2(SO_4)_3$. Versetzt man eine Thallosulfatlösung mit Aluminiumsulfat und läßt kristallisieren, so erhält man glänzende, farblose Oktaeder von Thalliumalaun $(SO_4)_2TlAl + 12 H_2O$.

10. $K_3[Fe(CN)_6]$ fällt aus alkalischer Lösung braunes $Tl(OH)_3$:
 $4 Fe(CN)_6''' + 6 OH' + 2 Tl' \rightarrow 4 Fe(CN)_6'''' + 2 Tl(OH)_3$.

Die Fällung ist quantitativ und kann nach Browning und Palmer¹⁾ zur quantitativen Bestimmung des Thalliums dienen.

B. Thallisalze.

Die Thallverbindungen lassen sich nicht oder wenigstens nicht leicht durch Oxydation der Thalloverbindungen erhalten, ausgenommen das Thallichlorid, das aus dem Thallochlorid durch Einwirkung von Chlorwasser erhalten wird. Die übrigen Thallverbindungen erhält man durch Lösen des Thallioxyds²⁾ in Säuren. Von den Thalloverbindungen unterscheiden sie sich wesentlich durch ihre leichte Zersetzbarkeit in wässriger Lösung. So zerfällt das Thallisulfat $Tl_2(SO_4)_3$ durch Kochen der wässrigen Lösung in H_2SO_4 und braunes Thallihydroxyd $Tl(OH)_3$; ähnlich verhält sich das Nitrat.

Das Chlorid $TlCl_3$ bildet eine zerfließliche, sehr leicht zersetzbare Substanz; schon bei 100° findet reichliche Chlorentwicklung und Bildung von Thallosalz statt.

¹⁾ Z. f. anorgan. Ch. 62, 218 (1909).

²⁾ Tl_2O_3 wird in der Kälte von konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen, wohl aber in der Wärme. Viel leichter löslich in Säuren ist das Hydrat $TlO(OH)$.

KOH, NaOH, NH₄OH fällen aus allen Thallisalzen braunes Tl(OH)₃, das beim Trocknen an der Luft in TlO(OH) übergeht, sehr schwer löslich ist in Säuren und auch unlöslich in überschüssigem Alkali.

HCl- und Alkalichromate erzeugen keine Fällungen.

KJ erzeugt eine Fällung von Thallojodid unter Abscheidung von Jod.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Thalliumsalze färben die nichtleuchtende Flamme prächtig smaragdgrün.

Flammenspektrum: Eine einzige grüne Linie 535.0 $\mu\mu$, die fast mit der Bariumlinie 534.7 $\mu\mu$ zusammenfällt. Eine Verwechslung ist ausgeschlossen, da die Thalliumlinie viel intensiver gefärbt und ganz anders hervorleuchtet als die Bariumlinie.

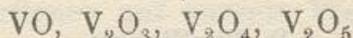
Funkenspektrum: Zum Nachweis eignet sich besonders die Linie 276.8 $\mu\mu$.

Vanadium V. At.-Gew. = 50.95.

Ordnungszahl 23; Dichte 5.6; Atomvolumen 9.1; Schmelzpunkt 1715°; Wertigkeit 5, 4, 3 und 2; Normalpotential V^{IV}/V^V = ca. — 0.2, V/V^{IV} = ca. — 0.4.

Vorkommen: Vanadinit (Pb₅(VO₄)₃Cl); Mottramit ([CuPb]₅V₂O₁₀ + 2 H₂O), Carnotit¹⁾, in vielen Tonen und in fast allen granitischen Gesteinen.

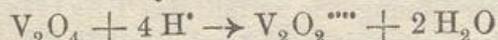
Das Vanadium bildet die Oxyde:



Die weiteren Oxyde können als Vanadinsalze der Vanadinsäuren aufgefaßt werden.

Die zwei ersten sind Basenanhydride.

Das V₂O₄ verhält sich amphoter. Es ist das Anhydrid der Hypovanadinsäure V₂O₂(OH)₄. Es stellt ein blaues Pulver dar, das sich in konzentrierten Säuren unter Bildung von rein, blau gefärbten Divanadylsalzen löst:



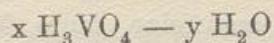
Versetzt man das Divanadylsulfat sorgfältig mit Na₂CO₃ oder NH₃, so fällt die Hypovanadinsäure als grauweißer Niederschlag aus, der sich, wie das Anhydrid, in Säuren mit blauer, in Alkalien mit brauner Farbe löst. Die Divanadylverbindungen entstehen leicht durch Reduktion von Lösungen des Pentoxyds

¹⁾ Nach C. Friedel und E. Cumenge (Zentralbl. 1899, I, S. 898) enthält der Carnotit 18.0% V₂O₅ und 52—55% UO₃, ferner (K, Ca, Ba, H, As, P). Hillebrand und Ransome, Amer. Journ. of Science. Vol. X, 1900, S. 133.

in Mineralsäuren mittels schwefliger Säure und dienen wegen ihrer schönen blauen Farbe zum Nachweis des Vanadins.

Das V_2O_5 (Vanadinsäureanhydrid) ist eine orangerote kristallinische Masse, welche leicht schmelzbar, aber nicht flüchtig ist. In Wasser ist das V_2O_5 nur sehr wenig mit gelber Farbe und schwach saurer Reaktion löslich, leicht dagegen in konzentrierten Lösungen von ätzenden Alkalien unter Bildung von Vanadaten.

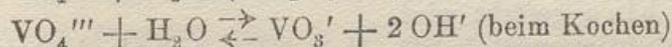
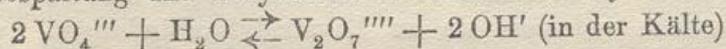
Die Vanadinsäure zeigt ausgesprochene Tendenz zur Abgabe von Wasser unter Bildung von Polyvanadinsäuren von der allgemeinen Formel:



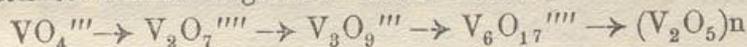
Die wichtigsten Vanadinsäuren sind die folgenden:

	H_3VO_4	HVO_3	$H_4V_2O_7$	$H_3V_3O_9$	$H_2V_4O_{11}$	$H_4V_6O_{17}$
x	1	1	2	3	4	6
y	0	1	1	3	5	7
	Ortho- V-Säure	Meta- V-Säure	Pyro- V-Säure	Tri- V-Säure	Tetra- V-Säure	Hexa- V-Säure

Eine Lösung von Alkaliorthovanadat gibt durch Hydrolyse, Wasserabspaltung und Polymerisation Meta- und Pyrovanadat:



Besonders begünstigt wird die Polymerisation durch Säurezusatz. Beim Ansäuern einer Vanadatlösung mit Salzsäure findet die Polymerisation etwa nach folgendem Schema statt:



Die höher polymerisierten Vanadate sind intensiv orange gefärbt, während Ortho-, Meta- und Pyrovanadat farblos oder schwach gelblich sind.

Das violette Ion V'' ist ein sehr starkes Reduktionsmittel, es oxydiert sich in wässriger Lösung unter Entwicklung von Wasserstoff.

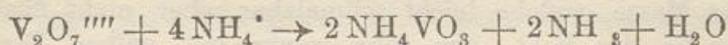
Die Salze des dreiwertigen Vanadins sind intensiv grün gefärbt. Das Ion V''' reduziert Ag^+ zu Ag , Cu^{2+} zu Cu^+ und Hg^{2+} zu Hg . Das Ion V''' zeigt starke Tendenz zur Bildung von Komplexen. Solche sind bekannt mit F' , CN' , CNS' , SO_4'' und C_2O_4'' . Besonders beständig ist der Fluorkomplex.

Das vier- und fünfwertige Vanadin gibt ebenfalls eine Reihe von komplexen Verbindungen. Davon sind die Oxo-fluor-komplexe die wichtigsten.

Das metallische Vanadin löst sich in H_2F_2 und konz. H_2SO_4 in der Wärme. HNO_3 und Königswasser greifen schon in der Kälte an. Durch eine Schmelze von $NaOH$ und $NaNO_3$ wird das Metall oxydiert.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. NH_4Cl . Versetzt man eine ammoniakhaltige Alkalivanadatlösung mit festen Salmiakstücken, so scheidet sich farbloses Ammoniummetavanadat aus.



das in konzentrierter Chlorammoniumlösung sehr schwer löslich ist.

2. Merkuronitrat fällt aus neutraler Lösung weißes Merkurivanadat, löslich in Salpetersäure.

3. Bleiacetat fällt gelbes Bleivanadat, löslich in Salpetersäure.

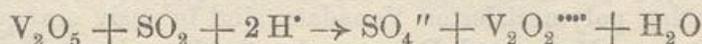
4. Diphenylamin gibt Violettfärbung, sehr empfindlich¹⁾ (vgl. S. 404).

5. H_2O_2 . Versetzt man eine saure Vanadinsäurelösung mit einigen Tropfen H_2O_2 und schüttelt, so färbt sich die Lösung rotbraun. Die rotbraune Farbe wird von Äther nicht aufgenommen. Diese Reaktion ist sehr empfindlich.

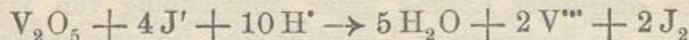
6. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ erzeugt keine Fällung, sondern färbt Alkalivanadatlösungen kirschrot unter Bildung von Sulfosalzen, aus welchen sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, braunes V_2S_5 abscheidet,²⁾ das in Alkalien, Alkalikarbonaten und Schwefelalkalien wieder mit roter Farbe löslich ist.

7. H_2S bringt in sauren Vanadinsäurelösungen keine Fällung hervor, sondern reduziert sie zu Divanadylverbindungen, wodurch die Lösung blau gefärbt wird.

8. Reduktionsmittel: SO_2 , H_2S , HBr , Alkohol, Oxalsäure, Weinsäure, Zucker usw. reduzieren saure Vanadinsäurelösungen zu blauem Vanadylsalz. Die reagierende Polyvanadinsäure hat die Formel $x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Unter Vernachlässigung des Wassers ergibt sich für die Reaktion die Gleichung:



HJ reduziert die Vanadinsäure zu grünem V(3)-Salz: Mit dem Anhydrid V_2O_5 formuliert ergibt sich die Reaktionsgleichung:



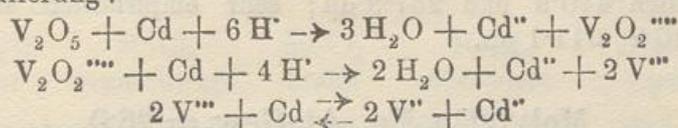
Die grüne Farbe tritt erst nach Entfernung des Jods, nach längerem Kochen auf.

Metalle wie Zink, Aluminium und Cadmium reduzieren die Vanadinsäure noch weiter, erkennbar daran, daß die Lösung zuerst blau, dann grün und schließlich violett wird; die Lösung enthält dann zweiwertiges neben wenig dreiwertigem Vanadin. Schreiben wir

¹⁾ V. L. Meaurio, C. B. (1918), 311.

²⁾ Die Abscheidung des Vanadinpentasulfids ist nicht quantitativ; die abfiltrierte Lösung ist stets blau gefärbt und enthält nachweisbare Mengen Vanadylsalz.

an Stelle der Polyvanadinsäure wieder ihr Anhydrid, so ergibt sich die Formulierung:



Gibt man zu einer mit Cd reduzierten Vanadinlösung eine Fluoridlösung, so wird das V''' komplex gebunden. Die dadurch bedingte Verschiebung des Verhältnisses (V''):(V''') zu Gunsten von (V'') erhöht die Reduktionskraft des Gemisches V'', V''' derart, daß metallisches Cd aus der Lösung ausfällt im Sinne obiger Gleichung von links nach rechts.

Nachweis von Vanadin in Gesteinen (Hillebrand).¹⁾

5 g fein gepulvertes Erz werden in einer Mischung von 20 g Na₂CO₃ und 3 g NaNO₃ vor dem Gebläse geschmolzen. Man extrahiert mit Wasser, reduziert gebildetes Manganat durch Alkohol und filtriert. Diese wässrige Lösung kann enthalten: As, P, Mo, Cr, V, W. Sie wird mit HNO₃ beinahe neutralisiert (die hiezu nötige HNO₃-Menge ermittelt man durch einen blinden Versuch), fast zur Trockene verdampft, mit Wasser aufgenommen und filtriert. Nun versetzt man die alkalische Lösung mit Merkuronitrat, wobei Merkurphosphat, -arseniat, -chromat, -molybdat, -wolframat und -vanadat, nebst viel basischem Merkurkarbonat gefällt werden. Man kocht, filtriert, trocknet, entfernt den Niederschlag vom Filter und äschert im Platintiegel ein, schmilzt den Rückstand mit sehr wenig Na₂CO₃ und zieht mit Wasser aus. Gelbe Farbe der Lösung zeigt Cr an. Nun säuert man mit Schwefelsäure an und fällt Spuren von Pt, Mo, As, durch H₂S, am besten in einer kleinen Druckflasche, filtriert, kocht im CO₂-Strom aus, verdampft und verjagt die überschüssige Schwefelsäure durch sorgfältiges Erhitzen im Luftbad, löst in 2—3 ccm Wasser und fügt einige Tropfen H₂O₂ hinzu: braungelbe Färbung zeigt V an.

Zum Nachweis von Vanadinsäure neben Chromsäure empfiehlt E. Champagne²⁾ die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd und Äther zu schütteln. Blaufärbung der ätherischen Lösung zeigt Chrom, Gelbfärbung der wässrigen Lösung zeigt Vanadin an.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Boraxperle wird in der Oxydationsflamme bei schwacher Sättigung farblos, bei starker Sättigung gelbbraun bis gelb, in der Reduktionsflamme grün.

¹⁾ Amer. Journ. of Science. Vol. VI (1898), 209.

²⁾ C. (1904) II, 1167.

Vanadin gibt ein sehr linienreiches Funkenspektrum. Im Violetten sind deutlich 440·9 und 237·9 $\mu\mu$; sehr empfindlich sind ferner 309·3, 310·2, 311·1 $\mu\mu$.

Molybdän Mo. At.-Gew. = 96·0.

Ordnungszahl 42; Dichte 10·2; Atomvolumen 9·4; Schmelzpunkt 2450°; Siedepunkt ca. 3560°; Wertigkeit 2, 3, 4, 5 und 6.

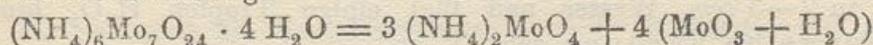
Vorkommen: Molybdänglanz (MoS_2), Wulfenit oder Gelbbleierz (PbMoO_4) und Powellit (CaMoO_4).

Eigenschaften: Das metallische Molybdän¹⁾ kann durch Reduktion des Trioxids im Wasserstoffstrom bei etwa 1000° erhalten werden. Durch Hämmern und sintern bei ca. 2600° kann es ähnlich wie Wolfram in kompakte Form übergeführt werden.

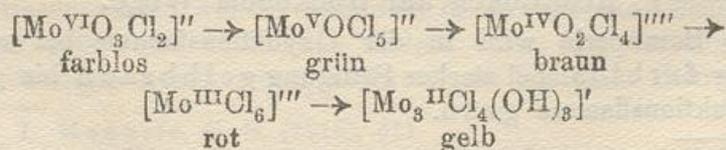
Das Metall löst sich in HNO_3 und Chlorwasser. In konz. H_2SO_4 wird es bei ca. 160° mit grüner Farbe gelöst. Auch durch Schmelzen mit oxydierenden Alkalien wird das Molybdän gelöst unter Bildung von Molybdaten, den das Säureanhydrid MoO_3 zugrunde liegt. MoO_3 sublimiert oberhalb von 400° in farblosen rhombischen Blättchen, die in Wasser nur sehr wenig mit schwach saurer Reaktion löslich sind.

Die von dem Trioxyd sich ableitende Molybdänsäure wird beim Ansäuern von Alkalimolybdaten am besten mit Salpeter- oder Perchlorsäure erhalten. Sie stellt ein weißes Pulver dar, die oberhalb von 150° in das Anhydrid übergeht.

Einfache Molybdate existieren nur in stark alkalischer Lösung, da die Molybdänsäure sehr zur Bildung von Polysäuren neigt. So hat das wichtigste Molybdat des Handels, das saure Ammonmolybdat, die Zusammensetzung:



In Salz- und Schwefelsäure und in organischen Säuren löst sich die Molybdänsäure unter Komplexbildung. Beim Erwärmen von MoO_3 im Chlorwasserstoffstrom bei 150–200° sublimiert die Verbindung $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{HCl}$ und kondensiert sich in farblosen Kristallen. Durch Reduktion dieses Acichlorids oder von Alkalimolybdat in salzsaurer Lösung erhält man nacheinander die folgenden Molybdänkomplexe:



¹⁾ Vgl. E. Pokorny, Molybdän (1927).

Auch einfache Halogenide des Molybdäns mit diesen Wertigkeiten sind bekannt:

MoF ₆ ¹⁾	MoCl ₅	MoCl ₄	MoCl ₃	(MoCl ₂) ₃
farblos	grün-schwarz	braun	dunkelrot	gelb

Entsprechende Oxyde, respektive Oxydhydrate, sind ebenfalls bekannt:

MoO ₃	Mo ₂ O ₅ ²⁾	MoO ₂	Mo ₂ O ₃	Mo(OH) ₂ ³⁾
farblos	violett-schwarz	Molybdändioxyd	Molybdän(3)oxyd	Molybdän(2)hydroxyd
		dunkelblauviolett	schwarz, grau	schwarz

Die Oxyde außer dem ersten sind Baseanhydride und bilden leicht oxydierbare Salze.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Ammonmolybdat.

Die Alkalimolybdate sind löslich in Wasser, die übrigen meist nicht, dagegen lösen sie sich in Säuren.

1. Verdünnte Säuren fallen aus konzentrierten Alkalimolybdatlösungen weiße H₂MoO₄, löslich im Überschuß.

Phosphorsäure löst den Niederschlag zur gelben komplexen Phosphormolybdänsäure H₃PO₄ · 12 MoO₃, die ein spezifisches Reagens auf große Kationen darstellt. So werden Alkali- (besonders Cs), Thallo-, Ammonium-, substituierte Ammonium- (Alkaloide) und Diazoniumionen und Eiweiße als Polysäuren gefällt.

2. Konz. Schwefelsäure. Verdampft man eine Spur einer Molybdän-Verbindung mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure in einer Porzellschale fast zur Trockene und läßt erkalten, so färbt sich die erstarrte Masse intensiv blau. Sehr empfindlich. Die entstandene Verbindung ist ein wasserhaltiges Oxyd von der ungefähren Zusammensetzung Mo₃O₈ + xH₂O, in welchem das Molybdän in mehr als einer Wertigkeitsstufe vorhanden ist. (Molybdänblau.)

3. Konz. Salpetersäure. Versetzt man eine konz. Alkalimolybdatlösung mit konz. (noch besser rauchender) Salpetersäure, so fällt amorphes, hydratisches Molybdäntrioxyd aus, am wenigsten löslich in Salpeter- und Perchlorsäure.

4. Natriumphosphat. Versetzt man eine stark mit Salpetersäure angesäuerte Molybdatlösung mit wenigen Tropfen Natriumphosphatlösung, so bildet sich in der Kälte schon nach einigem Stehen, rascher beim Erwärmen ein gelber kristallinischer Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat (vgl. S. 385). Auch mit Arsen- und Kieselsäure entstehen ähnliche Fällungen (vgl. S. 232 und 438).

¹⁾ Ein ausgesprochenes Säurehalogenid: Smp. 17°; Sdp. 35°.

²⁾ Mo₂O₃ ist vielleicht als Verbindung von MoO₃ und MoO₂ aufzufassen.

³⁾ MoO ist unbekannt.

5. Merkuronitrat fällt aus neutralen Lösungen weißes Merkuro-molybdat, löslich in Salpetersäure.

6. Bleiacetat fällt weißes Bleimolybdat, löslich in Salpetersäure.

7. H_2S reduziert saure Molybdatlösungen, die Lösung färbt sich zuerst blau, fällt aber nach und nach braunes Molybdändisulfid MoS_2 , welches in Schwefelammonium unter Bildung von Ammoniumsulfomolybdat $(NH_4)_2MoS_4$ mit roter Farbe in Lösung geht. Der Luftsauerstoff wirkt dabei wahrscheinlich oxydierend. In alkalischer Lösung entsteht beim Sättigen mit H_2S allmählich die rote Farbe des Sulfomolybdates. Durch Säuren ist aus dieser Lösung das braune Molybdäntrisulfid MoS_3 fällbar.

Durch Glühen an der Luft oder durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure geht das Molybdänsulfid in Molybdäntrioxyd bzw. Molybdänsäure über.

8. Zink. Versetzt man eine mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuerte Molybdatlösung mit Zink, so färbt sich die Lösung zuerst blau, dann grün und schließlich braun. Ähnlich wirken andere Reduktionsmittel wie $SnCl_2$.

9. SO_2 reduziert verdünnte, stark saure Molybdänlösungen nicht, weder in der Kälte noch in der Hitze. Neutrale oder ganz schwach saure Lösungen werden reduziert; sie färben sich blau.

10. KCNS erzeugt in sauren Molybdatlösungen keine Veränderung, versetzt man aber die Lösung mit Zink oder $SnCl_2$, so entsteht eine blutrote Färbung (Molybdänrhodanid), auch bei Gegenwart von Phosphorsäure (Unterschied von Eisen). Durch Ausschütteln mit Äther geht das Molybdänrhodanid in den Äther über.

11. Ferrocyanalium erzeugt in mineralsaurer Lösung eine rotbraune Fällung. Sehr empfindlich.

Molybdänlösungen, die mit Oxalsäure, Essigsäure oder Phosphorsäure angesäuert sind, geben keine Fällung, sondern eine braune Färbung.

Das Molybdänferrocyanid ist in verdünnten Säuren unlöslich, in starker Salzsäure löslich, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. In Kali-, Natronlauge und Ammoniak ist es leicht löslich, wodurch es sich vom Uranyl- und Cupriferrrocyanid unterscheidet (vgl. S. 150 und 219).

12. H_2O_2 . Verdampft eine auf Molybdän zu prüfende Lösung im Wasserbade zur Trockene, fügt konz. NH_3 bis zur alkalischen Reaktion hinzu und versetzt mit 3—4%iger Wasserstoffperoxydlösung, so färbt sich die Lösung sofort rosa bis rot. Beim Eindampfen der Lösung und Versetzen des Rückstandes mit Schwefelsäure oder Salpetersäure, färbt er sich gelb infolge der Bildung von Permolybdänsäure ($HMoO_4$).¹⁾

¹⁾ Vgl. Melikow, C. B. 1912, II, 1579.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alkalimolybdate (mit oder ohne Soda) geben, auf der Kohle erhitzt, graues Metall und einen weißen Beschlag von MoO_3 .

Phosphorsalzperle: Alle Molybdänverbindungen geben, je nach der Konzentration, in der Oxydationsflamme in der Hitze eine braungelbe bis gelbe Perle, die beim Erkalten gelbgrün und schließlich farblos wird. In der Reduktionsflamme ist die Perle in der Hitze dunkelbraun, in der Kälte grasgrün. Die Boraxperle ist ähnlich, aber nicht so charakteristisch gefärbt.¹⁾

Trennung des Molybdäns von Arsen, Antimon und Zinn.

Diese Metalle fallen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung als Sulfide. Man trennt sie von den übrigen Gliedern dieser Gruppe durch Behandeln mit Schwefelammonium, worin sie löslich sind. Säuert man die Schwefelammoniumlösung nach der Filtration mit verd. HCl an, so fallen Molybdän-, Arsen-, Antimon- und Zinnsulfid wieder aus. Dieser Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und dann in kleinen Portionen nach und nach in eine, in einem Nickeltiegel befindliche Schmelze, bestehend aus 10 Teilen Na_2O_2 und 10 Teilen Na_2CO_3 (für je 1 Teil des Sulfidgemisches) eingetragen, 10 Minuten über dem Bunsenbrenner erhitzt und nach dem Erkalten mit kaltem Wasser ausgezogen. In Lösung gehen Natriumarseniat und Natriummolybdat; ungelöst bleiben Natriumantimonat und Zinndioxyd. Man filtriert und wäscht mit $\frac{1}{1}$ n. Natronlauge aus. Die Lösung prüft man auf Arsen, indem man sie mit Salzsäure ansäuert, dann stark ammoniakalisch macht und Magnesiumchlorid zusetzt. Ein weißer kristallinischer Niederschlag zeigt Arsen an. Bei kleinen Mengen Arsen entsteht der Niederschlag erst nach längerem Stehen. Das Filtrat vom Magnesiumammoniumarseniat dampft man auf ein kleines Volum ein, säuert mit Schwefelsäure an, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtriert, oxydiert den braunen Niederschlag mit konz. Salpetersäure in einer Porzellanschale, verdampft zur Trockene und prüft den Rückstand mit konz. Schwefelsäure nach S. 531 auf Molybdän.

Prüfung auf Antimon und Zinn. Den in verd. Natronlauge unlöslichen Rückstand behandelt man mit Salzsäure (1:1), bringt die Lösung auf Platinblech und prüft nach S. 466, Tabelle IX, auf Antimon und Zinn.

Wolfram W. At.-Gew. = 184·0.

Ordnungszahl 74; Dichte 19·1; Atomvolumen 9·6; Schmelzpunkt ca. 3300°; Siedepunkt 4830° (berechnet); Wertigkeit 2, 3, 4, 5 und 6.

Vorkommen: Das Wolfram findet sich nicht sehr häufig in der Natur, doch sind eine Menge gut kristallisierender Wolfram-

¹⁾ O. Lutz, Ztschr. f. analyt. Chem. 47, 1 (1908).

mineralien bekannt, die meistens auf Zinnerzgängen und in den daraus hervorgegangenen aluvialen Seifen vorkommen. In die terragonale Scheelitgruppe gehören der Scheelit, CaWO_4 , Stolzit (Scheelbleispat), PbWO_4 , Reinit, FeWO_4 und Cuproscheelit $(\text{CaCu})\text{WO}_4$, welche mit den Molybdänmineralien Powellit und Wulfenit isomorph sind. Der monokline Wolframit $(\text{MnFe})\text{WO}_4$, das wichtigste Wolframmineral, der meist kleine Mengen Kiesel-, Zinn-, Tantal- und Niobsäure enthält, bildet mit dem Hübnerit, MnWO_4 , und Ferberit, FeWO_4 , ebenfalls eine isomorphe Gruppe.

Das Wolfram zeigt vor allem mit dem Molybdän, seinem Vorgänger in der sechsten Kolonne des periodischen Systems große Ähnlichkeit. So in der leichten Reduzierbarkeit zu tiefgefärbten niedrigeren Oxydationsstufen und in der Neigung zu Bildung von komplexen Säuren.

Das Wolfram bildet zwei beständige Oxyde
 Wolframtrioxyd und Wolframdioxyd
 WO_3 WO_2

Das Wolframtrioxyd ist ein Säureanhydrid. Es wird erhalten durch Glühen der hydratischen Wolframsäure und des Ammonium- und Merkurowolframate, ferner durch Oxydation des Dioxyds beim Glühen an der Luft und beim Glühen des Metalls im Sauerstoffstrom.

Das so gewonnene Trioxyd ist ein kanariengelbes Pulver, das sich unter Bildung von Wolframat in Alkalihydroxyden und auch in Ammoniak löst. Leichter gelingt die Auflösung durch Schmelzen mit Natriumkarbonat:

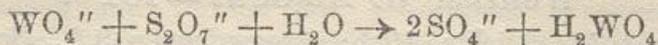


Dabei bildet das normale Wolframtrioxyd durch Verbindung mit dem Trioxyd hochkomplexe Parawolframate.

Auch durch Schmelzen mit Pyrosulfat wird das Trioxyd in Wolframat verwandelt:



Behandelt man die Schmelze mit Wasser, so geht in der Regel gar kein Wolfram in Lösung, weil die Schmelze neben dem Kaliumwolframat stets überschüssiges Kaliumpyrosulfat enthält, welches beim Behandeln mit Wasser das Wolframat, unter Abscheidung von in Wasser und Säuren unlöslicher Wolframsäure zersetzt



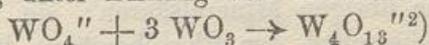
In den Fällen, in denen die Schmelze nicht genügend überschüssiges Kaliumpyrosulfat enthält, um obige Zersetzung herbeizuführen, wird beim Behandeln der Schmelze mit Wasser Wolfram gelöst, aber nie quantitativ. Fügt man dem Wasser etwas Schwefelsäure bei, so wird kein Wolfram gelöst. (Trennung von

Titan.) Setzt man aber dem Wasser Ammonkarbonat zu, so geht alle Wolframsäure in Lösung. (Trennung von Kieselsäure.)

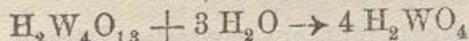
Durch Schmelzen mit Pyrosulfat werden auch die Wolframbronzen, Verbindungen, die aus den Alkaliwolframatn durch teilweise Reduktion in der Hitze erhalten werden.

Durch teilweise Reduktion der Alkaliwolframate in der Hitze erhält man die Wolframbronzen, die alle möglichen Farben zwischen blau und gelb aufweisen und in Säuren vollkommen unlöslich sind. Dieselben lassen sich ohne Verlust an Alkali durch Abrauchen mit Ammoniumsulfat in lösliches Wolframat überführen.¹⁾

Kocht man Wolframsäure mit Alkaliwolframat, so geht sie allmählich in Lösung unter Bildung von Metawolframat:



Mineralsäuren erzeugen in Lösungen der Metawolframate keine Fällung. Kocht man aber die Lösung anhaltend mit überschüssiger Säure, so geht die lösliche Metawolframsäure nach und nach in die gewöhnliche Wolframsäure über, die dann ausfällt:



Das Wolframdioxyd stellt ein braunes Pulver dar, das leicht durch Reduktion von WO_3 im Wasserstoffstrom bei dunkler Rotglut erhalten werden kann. Es ist pyrophorisch und muß im Wasserstoffstrom abgekühlt werden, ehe es der Luft ausgesetzt werden darf. Durch starkes Glühen im Wasserstoffstrom wird das WO_2 zu grauem, pulverigem, luftbeständigem Metall reduziert. Dieses Verhalten ist wichtig für die quantitative Bestimmung des Wolframs.

Aus dem Metallpulver gepreßte und gesinterte Stäbe gehen beim Erhitzen auf ca. 2500° unter Beibehaltung der ursprünglichen Stab- oder Drahtform in langgestreckte Einkristalle über, die sich infolgedessen bei einer ersten Deformation sehr weich und biegsam erweisen.

Das kompakte Metall ist gegen Königswasser und konzentrierter Salpetersäure sehr beständig. Um es in Lösung zu bringen, oxydiert man zunächst im Sauerstoffstrom zu WO_3 und löst dieses, wie weiter oben angegeben.

Bei dunkler Rotglut reagiert das Metall mit Chlor unter Erglühen und bildet Wolframhexachlorid WCl_6 (Smp. 275° , Sdp. 347°), das ein schwarzviolett, kristallinisches Sublimat bildet. Durch Erhitzen mit Wasserstoff werden Chloride tieferer Wertigkeitsstufen des Wolframs gebildet.

Beim Erhitzen des Metalls mit Kohle oder CO entstehen Carbide des Wolframs von diamantähnlicher Härte.

¹⁾ Vgl. O. Brunner, Diss., Zürich 1903.

²⁾ Über die Zusammensetzung der Metawolframsäure vgl. H. Copaux, Ztschr. f. anorg. Chem. 74, 363 (1912).

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumwolframat.

1. Mineralsäuren HNO_3 , HClO_4 , weniger gut HCl u. H_2SO_4 , erzeugen in der Kälte eine weiße, amorphe Fällung von wasserhaltiger Wolframsäure. Weinsäure verhindert die Fällung.

Das Auswaschen von gefällter Wolframsäure muß stets mit säure- oder salzhaltigem Wasser geschehen, weil die Säure sonst vom reinen Wasser peptisiert wird und dann kolloidal durchs Filter geht.

2. Phosphorsäure verhält sich den Alkaliwolframat gegenüber anders wie die übrigen Mineralsäuren; sie erzeugt eine weiße Fällung, die im Überschuß der Phosphorsäure löslich ist, weil sie mit dem Alkaliwolframat leicht lösliche Salze der komplexen Phosphorwolframsäure bildet, z. B. $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{WO}_3$, mit welcher die gleichen Fällungsreaktionen ausführbar sind wie mit der analogen Phosphormolybdänsäure (vgl. S. 531).

3. Merkuronitrat fällt aus neutraler Lösung weißes Merkurwolframat.

4. Bleiacetat fällt aus neutraler Lösung weißes Bleiwolframat.

5. H_2S erzeugt in saurer Lösung keine Fällung.

6. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ erzeugt in Alkaliwolframat keine Fällung, es entstehen Sulfowolframate WS_4'' ; säuert man aber die Lösung an, so fällt hellbraunes Wolframtrisulfid WS_3 , mit Wasser kolloidale Lösungen liefernd, in Salzlösungen ganz unlöslich. In $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ löst sich das WS_3 leicht wieder auf, unter Bildung von WS_4'' .

7. SnCl_2 erzeugt zuerst eine gelbe Färbung, fügt man HCl hinzu und erwärmt, so wird die Fällung sehr schön blau. Dies ist eine der empfindlichsten Reaktionen auf Wolframsäure.

8. Zinn. Reduziert man Kaliumwolframat mit Salzsäure und Zinn bei ca. 50°C , bis die Färbung von Blau durch Violett, Rotbraun nach Dunkelgelbgrün übergegangen ist und sättigt dann mit Chlorwasserstoffgas, so kristallisiert ein gelbbraunes Salz, $(\text{W}_2\text{Cl}_9)\text{K}_3$, mit dreiwertigem Wolfram. Das analoge Rb-Salz ist grüngelb, das Cs-Salz gelb gefärbt.

9. Zink. Versetzt man die Lösung eines Alkaliwolframats mit HCl und Zink, so wird die durch die Salzsäure gefällte Wolframsäure bald prächtig blau gefärbt. Die blaue Farbe rührt von der Bildung des Zwischenoxyds, W_2O_5 , her.¹⁾

¹⁾ In starker Salzsäure löst sich der zuerst gebildete Niederschlag wieder auf. Die Reduktion mit Zink geht dann weiter, indem die Lösung erst blau, dann grün und schließlich braun wird.

Reaktionen auf trockenem Wege.

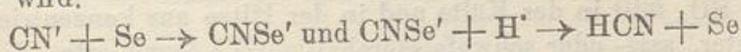
Die Phosphorsalzperle ist in der Oxydationsflamme farblos, in der Reduktionsflamme blau und wird auf Zusatz von wenig FeSO_4 blutrot.

Selen Se. At.-Gew. = 79.2.

Ordnungszahl 34; Siedepunkt 688° , Wertigkeit 2, 4 und 6.

Allotrope Modifikationen	metallisch grau, hexag.	rot	amorph glasig
Dichte	4.80	4.47	4.28
Atomvolumen	16.51	17.7	18.50
Schmelzpunkt	220.2°	144° (unstabil)	über 80° metall. Form

Vorkommen: Obwohl das Selen ziemlich verbreitet in der Natur vorkommt, so findet es sich doch nur in kleinen Mengen hauptsächlich als isomorpher Vertreter des Schwefels in den Sulfiden des Bleies, Kupfers, Silbers und Quecksilbers, als Clausthalit (PbSe), Berzelianit ($[\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Tl}]_2\text{Se}$), Naumannit ($[\text{Ag}_2, \text{Pb}]\text{Se}$), Tiemannit (HgSe), Lerbachit ($[\text{Pb}, \text{Hg}]\text{Se}$), Onofrit ($\text{Hg}[\text{SeS}]$), Eukairit ($[\text{Ag}, \text{Cu}]_2\text{Se}$). Ferner findet es sich in sehr kleinen Mengen in manchen Pyriten und Kupferkiesen und gerade diese äußerst selenarmen Mineralien liefern fast alles Selen des Handels. Durch Rösten dieser Erze geht bei der Schwefelsäurereaktion fast alles Selen in die Bleikammer über und setzt sich dort als Schlamm ab, aus welchem das Selen durch Extraktion mit Cyankaliumlösung und Fällung mit Salzsäure gewonnen wird.



Das Selen existiert in zwei allotropischen Modifikationen. Die in Schwefelkohlenstoff lösliche Modifikation erhält man durch Reduktion der selenigen Säure in der Kälte mit Schwefeldioxyd usw. als ziegelrotes Pulver. Durch längeres Erhitzen des roten Selens in heißem Wasser geht es in die schwarze, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modifikation über.

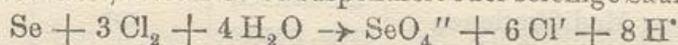
Beim Erhitzen an der Luft brennt Selen mit bläulicher Flamme, unter Verbreitung eines Geruches nach faulem Rettich, zu Selendioxyd SeO_2 , einem weißen, kristallinischen Körper, der im Sauerstoffstrom sublimiert werden kann. Das Selen bildet ein Oxyd: SeO_2 , das Selenigesäureanhydrid und zwei Säuren: Die selenige Säure H_2SeO_3 und die Selensäure H_2SeO_4 .

Die selenige Säure H_2SeO_3 wird durch Oxydation von Selen mit

Salpetersäure oder Königswasser¹⁾ in Form von langen farblosen Nadeln, die leicht in Wasser löslich sind, erhalten; auch durch Lösen von SeO_2 in Wasser. An der Luft geht die selenige Säure nicht in die höhere Oxydationsstufe über wie die schweflige Säure, sondern wird zu Selen reduziert (durch Staub usw.), das sich als rotes Pulver absetzt. Die selenige Säure ist zweibasisch und bildet neutrale und saure Salze.

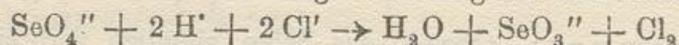
Von den neutralen Salzen sind nur die der Alkalien in Wasser löslich, die sauren Salze aber alle.

Die Selensäure H_2SeO_4 erhält man in Lösung, indem man Chlor durch Wasser leitet, in dem Selen suspendiert oder selenige Säure gelöst ist:



Durch Schmelzen von Selen mit Soda und Salpeter erhält man Natriumseleniat.

Die Selensäure ist eine zweibasische Säure, die sich wie ein Superoxyd verhält und durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure unter Chlorentwicklung zu seleniger Säure reduziert wird:

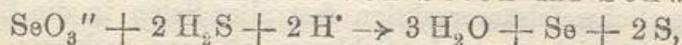


Reaktionen auf nassem Wege.

A. Selenige Säure.

Man verwende eine Lösung von Kaliumselenit oder seleniger Säure.

1. H_2S erzeugt in mit Salzsäure angesäuerten Selenitlösungen oder in wässriger seleniger Säure eine zitronengelbe Fällung, bestehend aus einem Gemisch von Selen und Schwefel:



das in $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ leicht löslich ist.

2. Reduktionsmittel.

a) SO_2 fällt in der Kälte und in der Hitze aus konzentrierter und verdünnter, salz- oder schwefelsäurehaltiger²⁾ Lösung rotes Selen, das nach längerem Kochen grauschwarz wird.

b) SnCl_2 fällt rotes Selen, auch bei Gegenwart von viel Schwefelsäure.

c) FeSO_4 fällt aus konzentrierten Lösungen von seleniger Säure bei Gegenwart von Salzsäure sofort, aus verdünnten Lösungen allmählich rotes Selen; aus schwefelsauren Lösungen erfolgt die Fällung nur sehr langsam und unvollständig.

¹⁾ Beim Verdampfen einer Lösung von seleniger Säure bei Gegenwart von Salzsäure oder Salpetersäure, oder einer rein wässrigen Lösung, gehen erhebliche Mengen Selen verloren. Vgl. B. Rathke, J. f. pr. Chem. [1] 108, 235 (1869), ferner P. Jannasch u. M. Müller, Ber. 31, 2393 (1898) und Jul. Meyer, Ztschr. f. analyt. Chem. 53, 149 (1914).

²⁾ Bei sehr großer Schwefelsäurekonzentration wird die Reduktion der selenigen Säure sehr verzögert oder ganz verhindert.

d) Hydroxylaminsalze¹⁾ fallen aus mineral-sauren Lösungen von seleniger Säure nach längerem Kochen anfangs rotes, allmählich grau werdendes Selen (Unterschied von Tellur).

e) Hydrazinchlorhydrat fällt aus saurer (auch aus salpetersaurer) und alkalischer Lösung in der Wärme anfangs rotes, allmählich grau werdendes Selen.

f) HJ²⁾ (Jodkalium und Salzsäure) fällt rotes Selen in der Kälte (Unterschied von Tellur).

g) Zink fällt aus saurer Lösung rotes Selen; das Zink überzieht sich mit Selen und sieht aus, als wäre es verkupfert.

3. BaCl₂ erzeugt in neutralen Selenitlösungen eine weiße Fällung von Bariumselenit BaSeO₃, löslich in verdünnten Säuren.

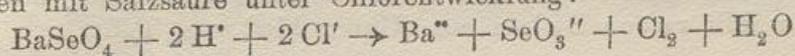
4. CuSO₄ erzeugt in Lösungen von Alkaliseleniten beim Kochen eine grünblaue kristallinische Fällung (CuSeO₃ + 2 H₂O), unlöslich in Wasser, löslich in Säuren (Unterschied von Selensäure).

B. Selensäure.

Man verwende eine Lösung von Kaliumseleniat K₂SeO₄.

1. H₂S erzeugt keine Fällung, kocht man aber die Lösung mit Salzsäure, so wird die Selensäure zu seleniger Säure reduziert, worauf H₂S ein zitronengelbes Gemisch von Selen und Schwefel ausfällt.

2. BaCl₂ erzeugt eine weiße Fällung von Bariumseleniat BaSeO₄, unlöslich in H₂O und verdünnten Säuren; löslich beim Kochen mit Salzsäure unter Chlorentwicklung:



3. CuSO₄ erzeugt keine Fällung.

4. SO₂ und andere Reduktionsmittel (außer Hydrazin, das in der Hitze alles Selen fällt) reduzieren Selensäure nicht; erst nach dem Kochen mit Salzsäure findet Reduktion statt.

Prüfung von Schwefelsäure auf Selen.

Selenige Säure kann mit Morphin oder Kodein nachgewiesen werden. Nach Dragendorff³⁾ löst man etwas Kodein in konz. Schwefelsäure⁴⁾ und versetzt mit 5—6 Tropfen der auf selenige Säure zu prüfenden Schwefelsäure. Grünfärbung zeigt selenige Säure an. E. Schmidt⁵⁾ verwendet Kodeinphosphat und kann noch 0.0001% H₂SeO₃ in Schwefelsäure nachweisen. Allein die Reaktion ist nicht immer ausführbar: größere Mengen Eisens, oxydierende

¹⁾ P. Jannasch u. M. Müller, Ber. 31, 2338 (1898).

²⁾ Peirce, Ztschr. f. anorg. Chem. 12, 409 (1869).

³⁾ Schlagdenhauffen u. Pagel, C. B. 1900, I, 944.

⁴⁾ Die schwefelsaure Kodeinlösung muß frisch bereitet sein, sonst kann die Reaktion versagen.

⁵⁾ C. B. 1914, II, 894.

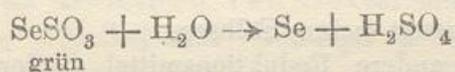
Stoffe usw. wirken störend ein.¹⁾ Tellurige Säure gibt nach Schmidt auch nach längerer Zeit eine rötliche oder blaßblaue Färbung.

Sowohl selenige wie auch Selenensäure können mit Acetylen nachgewiesen werden.²⁾ Man läßt Acetylgas (auch unreines ist verwendbar) auf die zu untersuchende Schwefelsäure einwirken und man erhält eine minder oder stärker rote Färbung. Wenig Salzsäure beschleunigt die Bildung eines roten Niederschlages, der in der Wärme mit grüner Farbe in Lösung geht.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Selenverbindungen geben mit Soda gemischt und vor dem Lötrohr auf der Kohle erhitzt den charakteristischen Geruch nach faulem Rettig.

Erhitzt man eine Selenverbindung am Asbestfaden in der oberen Reduktionsflamme des Bunsenbrenners, so wird sie zu Metall reduziert. Hält man unmittelbar oberhalb der Probe ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas (vgl. S. 47), so kondensiert sich das Selen als roter Beschlag auf dem Glase. Bringt man nun mehrere Tropfen konzentrierter Schwefelsäure³⁾ in ein zweites Reagenzglas von solcher Weite, daß das Glas mit dem Selenbeschlag eben hineinpaßt, schiebt das mit dem Selen versehene Reagenzglas, nachdem man das Wasser sorgfältig, ohne daß die Außenwandung benetzt wird, entfernt hat, hinein, so löst sich das Selen in der konzentrierten Schwefelsäure⁴⁾ mit grüner Farbe auf und beim Versetzen der Lösung mit etwas Wasser fällt rotes Selen aus (Unterschied von Tellur).



Tellur Te. At.-Gew. = 127.5.

Ordnungszahl 52; Dichte 6.20; Atomvolumen 20.4; Schmelzpunkt gegen 450°; Siedepunkt 1390°; Wertigkeit 2, 4 und 6.

Vorkommen. Das Tellur kommt noch spärlicher in der Natur vor als Selen, stets in Form von Telluriden, besonders der edlen Metalle, als: Calaverit ((Au, Ag)Te₂), Krennerit ((Au, Ag)Te₂), Sylvanit ((Au, Ag)Te₄), Nagyágit (Au₂Sb₂Pb₁₀Te₆S₁₅), Coloradoit (HgTe), Tellursilber (Ag₂Te), ferner in Spuren in tasmanischen Bleiglanzen und vielen amerikanischen Kupfererzen. Der Emmonsit von Cripple Creek, Colorado, ist ein Ferritellurit

¹⁾ Sergejew, C. B. 1897, I, 64; N. A. Orlow, Chem.-Ztg. 25, 66 (1901).

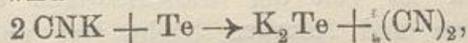
²⁾ Ad. Jouve, Bull. Soc. Chim. Paris, [3] 25, 489 (1901).

³⁾ Die Schwefelsäure erhitzt man vorher im Platintiegel einige Minuten bis nahe an ihren Siedepunkt, um sie völlig zu entwässern, und läßt sie dann im Exsikkator über Phosphorpentoxyd erkalten.

⁴⁾ In der Kälte langsam, in der Wärme leicht.

mit 70·71% TeO_2 und 22·76% Fe_2O_3 .¹⁾ Das Tellur ist ein blauweißer spröder Körper, der bei 450° schmilzt und im Wasserstoffstrom destilliert werden kann.

Tellur verbrennt an der Luft mit blaugrüner Flamme zu Tellurdioxyd. Es ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und wird durch Salpetersäure zu telluriger Säure oxydiert. Durch Schmelzen mit Cyankalium bei Luftabschluß wird das Tellur in Kaliumtellurid verwandelt:



das sich in Wasser mit kirschroter Farbe leicht löst. Durch Einleiten von Luft in diese Lösung fällt das Tellur als schwarzes Pulver aus (Unterschied von Selen):



und läßt sich auf diese Weise von Selen trennen. Aus der wässrigen Lösung der Cyankaliumschmelze beider Elemente scheidet man das Tellur durch Einleiten von Luft und aus dem Filtrat das Selen durch Ansäuern mit HCl ab. Das Tellur bildet zwei Oxyde: TeO_2 und TeO_3 .

Das Tellurdioxyd oder das Tellurigesäureanhydrid TeO_2 stellt eine weiße Masse dar, die bei mäßiger Hitze zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt. Das Tellurdioxyd sublimiert nicht (Unterschied von SeO_2). In Wasser ist Tellurdioxyd fast unlöslich, wenig löslich in Ammoniak und verdünnten Säuren, dagegen leicht in konzentrierten Säuren und Kalilauge. In mäßig starker Schwefelsäure löst sich das TeO_2 unter Bildung des basischen Sulfats $\text{Te}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4$, in Salpetersäure unter Bildung des basischen Nitrats $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$.

Durch Wasser werden diese Verbindungen stark hydrolytisch gespalten unter Abscheidung von unlöslicher telluriger Säure, die bald Wasser abspaltet und das Anhydrid liefert.

Durch Lösen des TeO_2 in Kalilauge erhält man das Kaliumtellurit, K_2TeO_3 . Nur die Tellurite der Alkalien sind in Wasser löslich.

Das Tellurtrioxyd oder Tellursäureanhydrid, TeO_3 , entsteht durch Erhitzen von H_2TeO_4 . Es ist ein gelbes Pulver, das beim Kochen mit Wasser letzteres nicht mehr aufnimmt; Salpetersäure löst es nicht und kochende konzentrierte Salzsäure kaum, dagegen wird es durch starke Kalilauge in der Wärme (nicht aber durch Natronlauge) gelöst unter Bildung von Kaliumtellurat K_2TeO_4 .

Tellursäure, $\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, eine sehr schwache Säure,²⁾ erhält man durch Oxydation von telluriger Säure mit Chromsäure und Ausfällen mit konzentrierter Salpetersäure als farblose kristallinische Masse. Die so erhaltene Säure ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in

¹⁾ W. F. Hillebrand, Review of Am. Chem. Research 11, 83 (1905.)

²⁾ Vgl. K. B. Heberlein, Dissert., Basel 1898, S. 105.

Alkohol, wird durch konzentrierte Salzsäure unter Chlorentwicklung in tellurige Säure verwandelt. In Kali- und Natronlauge löst sich die Tellursäure leicht unter Bildung von wasserlöslichen Alkalitelluraten, welche in der wässerigen Lösung stark alkalisch reagieren.

Durch mäßiges Erhitzen des Tellursäurehydrats erhält man die wasserfreie Säure, H_2TeO_4 , als weißes Pulver, das vollständig verschieden ist von der wasserhaltigen Säure. Während diese sich in Wasser und Alkalien leicht löst und durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure vollständig zu telluriger Säure reduziert wird, löst sich die wasserfreie Säure (H_2TeO_4) nicht in Wasser oder kochender Natronlauge und wird nur spurenweise von kochender konzentrierter Salzsäure angegriffen, löst sich dagegen leicht in warmer Kalilauge.

Nur die Tellurate der Alkalien lösen sich in Wasser, die übrigen stellen meist amorphe, in Säuren lösliche Niederschläge dar.

Reaktionen auf nassem Wege.

A. Tellurige Säure.

Man verwende eine Lösung von Kaliumtellurit K_2TeO_3 .

1. H_2S fällt aus sauren Lösungen braunes Gemisch von Tellur und Schwefel¹⁾ leicht löslich in $(NH_4)_2S$.

2. Reduktionsmittel.

a) SO_2 fällt nur aus verdünnter salzsaurer Lösung alles Tellur (schwarz), auch bei Gegenwart von Weinsäure; dagegen fällt SO_2 aus sehr stark salzsaurer Lösung, auch beim Kochen kein Tellur (Unterschied von Selen). Man verwende Salzsäure von der Dichte 1.175. Aus schwefelsaurer Lösung erzeugt SO_2 keine Fällung (Unterschied von Selen).

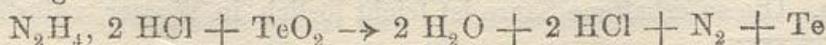
b) $SnCl_2$ fällt aus salz- und schwefelsaurer Lösung sofort schwarzes Tellur.

c) $FeSO_4$ reduziert weder die tellurige Säure noch die Tellursäure (Unterschied von Selen).

d) Hydroxylaminchlorhydrat (oder -sulfat) erzeugen in Lösungen von telluriger Säure, bei Gegenwart von Mineralsäuren, keine Fällung, dagegen wird nach längerem Kochen der ammoniakalischen Lösung alles Tellur gefällt:



e) Hydrazinchlorhydrat fällt aus saurer und alkalischer Lösung nach längerem Kochen alles Tellur als schwarzes Pulver:



¹⁾ Vgl. Pellini, C. B. 1909, 11, 790.

f) HJ (Jodkalium und Salzsäure) erzeugt keine Fällung, sondern eine rotbraune Färbung, die beim Verdünnen der Lösung in Hellgelb umschlägt (Unterschied von Selen).

g) Zink (Eisen, Antimon, Zinn, Cadmium, Quecksilber, Blei und Kupfer) fällt schwarzes Tellur.

3. HCl erzeugt eine weiße Fällung von H_2TeO_3 , löslich im Überschuß (Unterschied von Selen).

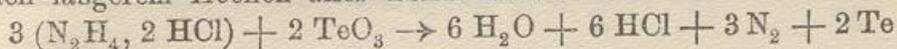
B. Tellursäure.

Man verwende eine Lösung von Kaliumtellurat K_2TeO_4 .

1. HCl erzeugt keine Fällung, entwickelt aber beim Kochen Chlor und beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt tellurige Säure aus.

2. H_2S und Reduktionsmittel wirken in der Wärme wie bei H_2TeO_3 .

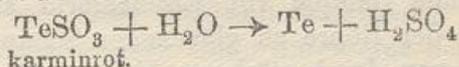
3. Hydrazinchlorhydrat fällt aus saurer oder alkalischer Lösung nach längerem Kochen alles Tellur als schwarzes Pulver:



4. Bleisalze fallen sehr schwer lösliches Bleitellurat.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Tellurverbindungen geben beim Erhitzen in der oberen Reduktionsflamme metallisches Tellur, das auf der äußeren Bodenfläche eines durch Wasser kaltgehaltenen Reagenzglases als schwarzer Anflug aufgefangen und, wie bei Selen angegeben, in ganz konzentrierter Schwefelsäure gelöst werden kann. Die Lösung hat eine karminrote Farbe (Unterschied von Selen) und scheidet auf Wasserzusatz schwarzes Tellur ab:



Nachweis von Selen und Tellur in Erzen.

Man erhitzt das feingepulverte und getrocknete Mineral im Chlorstrom. Dabei entweichen die Chloride des Schwefels, Selen, Tellurs, Arsens, Antimons und Eisens,¹⁾ welche in einer mit verdünnter Salzsäure beschickten 10-Kugelhöhre aufgefangen werden.

¹⁾ Bei der Einwirkung des Chlors bilden sich folgende Chlorverbindungen: S_2Cl_2 (Sdp. 138° C), $SeCl_4$ (Sdp. 200° C, sublimiert), $TeCl_4$ (Sdp. 414° C), $AsCl_3$ (Sdp. 136° C), $SbCl_3$ (Sdp. 223° C).

Durch Wasser werden diese Chloride wie folgt zersetzt:

1. $2S_2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 4HCl + SO_2 + 3S$,
2. $SeCl_4 + 2H_2O \rightarrow 4HCl + SeO_2$,
3. $TeCl_4 + 2H_2O \rightarrow 4HCl + TeO_2$,
4. $2AsCl_3 + 3H_2O \rightarrow 6HCl + As_2O_3$,
5. $2SbCl_3 + 3H_2O \rightarrow 6HCl + Sb_2O_3$

Ausführung. Man bringt das feingepulverte und getrocknete Mineral in ein Porzellanschiffchen, schiebt dieses in die aus schwer-schmelzbarem Glase bestehende Zersetzungsröhre *R* (Fig. 29), die einerseits mit der Waschflasche *B*, anderseits mit der mit verd. Salzsäure beschickten 10-Kugelröhre *Z* verbunden wird. *K* ist ein mit Chlorkalk und Salzsäure beschickter Kippscher Chlorentwickler, *A* ist eine mit Wasser, *B* eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche. Nun leitet man Chlor in die Röhre *R*.

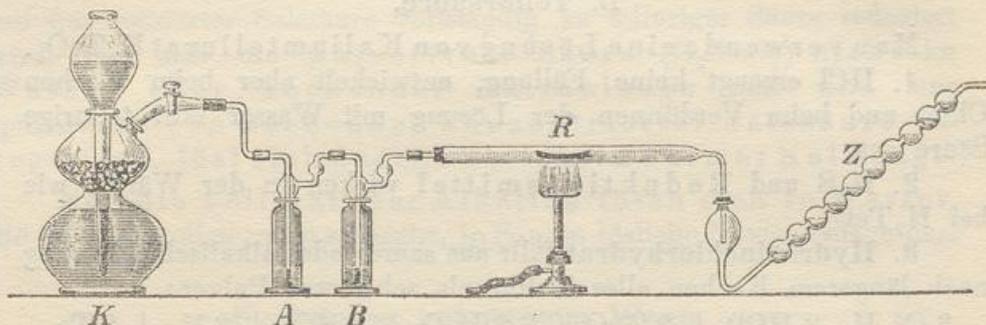


Fig. 29.

Sobald die Luft vertrieben ist, erwärmt man die Substanz anfangs gelinde. Sofort beginnt die Einwirkung, was an der auftretenden Nebelbildung erkannt wird; bald sammeln sich in dem vorderen Teile der Röhre Tropfen von Chlorschwefel, die man durch sorgfältiges Erwärmen in die Vorlage hinüber treibt. Beim weiteren Erhitzen sammelt sich ein weißes Sublimat von Selenchlorid in dem vorderen Teile der Röhre an, das auch durch stärkeres Erhitzen in die Vorlage hinübergetrieben wird. Jetzt erhitzt man das Schiffchen stärker, wobei braune Dämpfe von Eisenchlorid auftreten, die sich im vorderen Teile der Röhre zu glänzenden Schuppen kondensieren. Auch diese treibt man durch stärkeres Erhitzen in die Vorlage. Das Erhitzen des Schiffchens wird aber fortgesetzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Nun wird der Inhalt der 10-Kugelröhre in eine Porzellanschale gegossen, 0,5 Chlorkalium¹⁾ zugesetzt und im Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur auf ein kleines Volumen verdampft und mit Zinnchlorür gefällt. Bei Anwesenheit von Tellur entsteht ein schwarzer Niederschlag, der auch Selen enthalten kann. Man filtriert ihn durch Asbest ab, wäscht mit verdünntem HCl, bringt man das Filterchen samt Niederschlag in ein Reagenzglas, kocht mit konzentrierter Salpetersäure, bis keine schwarzen Punkte mehr wahrgenommen werden können, verdünnt mit Wasser und filtriert. Das Filtrat verdampft man im Wasserbade zur Trockene, löst den Rückstand in

¹⁾ Der Zusatz des Chlorkaliums hemmt die Verflüchtigung des Selens beim Eindampfen, verhindert sie aber nicht ganz.

10 ccm Salzsäure von der Dichte 1.175 und leitet in der Hitze SO_2 -Gas ein. Etwa vorhandenes Selen fällt als roter Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Das Filtrat verdünnt man stark mit Wasser und leitet abermals SO_2 bei Siedehitze ein, wobei nun das Tellur als schwarzer Niederschlag ausfällt. Man identifiziert nun sowohl das Selen als auch das Tellur auf trockenem Wege nach S. 540 und 543.

Platinmetalle.

Ruthenium, Rhodium, Palladium; Osmium, Iridium, Platin.

Das Platin ist schon auf S. 263 besprochen worden.

Ruthenium Ru. At.-Gew. = 101.7.

Ordnungszahl 44; Dichte 12.26; Atomvolumen 8.30; Schmelzpunkt über 1950° ; Wertigkeit 8, 6, 4, 3 (2).

Eigenschaften: Das metallische Ruthenium ist spröde und läßt sich pulverisieren. Die größte Ähnlichkeit weist das Metall mit dem Osmium auf. Nur von den stark oxydierenden Säuren wird es merklich angegriffen. Ebenso wie das Osmium bildet auch das Ruthenium ein leichtflüchtiges Tetroxyd RuO_4 , das bei 25° schmilzt und bei 100° siedet. Der Dampf wirkt stark irritierend auf die Schleimhäute.

Das Rutheniumtetroxyd entsteht:

- a) durch Oxydation des Metalls bei $700 - 800^\circ$ im Sauerstoffstrom;
- b) beim Erhitzen des Metalls mit Königswasser oder Salpetersäure;
- c) beim Kochen einer Rutheniumsalzlösung mit Permanganat;
- d) beim Durchleiten von Chlor durch eine heiße Ruthenatlösung, die durch Schmelzen des Metalls mit Ätzkali erhalten wird.

Sowohl zum Nachweis wie auch zur Reindarstellung des Metalls ist das Tetroxyd am besten geeignet.

Reaktionen des Tetroxyds: Rutheniumtetroxyd wird durch Salzsäure, deren Dichte größer als 1.16 ist, zum 4-wertigen RuCl_4 und ev. langsam zum 3-wertigen RuCl_3 reduziert.

Mit Natronlauge bildet sich eine gelbe Lösung des Ruthenats Na_2RuO_4 , die das Ruthenium in der 6-wertigen Stufe enthält. Beim Ansäuern dieser Lösung entstehen 3- und 4-wertige Rutheniumchloride, neben freiem Tetroxyd.

Thioharnstoff gibt mit einer wässrigen Lösung von Rutheniumtetroxyd eine intensiv blaue Färbung, die meist erst beim Erwärmen entsteht. Rutheniumtetroxyd wird von Alkohol und andern organischen Substanzen augenblicklich zu schwarzem Dioxyd reduziert.

Das Dioxyd des Rutheniums ist beständiger als dasjenige des Osmiums und neigt weniger zur Bildung von kolloiden Lösungen. Die übrigen Oxyde des Rutheniums sind nur als Hydrate bekannt, sie zersetzen sich beim Entwässern.

6-wertiges Ruthenium enthalten die Ruthenate, die nur in alkalischer Lösung beständig sind; in saurer Lösung ist die 3- und 4-wertige Stufe des Rutheniums beständig.

Chloride des Rutheniums. Von den Chloriden des Rutheniums wird durch direkte Chlorierung des Metalls zwischen 300° und 800° nur das RuCl_3 erhalten. Beim Behandeln des Metalls mit Kochsalz im Chlorstrom entstehen Salze des 4-wertigen Rutheniums: Na_2RuCl_6 .

Reaktionen des Rutheniums auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Rutheniumtetroxyd in Salzsäure, die das Ruthenium als RuCl_3 und als RuCl_4 enthält.

1. Alkalihydroxyd in der Hitze tropfenweise zugegeben, fällt sofort braunschwarzes Hydroxyd $\text{Ru}(\text{OH})_3$ und $\text{Ru}(\text{OH})_4$ unlöslich im Überschuß, löslich in kochender HCl . Gibt man rasch in der Kälte einen großen Überschuß von Alkali hinzu, so hellt sich die Lösung nur auf (Bildung von Ruthenat), erst beim Kochen fällt langsam das Hydroxyd aus.

2. Alkalikarbonat fällt immer schwarzes Hydroxyd.

3. Schwefelwasserstoff erzeugt sofort (oder nach einiger Zeit, je nach der Acidität) eine Fällung von schwarzem Rutheniumsulfid, unlöslich in Polysulfiden.

Eine vorübergehende Blaufärbung der Lösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ist dem Entstehen von niederen Oxydationsstufen zuzuschreiben.

4. Reduktionen. Titan-(3)-Chlorid gibt mit sauren Rutheniumlösungen eine blaue Färbung, die das Metall in der 2- oder 1-wertigen Stufe enthalten, nach langem Kochen fällt das Metall aus. Mit Zinnchlorür wird ein brauner Purpur erhalten, aber kein Metall. Zink fällt beim Kochen in saurer Lösung alles Ruthenium als pulveriges Metall. Ebenso Natriumformiat.

Reaktionen auf trockenem Wege.

In einer Salpeterperle am Magnesiastäbchen wird Ruthenium nach längerem Schmelzen mit brauner Farbe aufgelöst; der Aufschluß dauert viel länger als beim Osmium. Ebenso mit einer Natriumhydroxyd-Salpeterperle. Die Schmelzen werden in Salzsäure aufgelöst und mit Thioharnstoff auf Ru geprüft.

Rhodium Rh. At.-Gew. = 102·9.

Ordnungszahl 45; Dichte 12·1; Atomvolum 8·5; Schmelzpunkt 1970°;
Wertigkeit 3 (2, 4).

Eigenschaften: Das Rhodium besitzt die Farbe und den Glanz des Aluminiums. Geschmolzenes Rhodium spritzt beim Erkalten und läuft durch Oxydation blau an. Die Kombination Rhodium-Platin ist das wichtigste Thermoelement für Temperaturen bis über 1000°. Die Löslichkeit des Rhodiums hängt sehr von der Feinheit der Verteilung des Metalls ab.

Das aus der Lösung des Chlorids mittels Ameisensäure oder andern Reduktionsmitteln in der Hitze abgeschiedene Metall ist äußerst fein zerteilt und löst sich etwas in $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$, leicht in kochender Schwefelsäure und noch besser in Königswasser. Wird aber das fein zerteilte Metall stark gegläht, so ist es in Königswasser fast unlöslich, ebenso das kompakte Metall.

Legiert man das Rhodium mit größeren Mengen unedler Metalle, z. B. Blei, Zink, Wismut, so hinterbleibt es beim Auflösen derselben als feines Pulver, das sich in Königswasser leicht löst.

Ziemlich leicht aufschließen läßt sich das Rhodium durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat; es bildet sich hierbei Kaliumrhodiumsulfat $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_6\text{K}_2$, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst und auf Zusatz von HCl rot färbt. Wesentlich rascher verläuft der Aufschluß, wenn man in die Schmelze gleichzeitig Chlor einleitet.

Am besten läßt sich Rhodium aufschließen durch Erhitzen mit Kochsalz im Chlorstrom, dabei bildet sich das rote lösliche RhCl_6Na_3 .

Die Oxyde des Rhodiums: Das Rhodium bildet drei Oxyde, RhO , Rh_2O_3 und RhO_2 , von denen jedoch RhO und RhO_2 nur schwer zu erhalten sind, da sie einen sehr engen Existenzbereich haben und bei 1100° in das beständige Rh_2O_3 übergehen.

Von den Platinmetallen ist das Rhodium das einzige, welches in Lösung nur in einer Wertigkeitsstufe, nämlich in der dreiwertigen auftritt.

Auch das Rhodium ist in wässriger Lösung immer als Komplex, z. B. $(\text{RhCl}_6)'''$ vorhanden.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Alkalihydroxyd tropfenweise zugegeben fällt sofort gelbes $\text{Rh}(\text{OH})_3$, leicht löslich im Überschuß und in Essigsäure. Durch Kochen der alkalischen Lösung fällt das Hydroxyd wieder aus und ist nun in Essigsäure nur noch teilweise löslich (Alterung), dagegen vollständig löslich in heißer Salzsäure.

Durch Kochen mit Alkohol fällt aus der Alkalilösung spontan ein schwarzer Niederschlag aus, ebenso wird der Niederschlag von

$\text{Rh}(\text{OH})_3$ beim Kochen mit Alkali plötzlich schwarz, wahrscheinlich infolge Reduktion zum Metall.

2. Alkalikarbonat fällt beim Kochen gelbes Hydroxyd, unlöslich im Überschuß, löslich in heißer Salzsäure.

3. Schwefelwasserstoff fällt bei längerer Einwirkung in der Kälte, rascher in der Hitze braunes Rhodiumsulfid Rh_2S_3 , löslich in konz. HCl , unlöslich in Ammonsulfid und Alkalipolysulfid. Das Sulfid läßt sich auch herstellen durch Kochen der wässrigen Suspension des Hydroxyds mit Na_2S .

4. Ammoniumhydroxyd erzeugt nach einiger Zeit in konzentrierter, chloridhaltiger Lösung eine gelbe Fällung von Chlorpurpureorhodiumchlorid: $\text{Rh}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$.

5. Nitrit. Rhodiumlösungen werden durch Natriumnitrit aufgehellt (Bildung des löslichen $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$). Verwendet man Kaliumnitrit, oder gibt man Kaliumion zu, so fällt das weißlichgelbe $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6\text{K}_3$ aus.

6. Reduktionsmittel:

a) Zinnchlorür gibt einen sehr beständigen rotbraunen Purpur.

b) Titanochlorid fällt in der Hitze sehr fein verteiltes Metall, das sich durch Wasserstoffsperoxyd wieder lösen läßt.

c) Ameisensäure und Zink fallen gut filtrierbares schwarzes Metall.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Rhodiumverbindungen werden durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, ebenso durch Erhitzen mit Soda vor dem Lötrohr zu Metall reduziert.

Spuren von metallischem Rhodium auf dem Platinblech mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen geben eine Schmelze, die in der Hitze rot, in der Kälte gelb ist. Identifizierung des Rhodiums mit Zinnchlorür oder Kaliumnitrit.

Palladium Pd. At.-Gew. = 106.7.

Ordnungszahl 46; Dichte 11.5; Atomvolumen 9.27; Schmelzpunkt 1557° ; Wertigkeit 2, 4; Normalpotential $\text{Pd}/\text{Pd}^{++} = 0.82$.

Das Palladium findet sich hauptsächlich als Begleiter des Platins in den typischen Platinerzen. Gelegentlich wird es auch in Golderzen und spurenweise in Silbererzen gefunden.

Im gediegenen Zustande zeigt das Metall die Farbe des Silbers. Aus Lösungen gefällt, stellt es ein schwarzes Pulver dar, welches in hohem Maße die Fähigkeit besitzt, gasförmigen Wasserstoff zu lösen.

So nimmt z. B. Palladiumschwamm bei Zimmertemperatur ca. das 850 fache seines Volumens an Wasserstoff auf. Noch wesentlich größer wird die Lösefähigkeit für den Wasserstoff, wenn das Palladium in kolloidaler Form vorliegt. Nach C. Paal vermag eine ca. 50%ige kolloidale Suspension von Palladium nahezu das 3000-fache ihres Volumens an Wasserstoff aufzunehmen. Aber auch gediegenes Palladium vermag große Mengen von Wasserstoff aufzunehmen, wenn man es in einer Wasserstoffatmosphäre erkalten läßt oder in wässriger Lösung zur kathodischen Entwicklung von Wasserstoff verwendet.

Gesättigt mit Wasserstoff stellt das Palladium ein kräftiges und ausgiebiges Reduktionsmittel dar, mit welchem zahlreiche Reduktionen in wässriger Lösung sehr bequem ausgeführt werden können. So wird z. B. eine Ferrisalzlösung sehr rasch zur Ferrostufe reduziert, wenn man sie mit einer Palladiumdrahtspirale von ca. 2 g erhitzt, die mit Wasserstoff gesättigt ist. Indigo, Methylenblau und andere Küpenfarbstoffe lassen sich zu den entsprechenden Küpen reduzieren usw.

Andererseits vermag das Palladium zahlreiche Oxydationen zu katalysieren, indem es nach Wieland oxydierbaren Wasserstoff durch Lösung aktiviert und dem Luftsauerstoff oder einem besonderen Oxydationsmittel zur Bildung von Wasser darbietet.

Beim schwachen Glühen an der Luft läuft das Metall infolge oberflächlicher Oxydation blau an; bei stärkerem Glühen zerfällt das Oxyd wieder.

Das Palladium bildet zwei Oxyde, schwarze Pulver, die den Charakter von Basenanhydriden besitzen und zwei Salzreihen bilden: die zweiwertige Pallado- und die vierwertige Palladisalze. Die Palladium(4)verbindungen sind wenig beständig und zeigen die Tendenz, in die zweiwertige Stufe überzugehen: Das Palladioxyd gibt schon beim gelinden Erhitzen die Hälfte seines Sauerstoffs ab. Die Lösung des Palladiumtetrachlorids, welche sich aus dem Dichlorid beim Einleiten von Chlor als braune Lösung bildet, gibt das aufgenommene Chlor schon beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad wieder ab. In der Analyse hat man es daher meistens mit Palladosalzen zu tun.

Verhalten zu Säuren: In der Reihe der Platinmetalle hat das Palladium am wenigsten Tendenz sich zu passivieren und löst sich daher auch am leichtesten in oxydierenden Säuren auf. Es löst sich in der Wärme in verdünnter Salpetersäure zu braunem Palladonitrat $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Schon in der Kälte erfolgt die Anflösung, wenn das Palladium mit größeren Mengen Kupfer, Silber oder unedlen Metallen legiert ist.

Aus Lösungen gefällter Palladiumschwamm wird in der salzsauren Lösung beim Schütteln mit Luft oder rascher bei Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd gelöst. Weniger leicht erfolgt die Auf-

lösung in der schwefelsauren Lösung. Das beste Lösungsmittel ist Königswasser.

Bemerkung. Palladium wird durch anodische Chlorentwicklung in wässriger Lösung stark angegriffen. Legiert man das Palladium mit steigenden Mengen von Platin, so nimmt der Angriff stetig ab, ohne daß eine Resistenzgrenze sichtbar wird.

Werden dagegen die beiden Metalle gemeinsam kathodisch gefällt, so läßt sich durch anodische Polarisation in verdünnter Kochsalzlösung der größte Teil des Palladiums aus dem Niederschlag herauslösen.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Palladochlorid PdCl_2 .

1. Alkalihydroxyd unter Kochen tropfenweise zugegeben, fällt schleimiges rotbraunes Palladiumhydroxyd $\text{Pd}(\text{OH})_2$, unlöslich im Überschuß. Gibt man in der Kälte auf einmal einen großen Überschuß von Alkali zu, so bleibt die Fällung aus und die Lösung färbt sich hellgelb. (Kolloide Lösung des Hydroxyds ev. Bildung von Palladat.) Das ausgefällte Hydroxyd ist unlöslich in 2n Essigsäure, löslich in 2n Salzsäure. Es löst sich teilweise auf bei Zugabe von festem Natriumcyanid und Natriumnitrit. Das Palladiumhydroxyd ändert seine Löslichkeit rasch infolge von Alterung.

2. Natriumkarbonat fällt ebenfalls braunes Palladohydroxyd.

3. Schwefelwasserstoff fällt aus sauren und neutralen Lösungen schwarzes Palladosulfid, unlöslich in Ammonium- und Alkalisulfid.

4. Ammoniumhydroxyd erzeugt eine fleischrote Fällung von $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, die sich in einem Überschuß von Ammoniak farblos auflöst unter Bildung von $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Beim Ansäuern mit Salzsäure wird dem Komplex wieder die Hälfte des Ammoniaks entzogen und es bildet sich ein gelber kristalliner Niederschlag, das Palladosamminchlorid, das dem oben erwähnten fleischroten Körper isomer ist.

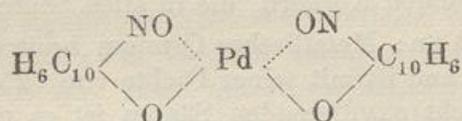
5. Ammonchlorid erzeugt auch in konzentrierter Lösung keine Fällung. Oxydiert man aber zum vierwertigen Palladium durch Chlorwasser oder durch Ansäuern mit Salpetersäure, so scheidet sich nach und nach alles Palladium als gelbbraunes $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ ab.

6. Kaliumchlorid fällt nur in konzentrierten Lösungen rotbraunes K_2PdCl_4 (reguläre Oktaeder). Nach der Oxydation z. B. mit Chlorwasser fällt das viel schwerer lösliche K_2PdCl_6 .

7. Kaliumjodid erzeugt in der sauren Lösung einen Niederschlag von schwarzem Palladojodid, PdJ_2 . In neutraler Lösung wird der Niederschlag leicht gelöst von Jodion, Cyanion und Alkalien.

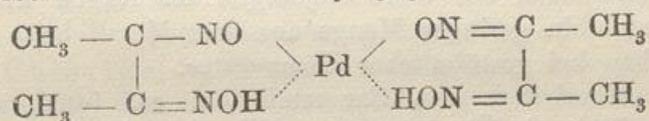
8. Mercuricyanid erzeugt eine gelblichweiße, gelatinöse Fällung von Palladocyanid $\text{Pd}(\text{CN})_2$, schwerlöslich in verdünnter Salzsäure, leicht löslich in einem Überschuß von Alkalicyanid, -nitrit und -hydroxyd. Durch die Verwendung des kaum ionisierten Mercuricyanids als Fällungsmittel wird ein lösend wirkender Überschuß an Cyanion vermieden, während andererseits die Chlorionen (welche in großem Überschuß lösend wirken) vom Mercuriion gebunden werden.

9. α -Nitroso- β -Naphthol (eine gesättigte Lösung in 50%iger Essigsäure) gibt nach W. Schmidt¹⁾ noch in $9 \cdot 10^{-5}$ molarer Lösung eine voluminöse rotbraune Fällung von Palladonitroso-naphthol:



Unterschied von den andern Platinmetallen.

10. Dimethylglyoxim in 10%iger alkoholischer Lösung fällt kanariengelbes Palladodimethylglyoxim:



leicht löslich in Ammoniak.

11. Reduktionsmittel. Palladoion wird, entsprechend seinem edlen Reduktionspotential, von zahlreichen Reduktionsmitteln sehr leicht zu Metall reduziert, so z. B. durch unedle Metalle wie Zink, Cadmium, Eisen, aber auch schon durch Ferroion-, Cuproionsalze, schweflige Säure, Ameisensäure und Alkohol.

Sehr typisch ist die Reduktion zum Metall durch Kohlenoxyd.²⁾

Mit Zinnchlorür erhält man in salzsaurer Lösung einen braunen Palladiumpurpur.

¹⁾ Z. anorg. Ch. 80, 335 (1913).

²⁾ Zum Nachweis von CO mit dieser Reaktion saugt man die zu untersuchende Luft zuerst durch eine mit Kalilauge beschickte Waschflasche, um H_2S und CO_2 , welche die Reaktion beeinträchtigen, zu entfernen, dann vermittelt eines fein ausgezogenen Glasröhrchens durch 10 ccm einer Lösung, welche 1 mg PdCl_2 enthält und mit 2 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt ist. Bei Anwesenheit von CO scheidet sich schwarzes Palladium aus und die Lösung wird nach und nach entfärbt (vgl. Potain und Drouin, Compt. rend. 126, S. 938). Bei Gegenwart von viel HCl werden die Palladiumsalze durch CO nicht reduziert, dagegen quantitativ, wenn man die Lösung mit Natriumacetat versetzt.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Alle Palladiumverbindungen hinterlassen beim Glühen Metall. Beim Erhitzen des Metalls in der Kochsalzperle am Magnesiastäbchen¹⁾ läßt es sich leicht in Na_2PdCl_4 überführen. Löst man die Perle in Wasser auf und leitet Chlor in die Lösung, so findet starke Farbvertiefung statt, infolge der Bildung von $(\text{Pd}^{\text{IV}}\text{Cl}_6)''$. Bei Anwesenheit von Kaliumion fällt dann das schwerlösliche K_2PdCl_6 aus.

Osmium Os. At.-Gw. = 190·9.

Ordnungszahl 76; Dichte 22·84; Atomvolumen 8·5; Schmelzpunkt 2500°; Wertigkeit 8, 9, 4 (3).

Vorkommen: Als Begleiter des Platins in den Platinerzen, meist legiert mit Iridium als Osmiridium in Form von sehr harten metallisch glänzenden Körnern, die in allen Säuren unlöslich sind.

Eigenschaften: Metallisches Osmium besitzt eine blauweiße, zinkähnliche Farbe und ist mit seiner Dichte von 22·48 der schwerste aller Körper. In nicht oxydierenden Säuren ist es unlöslich.

Oxyde. Das wichtigste Oxyd des Osmiums ist das flüchtige Osmiumtetroxyd, OsO_4 Smp. 40°; Sdp. 129°, das einen charakteristisch stechenden intensiven Geruch hat, und stark reizend auf die Schleimhäute, besonders diejenigen der Augen wirkt.

Es entsteht in geringer Menge aus dem Metall beim Stehen an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Durch Überleiten von Sauerstoff bei ca. 500°, oder nach L. Wöhler²⁾ durch Überleiten von NO_2 bei 300° läßt sich das Metall rasch in das Tetroxyd überführen. Auch beim Behandeln des Metalls mit Salpetersäure oder Königswasser wird es ziemlich rasch zum Tetroxyd oxydiert. Aus den wässrigen Lösungen läßt sich durch starke Oxydationsmittel, wie z. B. KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cl_2 das Tetroxyd gewinnen. Da das Tetroxyd sehr charakteristische Reaktionen zeigt, geschieht der Nachweis des Osmiums meistens über das Tetroxyd.

Reaktionen des Tetroxyds. Osmiumtetroxyd wird durch Salzsäure, deren Dichte größer als 1·16 ist, zu hellgelben OsCl_4 reduziert. Leitet man Osmiumtetroxyd in Natronlauge ein, so

¹⁾ Man verfährt dabei am besten folgendermaßen: Durch Eintauchen eines Magnesiastäbchens in geschmolzenes Kochsalz wird an dessen Ende eine Kochsalzperle erzeugt. An die befeuchtete Perle bringt man etwas von dem zu untersuchenden Metall und erhitzt die Perle nochmals bis zum Schmelzen, so daß das Metall fest an der Perle haftet. Nun bringt man das Magnesiastäbchen in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, durch welches man Chlor leitet, und erhitzt die Stelle, an welcher sich die Perle befindet, auf schwache Rotglut. Nach dem Erkalten löst man die Perle in Wasser. Vgl. hierzu: M. Zürcher, Diss. E. T. H., Zürich (1929) S. 37.

²⁾ Z. f. anorg. Ch. 149, 297 (1925).

entsteht eine tief braun gefärbte Lösung von Natriumosmiate Na_2OsO_4 . Beim Ansäuern dieser Lösung wird wieder etwas Tetroxyd frei und es bildet sich daneben OsCl_4 .

Thioharnstoff gibt mit einer wässrigen Lösung von Osmiumtetroxyd eine intensiv rote Färbung. Die Reaktion wird am besten ausgeführt, indem man einen Glasstab mit Thioharnstofflösung in den Tetroxyddampf hält.

Rhodankali gibt mit Lösungen von Osmiumtetroxyd eine blaue Färbung, die in Äther löslich ist.

Kaliumjodid reduziert das Osmium des Tetroxyds zur vierwertigen Stufe unter Jodabscheidung; gleichzeitig bilden sich Osmiumjodide, die sich im überschüssigen KJ grün lösen. Schüttelt man das abgeschiedene Jod mit Schwefelkohlenstoff aus, so bleibt die grüne Färbung bestehen.

Das Osmiumtetroxyd ist sehr empfindlich gegen Verunreinigungen und schon Spuren organischer Substanz reduzieren es unter Abscheidung von Metall und Dioxyd. Deshalb verfärben sich wässrige Lösungen des Tetroxyds sehr rasch unter Abscheidung des schwarzen Dioxyds, das aber teilweise kolloid in Lösung bleibt. Das fein verteilte Dioxyd wird schon durch Luftsauerstoff wieder teilweise zum Tetroxyd oxydiert.

Osmiumtrioxyd ist im freien Zustand nicht bekannt, sondern nur in Form der Alkalisalze des 6-wertigen Osmiums, der Osmiate, die in alkalischer Lösung beständig sind.

Die Chloride des Osmiums lassen sich nur auf trockenem Wege herstellen, das OsCl_3 und OsCl_4 sind wasserlöslich und in wässriger Lösung ziemlich beständig, das OsCl_2 ist unlöslich in Wasser. Alle Osmiumlösungen scheiden bei längerem Stehen schwarzes Metall und Dioxyd ab.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine frische Lösung von OsCl_4 , die erhalten wird durch Einleiten von Osmiumtetroxyd in konz. Salzsäure. Die Lösung enthält oft noch etwas OsO_4 , wodurch sie nach einiger Zeit braun wird, wahrscheinlich infolge Zersetzung durch Spuren organ. Substanz und Bildung einer kolloiden Lösung des Dioxyds.

1. Alkalihydroxyd fällt in der Hitze schwarzes Hydroxyd $\text{Os}(\text{OH})_4$ aus, das sich in sehr konzentrierter Lauge mit hellroter Farbe wieder löst.

2. Schwefelwasserstoff, Natriumsulfid und Ammonsulfid fallen in der Wärme rasch schwarzes Sulfid; beim Einleiten von Schwefelwasserstoff tritt vorübergehend eine Blaufärbung auf, die wahrscheinlich auf einer Reduktion zu niederwertigen unbeständigen Oxydationsstufen beruht.

3. Natriumkarbonat fällt in der Hitze braunschwarzes Hydroxyd.

4. Reduktionsmittel:

a) Zinnchlorür reduziert zu Metall, das aber als fein verteilter Purpur gelöst bleibt.

b) Titanochlorid fällt sehr fein verteiltes Metall, das sich aber bei längerem Stehen unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs wieder teilweise löst.

c) Metallisches Zink in saurer Lösung fällt sehr fein verteiltes Metall, die Reaktion verläuft nicht immer quantitativ. Am sichersten verläuft die Reduktion mit Zink, wenn man von einer schwach alkalischen Osmiatlösung ausgeht.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Liegt das Osmium als kompaktes Osmiridium vor, so muß es zuerst durch Zusammenschmelzen mit der 10- bis 20-fachen Menge Zink in einen fein verteilten Zustand übergeführt werden. Zur Ausführung¹⁾ der Verteilung werden die Osmiridiumstücke in dünnes Zinkblech eingewickelt, welches in einem unglasierten Tiegel unter einer Schmelze von ca. gleichen Teilen NaCl und KCl während etwa einer halben Stunde unter häufigem Umschwenken bis beinahe zum Siedepunkt des Zinks erhitzt wird. Nach dem Auflösen des Zinks bleibt das Osmiridium als sehr fein verteiltes Material zurück.

Bringt man eine Perle von Salpeter, die sich an einem Magnesiastäbchen befindet, etwas metallisches Osmium und erhitzt die Perle ganz schwach über einer kleinen Flamme, bis der Salpeter eben zum Schmelzen kommt, so wird die Perle sofort braun, und es entweicht Osmiumtetroxyd, erkennbar am Geruch. Erhitzt man länger, entweicht alles Osmium und die Perle wird wieder farblos. Schmilzt man in derselben Weise eine Natriumhydroxyd-Salpeterperle, dann bleibt das Osmium als Osmiat gebunden, beim Ansäuern der Schmelze wird Tetroxyd frei, das durch die Rotfärbung mit Thioharnstoff und durch die Grünfärbung mit Jodid erkannt wird.

In einer Schmelze von gleichen Teilen Natriumnitrit und Kaliumnitrat wird bei 300° das Osmium in wenigen Minuten aufgelöst, Ruthenium nur sehr langsam. Die Schmelze wird am besten ausgeführt in einem Glühröhrchen, welches sich in einem Metallbad von 300° befindet.

Beim Erhitzen des Metalls mit Kochsalz im Chlorstrom bildet sich das lösliche Na_2OsCl_6 .

¹⁾ Vgl. M. Zürcher, Diss. E. T. H., Zürich (1929).

Iridium Ir. At.-Gew. = 193.1.

Ordnungszahl 77; Dichte 22.4; Atomvolumen 8.6; Schmelzpunkt 2360°; Wertigkeit 4, 3, (2, 1).

Vorkommen: Meistens mit Osmium legiert als Osmiridium in den Platinerzen. Iridium findet sich bisweilen als harte Blättchen im Münzgold eingelagert, vgl. Mylius.¹⁾

Eigenschaften: Metallisches Iridium ist in Königswasser sehr schwer löslich. Mit Kochsalz lose gemischt und im Chlorstrom erhitzt wird es in das Na_2IrCl_6 übergeführt, das sich in Wasser mit rotbrauner Farbe löst. Dabei geht meistens etwas Iridiumchlorid durch Sublimation verloren. Durch schmelzendes Kaliumpyrosulfat wird es nicht aufgeschlossen (Unterschied von Rhodium). Durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd und Salpeter wird es in das IrO_2 übergeführt, das sich nachher in Königswasser gut löst. Noch besser läßt es sich aufschließen durch Schmelzen mit Kaliumchlorat in Silbertiegel. Das entstehende IrO_2 löst sich auf in konz. Salzsäure.

Vom Iridium sind folgende Oxyde bekannt:

IrO_2 ist das beständigste und wird erhalten aus Na_2IrCl_6 und Alkali. Es zeigt starke Tendenz kolloide tiefblaue Lösungen zu bilden, die besonders in Gegenwart von Alkali sehr stabil sind. Das wasserfreie Oxyd löst sich langsam in Salzsäure.

Ir_2O_3 ist wasserfrei unbeständig und zerfällt bei 1000° in Metall und Dioxyd.

IrO_3 ist frei von Alkali nicht herstellbar, es entsteht bei der anodischen Oxydation von IrCl_4 -Lösungen.

Die Chloride des Iridiums.

IrCl_3 entsteht durch direkte Chlorierung des Metalls bei 600°, es ist beständig zwischen 100° und 760° und zeigt je nach der Herstellungsart verschiedene Farben: grün, gelb, rot.

IrCl_2 ist beständig zwischen 763° und 773° in Chloratmosphäre; es bildet braune Kristalle, die unlöslich sind in Säuren und Laugen.

IrCl ist beständig zwischen 773° und 798° in Chloratmosphäre; es besteht aus roten Kristallen, welche sich in Säuren und Laugen nicht lösen.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung des durch Chlor-Kochsalzaufschluß erhaltenen Natriumiridiumchlorids Na_2IrCl_6 .

1. Alkalihydroxyd und Alkalikarbonat fallen beim Kochen mit Iridiumchlorid blaueschwarzes Hydroxyd, $\text{Ir}(\text{OH})_3$ und $\text{Ir}(\text{OH})_4$.

¹⁾ Z. anorg. Ch. 70, 229 (1911).

Die überstehende Lösung ist immer durch kolloides Hydroxyd (von verschiedenen Oxydationsstufen) tief blau gefärbt.

2. Schwefelwasserstoff entfärbt die Iridiumlösung durch Reduktion und fällt bei längerem Einleiten dunkelbraunes Iridiumsulfid. Rascher und quantitativ fällt das Sulfid aus, wenn man die Lösung mit einigen Körnchen Natriumsulfid versetzt und nachher ansäuert. Das so ausgefallte Sulfid ist unlöslich in Polysulfiden.

3. Ammonsulfid erzeugt keine Fällung.

4. Kaliumchlorid fällt nur aus Ir(4)-Lösungen schwarzbraunes K_2IrCl_6 .

5. Ammonchlorid fällt das entsprechende dunkelrote Ammoniumsalz $(NH_4)_2IrCl_6$. Rubidium und Cäsiumchlorid fallen die entsprechenden Salze, die dunkler gefärbt und schwerer löslich sind. Lösungen des 3-wertigen Iridiums geben diese schwerlöslichen Salze nicht.

6. Leitet man in eine schwach saure Iridiumlösung Chlor ein, so färbt sich diese vorübergehend tief rotviolett infolge Bildung höherer unbeständiger Chloride.¹⁾ Fällt man aus einer Iridiumchloridlösung das Iridiumchlorid mit Natriumkarbonat unter Kochen und leitet dann in die Suspension vorsichtig Chlor ein, so bilden sich ebenfalls vorübergehend höhere unbeständige Oxydationsprodukte von tiefblauer Farbe.

Reduktionen.

Hydroxylamin reduziert das 4-wertige zum 3-wertigen Iridium.

Titanchlorür und Zinnchlorür entfärben die Lösungen, scheiden aber kein Metall ab. Zur Abscheidung des Metalls verwendet man am besten Zink in schwach saurer Lösung oder Natrium-Formiat.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Metallisches Iridium mit Kochsalz im Chlorstrom erhitzt gibt rotes wasserlösliches Na_2IrCl_6 . Erhitzt man etwas stärker, so setzen sich an den kälteren Teilen des Rohres flüchtige Iridiumchloride als rotes oder blauschwarzes Sublimat ab.

Schmilzt man Iridium mit Kaliumchlorat im Silbertiegel und raucht die Schmelze mit Salzsäure ab, so bleibt das in Wasser unlösliche schwarzbraune K_2IrCl_6 zurück, löslich mit brauner Farbe in konz. Salzsäure.

Trennung der Platinmetalle.

Für die Trennung der Platinmetalle existieren eine Reihe von Methoden, auf die hier nur verwiesen werden kann. Grundlegend auf diesem Gebiete sind neben den inhaltsreichen Arbeiten von Claus

¹⁾ W. Palmaer, Z. f. anorg. Ch. 10, 358 (1895).

die Arbeiten von Sainte-Clairedeville, Debray¹⁾ und Stas.²⁾ Mylius und Dietz³⁾ geben einen Trennungsgang an, der zur qualitativen Orientierung gute Dienste leistet, und der auf S. 558 in Tabellenform wiedergegeben ist, erwähnt seien ferner die Arbeiten von F. Mylius und A. Mazzucchelli⁴⁾ über die Analyse von Handelsplatin.

Einen Analysengang, der sich mehr für quantitative Zwecke eignet, beschreibt L. Duparc.⁵⁾ Einen Trennungsgang, der die Destillation des Osmiums mit Stickstoffdioxyd verwendet, beschreiben L. Wöhler und L. Metz.⁶⁾ Im folgenden ist aus den genannten Arbeiten ein Analysengang zusammengestellt, der eine rasche qualitative Übersicht gestattet und auch für quantitative Analysen ausgebaut werden kann.

Die Metalle müssen als fein verteiltes Pulver vorliegen; liegen kompakte Stücke vor (z. B. Osmiridium), so werden sie durch Auflösung in Zink und Weglösen des letzteren in feine Verteilung übergeführt. (Siehe Osmiridium S. 554.)

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. III, 439 (1859).

²⁾ Procès-verbaux du Comité international des poids et mesures (1878).

³⁾ B. 31, 3187 (1898).

⁴⁾ Z. anorg. Ch. 89, 1 (1914).

⁵⁾ Helv. 2, 324 (1919).

⁶⁾ Z. anorg. Ch. 172, 167 und 161, 1 (1927).

Einfacher Gang zur Auffindung der Platinmetalle.

Nach F. Mylius und R. Dietz, B. 31, 3187 (1898).
 Die sechs Platinmetalle, nebst Gold und Quecksilber, seien in chlorhaltiger Lösung. Man bringt die Lösung in eine kleine Retorte, versetzt mit verdünnter HNO_3 , erhitzt zum Sieden und leitet die Dämpfe in Natronlauge. Rückständige Lösung (enthält die übrigen Metalle).
Destillat.

Färbt sich die Natronlauge gelb, so kann Os vorhanden sein. In diesem Falle bemerkt man beim Ansäuern mit HCl den Geruch von OsO_4 . Fügt man hierauf wenig $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ hinzu und erwärmt, so entsteht ein brauner Niederschlag von Osmiumsulfid Os.	Nach dem Erkalten fügt man einige Kubikzentimeter Äther hinzu, schüttelt und trennt beide Schichten im Scheidetrichter. Man wiederholt das Ausschütteln mit Äther, bis letzterer farblos erscheint. Wässrige Lösung (enthält die übrigen Metalle). Niederschlag (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru Hg).	Lösung
Man versetzt mit Ammoniumacetat und freier Ameisensäure und kocht mehrere Stunden am Rückflußkühler, filtriert und wäscht mit Ammoniumacetat und H_2O aus.	Man trocknet den Niederschlag und glüht im Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom, wobei vorhandenes Hg verdampft und sich an den kälteren Teilen der Röhre als grauer Metallbeschlag niederschlägt. Der Glührückstand wird nach dem Erkalten mit heißer Salzsäure ausgekocht, um eventuell Sn und andere durch Ameisensäure gefällte Metalle zu entfernen. Der getrocknete Rückstand wird hierauf mit Kochsalz innig vermischt und bei dunkler Rotglut im feuchten Chlorstrom erhitzt (die Masse darf hierbei nicht schmelzen), in Wasser ²⁾ gelöst, die rotbraune Lösung mit Salmiaklösung versetzt, solange eine Fällung entsteht und filtriert. Niederschlag (NH_4), PtCl_4 , (NH_4), IrCl_4 , (NH_4), RuCl_4 .	Lösung
Man löst in warmem H_2O , fügt salzsaures Hydroxylamin hinzu, läßt erkalten, fällt wieder mit Salmiak und filtriert. Niederschlag (NH_4), PtCl_4 , (NH_4), IrCl_4 , (NH_4), RuCl_4 .	Man verdampft mit überschüssigem NH_3 langsam zur Trockene und kristallisiert den Rückstand aus möglichst wenig warmer verdünnter NH_3 -Lösung. Unlösliche dunkle Flocken werden abfiltriert; sie enthalten meist Ruthenium. Nach dem Erkalten scheidet sich das Rhodium als Chloropurpurochlorid in gelblichen Kristallen aus, die abfiltriert werden: Kristalle $\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4$. Mutterlange	Lösung
Man verdampft zur Trockene, glüht im Wasserstoffstrom, laugt die Masse mit Wasser aus und schmilzt die abfiltrierten Metalle mit KOH und KNO_3 im Silberriegel, löst in H_2O und filtriert vom blauschwarzen Rückstand ab. Rückstand Lösung	Sie sind löslich in heißer konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. Man schließt einen kleinen Teil mit NaCl und Cl auf, löst in H_2O und erhält eine rosarote Lösung, die in verdünntem Zustand nicht durch NH_4Cl gefällt wird. Rh.	Lösung
Ir (OH), Man mischt mit NaCl und erhitzt in Cl -Strom, löst in H_2O und fällt mit NH_4Cl : Schwarzer Niederschlag zeigt an Ir.	enthält K_2RuO_4 . Man destilliert aus einer Retorte u. fängt die Dämpfe in mit Salzsäure angesäuertem Alkohol auf. Eine gelbbraune Färbung zeigt Ru an. Man bestätigt dies, indem man NH_3 ein wenig $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ hinzufügt und erwärmt, wobei eine intensiv violette Färbung eintritt. Ru.	Lösung
Untersuchung: reguläre Oktaeder.	enthält das Palladium als Palladiumammoniak(4)chlorid. $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Man übersättigt mit starker Salzsäure, wobei kristallinisches Palladiumammoniak(2)chlorid $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ausfällt. Dieses wird abfiltriert, getrocknet, im H-Ström gegläut und das zurückbleibende Metall in konz. Salpetersäure gelöst. Nach vorstichtigem Verdampfen der braunen Lösung und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser, versetzt man die Lösung mit Quecksilbercyanid. Gelbe Fällung zeigt an: Pd.	Lösung

²⁾ Chromsäure kann in die ätherische Lösung mit gelber beziehungsweise blauer und FeCl_3 mit gelber Farbe übergehen. ³⁾ Bleibt bei der Extraktion der Schmelze mit H_2O ein Rückstand, so ist er abzufiltrieren und nochmals nach dem gleichen Verfahren aufzuschließen; gelingt das nicht vollständig, so ist der nun bleibende Rückstand auf Iridium und Ruthenium zu verarbeiten (Schmelzen mit KOH und KNO_3).
 Bemerkung: Mylius und Dietz haben hervor, daß nach diesem Gange keine quantitative Trennung erzielt werden kann, daß sie aber zur ersten Orientierung recht gute Dienste leistet.

wird vernachlässigt.

Qualitative Trennung der Platinmetalle.

Die Metalle liegen als fein verteiltes Pulver vor.

Os Ru Pt Pd Ir Rh	Behandeln mit NO_2 bei 300°	Os destilliert ab als OsO_4 , wird in NaOH aufgefangen und mit Zink zu Metall reduziert
Ru Pt Pd Ir Rh	Behandeln mit O_2 bei 700°	Ru destilliert als RuO_4 Behandlung wie Os
Pt Pd Ir Rh (Oxyde) Pt Pd Ir Rh (Metalle)	sind jetzt zum Teil als Oxyde vorhanden und werden im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert. mit NaCl im Chlorstrom auf 400° erhitzt, wobei komplexe Chloride gebildet werden. Mit Hydroxylaminchlorhydrat werden Pd und Ir zur 2- und 3-wertigen Stufe reduziert, in welcher sie mit KCl nicht gefällt werden. Zugabe von festem KCl ¹⁾	Pt fällt aus als K_2PtCl_6
Pd Ir Rh	Oxydation durch Einleiten von Chlor, wodurch Pd und Ir zur 4-wertigen Stufe oxydiert werden und mit KCl ausfallen	K_2PdCl_6 und K_2IrCl_6 fallen aus. Lösen in Salzsäure, reduzieren mit Na-Formiat oder Zink. HNO_3 löst aus dem Gemisch der Metalle Pd Rückstand Ir
Rh	wird ausgefällt mit KNO_2	Rh fällt aus als $\text{K}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$

¹⁾ Anstatt mit KCl arbeitet man vorteilhafter mit RbCl , da die entsprechenden Niederschläge schwerer löslich sind.

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

Tabellen.

Tabellen

Atom- und Ionenradien nach V. M. Goldschmidt.¹⁾

Elemente	Atomradius	Ionenradius in Å = 10 ⁻⁸ cm	Elemente	Atomradius	Ionenradius in Å = 10 ⁻⁸ cm
H	—	1.27 ⁻	As	1.16	0.69 ⁺⁺⁺
He	—	—	Se	1.13	1.91 ⁻⁻
Li	1.56	0.78 ⁺	Br	1.19	1.96 ⁻
Be	1.05	0.34 ⁺⁺	Rb	2.36	1.49 ⁺
C	0.77	—	Sr	—	1.27 ⁺⁺
N	0.71	—	Y	—	1.06 ⁺⁺⁺
O	0.60	1.32 ⁻⁻	Zr	1.62	0.87 ⁺⁺⁺⁺
F	—	1.33 ⁻	Nb	1.43	0.69 ⁺⁺⁺⁺
Na	1.86	0.98 ⁺	Mo	1.36	0.68 ⁺⁺⁺⁺
Mg	1.62	0.78 ⁺⁺	Ru	1.30	0.65 ⁺⁺⁺⁺
Al	1.43	0.57 ⁺⁺⁺	Rh	1.34	0.69 ⁺⁺⁺
Si	1.13	0.39 ⁺⁺⁺⁺ 1.98 ⁻⁻⁻⁻	Pd	1.37	—
S	1.04	0.34 ⁺⁺⁺⁺⁺ 1.74 ⁻⁻⁻⁻	Ag	1.44	1.13 ⁺
Cl	1.07	1.81 ⁻	Cd	1.49	1.03 ⁺⁺
Ar	1.92	—	In	1.45	0.92 ⁺⁺⁺
K	2.23	1.33 ⁺	Sn	1.40	2.15 ⁻⁻⁻⁻ 0.74 ⁺⁺⁺⁺
Ca	1.96	1.06 ⁺⁺	Sb	1.34	0.90 ⁺⁺⁺
Sc	1.51	0.83 ⁺⁺⁺	Te	1.33	2.03 ⁻⁻ 0.89 ⁺⁺⁺⁺
Ti	1.49	0.64 ⁺⁺⁺⁺	J	1.36	2.20 ⁻ 0.94 ⁺⁺⁺⁺⁺
V	1.32	0.61 ⁺⁺⁺⁺	Cs	2.55	1.65 ⁺
Cr	1.25	0.65 ⁺⁺⁺	Ba	—	1.43 ⁺⁺
Mn	1.29	0.91 ⁺⁺ 0.52 ⁺⁺⁺⁺	La	—	1.22 ⁺⁺⁺
Fe	1.26	0.83 ⁺⁺ 0.67 ⁺⁺⁺	Ce	1.83	1.18 ⁺⁺⁺ 1.02 ⁺⁺⁺⁺
Co	1.26	0.82 ⁺⁺	Pr	—	1.16 ⁺⁺⁺ 1.00 ⁺⁺⁺⁺
Ni	1.24	0.78 ⁺⁺	Nd	—	1.15 ⁺⁺⁺
Cu	1.27	—	Sm	—	1.13 ⁺⁺⁺
Zn	1.33	0.83 ⁺⁺	Eu	—	1.13 ⁺⁺⁺
Ga	1.33	0.62 ⁺⁺⁺	Gd	—	1.11 ⁺⁺⁺
Ge	1.22	0.44 ⁺⁺⁺⁺	Tb	—	1.09 ⁺⁺⁺ 0.89 ⁺⁺⁺⁺

¹⁾ Norweg. Akad. Ber. Mathem.-naturw. Kl. Nr. 2, S. 58, 1926. Vgl. noch R. Glockner, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1924, S. 274.

Elemente	Atomradius	Ionenradius in Å = 10 ⁻⁸ cm	Elemente	Atomradius	Ionenradius in Å = 10 ⁻⁸ cm
Dy	—	1·07+++	Ir	1·35	0·66++++
Ho	—	1·05+++	Pt	1·38	—
Er	—	1·04+++	Au	1·44	—
Tu	—	1·04+++	Hg	1·49	1·12++
Yb	—	1·00+++	Tl	1·99	1·49+ 1·05+++
Lu	—	0·99+++	Pb	1·74	1·32++ 0·84++++
Ta	1·42	—			2·15-----
W	1·37	0·68++++	Bi	1·46	—
Hf	1·66	—	Th	1·82	1·10++++
Os	1·31	0·67++++	U	—	1·05++++

Spannungsreihe
(Normalpotentiale in Volt).

Li/Li'	—3·02	Cd/Cd''	—0·40	Co/Co'''	+0·4
K/K'	—2·92	Tl/Tl'	—0·33	Cu/Cu'	+0·51
Ba/Ba''	—2·8	Co/Co''	—0·29	Ag/Ag'	+0·80
Na/Na'	—2·71	Ni/Ni''	—0·22	Hg/Hg ₂ ''	+0·80
Sr/Sr''	—2·7	Pb/Pb''	—0·12	Hg/Hg''	+0·86
Mg/Mg''	ca. —2·7	Sn/Sn''	—0·10	Au/Au'	+1·5
Ca/Ca''	—2·5	Fe/Fe'''	—0·04		
Al/Al'''	—1·76	H ₂ /H'	+0·00	S/S''	—0·55
Mn/Mn''	—1·04	Sb/Sb'''	+0·25	J ₂ /J'	+0·54
Zn/Zn''	—0·76	Bi/Bi'''	+0·28	Br ₂ /Br'	+1·08
Cr/Cr''	—0·6	As/As'''	+0·30	O ₂ /OH ¹⁾	+1·23
Cr/Cr'''	—0·5	Cu/Cu''	+0·34	Cl ₂ /Cl'	+1·35
Fe/Fe''	—0·43			F ₂ /F'	+1·9

1) Zersetzungsspannung von Wasser.

Das periodische System der Elemente mit den Ordnungszahlen und Atomgewichten.

Perioden		Gruppen der Elemente																	
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		O	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b		
1		1 H 1.008																	2 He 4.00
2		3 Li 6.94		4 Be 9.02		5 B 10.82		6 C 12.00		7 N 14.008		8 O 16.00		9 F 19.00					10 Ne 20.18
3		11 Na 23.00		12 Mg 24.32		13 Al 26.97		14 Si 28.06		15 P 31.02		16 S 32.06		17 Cl 35.46					18 Ar 39.94
a		19 K 39.10		20 Ca 40.07		21 Sc 45.10		22 Ti 47.90		23 V 50.95		24 Cr 52.01		25 Mn 54.93		26 Fe 55.84	27 Co 58.94	28 Ni 58.69	
4			29 Cu 63.57		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.60		33 As 74.96		34 Se 79.2		35 Br 79.92				36 Kr 82.9
b		37 Rb 85.45		38 Sr 87.63		39 Y 88.93		40 Zr 91.22		41 Nb 93.5		42 Mo 96.0		43 Re 96.2		44 Ru 101.7	45 Rh 102.9	46 Pd 106.7	
a			47 Ag 107.88		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.5		53 J 126.93				54 X 130.2
b		55 Cs 132.8		56 Ba 137.4		57-71 Seltene Erden*)		72 Hf 178.6		73 Ta 181.5		74 W 184.0		75 Ma 187.2		76 Os 190.9	77 Ir 193.1	78 Pt 195.2	
6			79 Au 197.2		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po (210.0)		85 —				86 Em 222
a		87 —		88 Ra 226.0		89 Ac (226)		90 Th 232.1		91 Pa (230)		92 U 238.2							
7																			

*) Seltene Erden: 57 La 138.9 58 Ce 140.2 59 Pr 140.9 60 Nd 144.3 61 P 150.4 62 Sm 152.0 63 Eu 157.3 64 Gd 159.2 65 Tb 162.5 66 Dy 163.5 67 Ho 167.7 68 Er 169.4 69 Tu 173.5 70 Yb 175.0

Bezeichnungen der Elemente und ihre Atomgewichte.

Ag	Silber	107·88	Mn	Mangan	54·93
Al	Aluminium	26·97	Mo	Molybdän	96·0
Ar	Argon	39·94	N	Stickstoff	14·008
As	Arsen	74·96	Na	Natrium	23·00
Au	Gold	197·2	Nb	Niobium ⁴⁾	93·5
B	Bor	10·82	Nd	Neodym	144·3
Ba	Barium	137·4	Ne	Neon	20·18
Be	Beryllium ¹⁾	9·02	Ni	Nickel	58·69
Bi	Wismut	209·0	O	Sauerstoff	16·000
Br	Brom	79·92	Os	Osmium	190·9
C	Kohlenstoff	12·00	P	Phosphor	31·02
Ca	Calcium	40·07	Pb	Blei	207·2
Cd	Cadmium	112·4	Pd	Palladium	106·7
Ce	Cerium	140·2	Pr	Praseodym	140·9
Cl	Chlor	35·46	Pt	Platin	195·2
Co	Kobalt	58·94	Ra	Radium	226·0
Cr	Chrom	52·01	Rb	Rubidium	85·45
Cs	Caesium	132·8	Rh	Rhodium	102·9
Cu	Kupfer	63·57	Ru	Ruthenium	101·7
Dy	Dysprosium	162·5	S	Schwefel	32·06
Em	Emanation ²⁾	222	Sb	Antimon	121·8
Er	Erbium	167·7	Sc	Scandium	45·10
Ea	Europium	152·0	Se	Selen	79·2
F	Fluor	19·00	Si	Silicium	28·06
Fe	Eisen	55·84	Sm	Samarium	150·4
Ga	Gallium	69·72	Su	Zinn	118·7
Gd	Gadolinium	157·3	Sr	Strontium	87·63
Ge	Germanium	72·60	Ta	Tantal	181·5
H	Wasserstoff	1·008	Tb	Terbium	159·2
He	Helium	4·00	Te	Tellur	127·5
Hf	Hafnium	178·6	Th	Thorium	232·1
Hg	Quecksilber	200·6	Ti	Titan	47·90
Ho	Holmium	163·5	Tl	Thallium	204·4
In	Indium	114·8	Tu	Thulium	169·4
Ir	Iridium	193·1	U	Uran	238·2
J	Jod	126·93	V	Vanadium	50·95
K	Kalium	39·10	W	Wolfram ⁵⁾	184·0
Kr	Krypton	82·9	X	Xenon	130·2
La	Lanthan	138·9	Y	Yttrium	88·93
Li	Lithium	6·94	Yb	Ytterbium ⁶⁾	173·5
Lu	Lutetium ³⁾	175·0	Zn	Zink	65·38
Mg	Magnesium	24·32	Zr	Zirkonium	91·22

¹⁾ Im Französischen und z. T. im Englischen Glucinium (Gl) genannt.

²⁾ Auch Radon (Rn) genannt.

³⁾ Auch Cassiopeium (Cp) genannt.

⁴⁾ Auch Columbium (Cb) genannt.

⁵⁾ Im Englischen und Französischen Tungsten genannt.

⁶⁾ Auch Aldebaranium (Ad) genannt.

Sachregister.

A.	Seite		Seite
Absorptionsspektrum	102, 113	Amphibole	81
Aceton	60, 347, 362, 374	Amygdalin	312
Acetondikarbonsäure	373, 374	Analyse	1
Acetylen	90, 461	Analyse, Gang der	447
Acetylenkupfer	91	Anatas	151
Acetylsilber	283	Anglesit	88, 201
Achat	430	Angström-Einheit Å	98
Adsorption von Phosphorsäure	261	Anhydrit	57, 87, 88, 93, 201
Adular	57	Anion	10
Äthylkakodyloxyd	235	Anionen, Aufsuchung der	473
Äthylplatinchlorür	281	Anionen, Reaktionen der	288
Äthylxanthogendisulfid	218	Annabergit (Nickelblüte)	168, 174
Ätzprobe auf Fluorwasserstoff	423	Anorthit	87, 440
Aktivität	16	Ansieden	272
Alaune	115, 116	Antimon	246
Albit	64	Antimonblende	246
Alkalien	57	Antimonnickel (Breithauptit)	168
Alkalien, Nachweis in Silikaten	441, 492	Antimonnickelglanz (Ullmannit)	168
Alkalien, Nachweis neben Magnesium	84, 85	Antimonsäuren	252
Alkalirhodanide, Prüfung auf Chlor	328	Antimon(3)verbindungen	247
Alkalische Erden	86	Antimon(5)verbindungen	251
Alkalisalze, Löslichkeit einiger	491	Antimonylgruppe	248
Altern eines Gels	116, 433	Apatit	87, 88, 338, 419
Alterung von Aluminiumhydroxyd	116	Aquamarin	493
Alterung von Berylliumhydroxyd	494	Aragonit	87, 93, 201
Alterung von Kieselsäuregel	431, 433	Arsen	223
Alterung von Palladiumhydroxyd	550	Arsen, Nachweis im Harn, Blut usw.	242
Alterung von Platinhydroxyd	277	Arsen, Nachweis in Tapeten	240
Alterung von Rhodiumhydroxyd	547	Arsen, Nachweis nach Bettendorff	229
Alterung von Sulfiden	340	Arsen, Nachweis nach Gutzeit	235, 243
Aluminium, Reaktionen	114	Arsen, Nachweis nach Marsch	238
Aluminium, Trennung von Fe, Cr und U	153	Arsen, Nachweis nach Marsch-Liebig	233, 236
Alunit	114	Arsen, Nachweis nach Reinsch	244
Alvit	500	Arsenfleck	238
Amblygonit	490	Arsenglas	226
Ameisensäure	313, 350, 373	Arsenide	225
Ammoniak, Dissoziation	11	Arsenige Säure, Reaktionen	226
Ammoniak, Nachweis in Trinkwasser	72	Arsenikblüte	225
Ammonium, Reaktionen	69	Arseniknickel (Nickelin)	168
Ammoniumkarbaminat	88	Arseniknickelkies (Gersdorffit)	168
Ammoniumkarbonat, käufliches	88	Arsenikies (Mißpickel)	225
Ammoniummolybdat, Reagens	232, 380, 385, 438, 530, 531	Arsensäure, Reaktionen	229
Ammoniumthiokarbaminat	325	Arsenspiegel	233
		Arsenspiegel, Herstellung der Normal- spiegel	241

	Seite		Seite
Arsen(3)verbindungen	229	Bleiglanz (Galenit) 201, 282, 419, 540	
Arsen(5)verbindungen	225	Bleikammerschlamm	537
Arsenwasserstoff, Bildung und Eigenschaften	234	Bleisäuren	203
Asbest	81	Bleizucker	346
Atakamit	212	Blenden	181
Atomgewichtstabelle	566	Blochmann, Reagentien	50
Atomradien nach Goldschmidt (Tab.)	563	Blondlot-Dusartsche Probe auf Phosphor und phosphorige Säure	392
Aufschließungen, Ermittlung der Methoden	457	Blutlaugensalz, gelbes	320
Aufschließungen, Methoden der	459	Blutlaugensalz, rotes	323
Augite	114, 122	Bogenspektren	111
Aureole	103	Bohrsche Theorie	26, 100
Auripigment	225	Boracit	362
Auriverbindungen, Reaktionen	268	Borate, Löslichkeit	362
Auswaschen von Niederschlägen	38	Borsäure	361
Autenrieth und Windaussche Tren- nung der schwefligen Säure, Thioschwefelsäure und Schwefel- wasserstoff voneinander	399	Borax (Tinkal)	64, 361
Autunit (Kalkuranglimmer)	147	Boraxperle	43, 364, 449, 450
Axinit	362	Braunit	156
Azofarbstoffe	337	Braunstein (Pyrolusit)	156
Azoimid	331	Brechweinstein	249, 368
B.			
Balyröhre	113	Breithauptit (Antimonnickel) 168, 181	
Bambergers Hydroxylaminreaktion	77	Brom (freies), Reaktionen	303
Barium, Reaktionen	93	Brom, Nachweis in Nichtelektro- lyten	303
Barium, Trennung von Ca und Sr	95	Brom, Nachweis neben Bromwasser- stoff	304
Baryt (Schwerspat) 88, 92, 93, 201		Brom, Nachweis neben Chlor und Jod	303, 310, 477
Bauxit	114, 122	Brom, Nachweis neben Cyan	311, 319, 477
Beckmannscher Brenner	105	Brom, Nachweis neben Rhodan 319, 477	
Beilsteinsche Halogenprobe	294	Brom, Nachweis neben Ferri- und Ferrocyan	319, 477
Benzaldazin	80	Bromat, Nachweis in techn. Chlorat	409
Benzaldehyd	80, 312	Bromat, Nachweis neben Bromid	303
Bergkristall (Quarz)	430, 434	Bromid, Nachweis neben Chlorid und Jodid	303, 310, 477
Berlinerblau	139, 143, 315, 321	Brommelit	493
Berlinerblau, Nachweis in Tapeten	322	Bromwasserstoffsäure, Reaktionen	301
Beryll	493	Brookit	151
Beryllium, Reaktionen	493	Brucin, Reagens	405
Berzelianit	521, 537	Brucit	80
Betastrahler	487	Bunsenbrenner	41
Bettendorffs Arsenprobe	229	Bunsenit	168
Bichromation (Dichromation)	126	C.	
Biotit	122	Cadmium, Reaktionen	220
Bismarckbraun	338	Cäsium, Reaktionen	487
Bittermandelwasser	312	Cäsium, Trennung von den Alkalien	492
Bittersalz	80	Calaverit	540
Blättererz	266	Calcit	87, 134, 181
Blausäure, Reaktionen	311	Calcium, Reaktionen	87
Blei, Vorkommen und Reaktionen	201	Calcium, Trennung von Sr und Ba	95
Bleiglätte	203	Calciumcarbid	90, 461

	Seite		Seite
Calciumcyanamid	317	Chlorwasserstoffsäure, Reaktionen	290
Calciumnitrid	90	Chlorwasserstoffsäure, Nachweis	
Calciumphosphid	90, 461	neben Chlor	298
Calomel	195	Chlorwasserstoffsäure, Nachweis	
Carbaminsäure	347	neben HNO ₃ und HClO ₃	411
Carborundum	443, 444	Chondroit	419
Cariuscher Halogennachweis in		Christobalit	430
Nichtelektrolyten	294	Chrom	122
Carnallit	57, 80, 524	Chrom, Trennung von Al, Fe und U	153
Carnots Kaliumreaktion	60	Chromalaun	124
Carnotit	148, 526	Chromation	126
Carosche Säure	415	Chrom Eisenstein (Chromit) 80, 114, 122	
Cassiterit (Zinnstein) 156, 255, 460, 518		Chromisalze, Reaktionen	123
Cassiuscher Goldpurpur 258, 270, 278		Chromit (Chrom Eisenstein) 80, 114, 122	
Castor	490	Chromition	125
Cazeneuve'sche Chromatreaktion	131	Chromosalze, Reaktionen	122
Cerit	511, 513	Chromperoxyde	122, 130
Ceritanalyse	516	Chromsäure, Reaktionen	126, 131
Ceritmetalle	505	Chromtrioxydverbindungen, Reak-	
Ceritmetalle, Trennung der	516	tionen	126
Cerisalze, Reaktionen	508	Chrysoberyll	114, 493
Cerium	507	Citrate, Löslichkeit	372
Cerosalze, Reaktionen	507	Citronensäure, Reaktionen	372
Cerussit (Weißbleierz)	87, 201	Claudetit	225
Cervantit	247	Clausthalit	537
Chalcedon	430	Cleveit	148
Chilisalpeter (Natronsalpeter) 64, 304, 381, 400, 402		Cobalt (Kobalt)	174
Chloantit (Weißnickelkies)	168	Cobaltcyanwasserstoffsäure	330
Chlor (freies), Reaktionen	296	Cölestin	88, 92, 201
Chlor, Nachweis neben Brom und		Colimator	105
Jod	310, 477	Coloradoit	540
Chlor, Nachweis in Nichtelektrolyten 294		Columbit (Niobit)	518
Chlor, Nachweis in Silikaten	437	Crookesit	524
Chlor, Nachweis neben Chlorwasser-		Crums, Reaktion auf Mangan	161
stoff	298	Cuprisalze, Reaktionen	215
Chlor, Nachweis neben Cyan	311,	Cuprit (Rotkupfererz)	212
319, 477		Cupritionen	215
Chlor, Nachweis neben Ferri- und		Cuprixanthogenat	218
Ferrocyaniden	319, 477	Cuprosalze, Reaktionen	214
Chlor, Nachweis neben Rhoda-		Cuproscheelit	534
niden	319, 477	Cuproxanthogenat	218
Chlorate, Prüfung auf Hypochlorite 292		Cyanate, Löslichkeit	348
Chloride, Löslichkeit	292	Cyanide, Löslichkeit	313
Chlorige Säure	300	Cyanidlaugerei	267
Chlorite	300	Cyansäure, Reaktionen	347
Chlorknallgas	290	Cyansäure, Nachweis in Cyaniden 349	
Chlornatrium	64	Cyanursäure	347
Chlorophyll	81	Cyanverbindungen, komplexe 138, 317	
Chloroplatinwasserstoffsäure,		Cyanverbindungen, Aufschluß der	
Reagens	279	komplexen	146, 321, 460
Chlorsäure, Reaktionen	408	Cyanwasserstoffsäure, Reaktionen	311
Chlorsäure, Nachweis neben HNO ₃		Cyanwasserstoffsäure, Nachweis	
und HCl	411	neben Ferro-, Ferricyan, Halogen	
		und Rhodan	319, 477

	Seite
Cyanwasserstoffsäure, Nachweis neben Halogenen und Rhodan	327
Cyrtolit	500

D.

Danielsche Tetrafluoridprobe	440
Datholith	362
Denigès Citronensäurereagens	375
Devardasche Legierung	5, 405, 411
Diacetylperoxyd	428
Diaspor	114, 134, 156
Diazoniumion	337
Diazotierung	337
Dichromation	126
Dicyan	318
Dicyandiamidinsulfat	173
Didymsalze	510
Dihydrat (Schwefelsäure)	417
Dimethylglyoxim	172, 551
Diphenylamin, Reagens	339, 404, 411, 528
Diphenylcarbuzid	131, 195
Dissoziation	8
Dissoziation, stufenweise	13
Dissoziation, Theorie der elektro- lytischen	10
Dissoziationsgrad	13
Dissoziationskonstanten (Tab.)	14
Diuransäure	149
Dolomit	80, 87, 357
Doppelschicht, elektrische	432
Dunit	274
Dysanalit	518

E.

Eisen	134
Eisen, Nachweis in komplexen Anionen	145
Eisen, Nachweis neben Ferroxid	141
Eisen, Trennung von Al, Cr und U	153
Eisenacetatkomplex	142, 346
Eisenquellen	134
Eisensäuerlinge	134
Eisessig	345
Eisstein (Kryolit)	419
Elektrolyte, Verhalten der schwachen	10
Elektrolyte, Verhalten der starken	15
Elektron	26
Elemente, Bezeichnung und Atom- gewichte (Tab.)	566
Emissionsspektrum	103
Emmonsit	540
Empfindlichkeit der Reaktionen	55

	Seite
Emulsin	312
Epidot	490
Erbium, Reaktionen	513
Erdalkalien	86
Erden, seltene	504
Erythrin (Kobaltblüte)	168, 174
Essigäther (Essigester)	346
Essigsäure, Reaktionen	345
Eukairit	537
Euklas	493
Euxenit	501

F.

Fahlerz	186, 225, 282
Fehlingsche Lösung	75, 79, 216
Feldspate	57, 64, 114, 439, 487
Ferberit	534
Ferrate	135
Ferricyanwasserstoffsäure, Reak- tionen	322
Ferricyanwasserstoffsäure, Nach- weis neben Halogenen, Cyan, Ferrocyan und Rhodan	319, 477
Ferricyanwasserstoffsäure, Nach- weis neben Rhodaniden	329
Ferrisalze, Reaktionen	141
Ferrocyanwasserstoffsäure, Reak- tionen	320
Ferrocyanwasserstoffsäure, Nach- weis neben Halogenen, Cyan, Ferricyan und Rhodan	319, 477
Ferrocyanwasserstoffsäure, Nach- weis neben Rhodaniden	329
Ferroxid, Nachweis neben metal- lischem Eisen	141
Ferrosalze, Reaktionen	135
Ferrosilicoaluminium	444
Feuerstein	430
Filtrieren	38
Fischersches Salz	178
Fischerscher Schwefelwasserstoff- nachweis	341
Flamme	41
Flammenfärbung	43, 451
Flammenspektren	103, 111
Flaveanwasserstoff	318
Flüchtigkeit, Prüfung auf	448
Flüssigkeiten, Analyse von	479
Flugstaub der Schwefelsäurefabri- kation	524
Fluor (freies), Reaktionen	426
Fluor, Nachweis in Pyriten	425
Fluor, Nachweis in Silikaten	425

	Seite
Fluoride, Aufschließung	423, 425
Fluoride, Löslichkeit	421
Fluorit (Flußspat)	87, 419
Fluorkomplexe	421
Fluorsilikate, Löslichkeit	428
Fluorwasserstoffsäure, Reaktionen	419
Flußsäure	419
Flußspat (Fluorit)	87, 419
Formamid	313
Formiate	351
Forsterit	81
Franklinit	181
Fulgurator	111
Funkenspektren	103, 111

G.

Gadolinit (Ytterit)	501, 513
Gadolinitanalyse	516
Gadolinitmetalle	513
Gadolinitmetalle, Trennung der	516
Galenit (Bleiglanz)	201, 282, 540
Gallium, Reaktionen	496
Galmei (Zinkspat)	181
Gammastrahlen	99
Gang der Analyse	447
Garnierit (Numäit)	168
Gase, Analyse	483
Gasentwicklung beim Lösen in	
Wasser	460
Gaswasser	312
Gelbbleierz (Wulfenit)	530
Gersdorffit (Arseniknickelkies)	168
Giftmehl	226
Gips	87
Gleichgewichtskonstante	9
Gläser	439
Glimmer	57, 114, 439, 487, 524
Glührohr	447
Goethit	134, 156
Gold, Reaktionen	266
Gold, Nachweis in Platinlegierun-	
gen	271
Gold, Nachweis in Quecksilber	273
Gold, Nachweis neben Platinme-	
tallen	558
Gold, Nachweis von geringen Men-	
gen in Legierungen und Erzen	273
Gold, Trennung von Platin	282
Goldsäure	268
Grammatit	81
Grauspießglanzerz (Stibnit)	247
Greenockit	181, 220
Grieß, Nachweis von salpetriger	
Säure	337, 338

	Seite
Grünbleierz (Pyromorphit)	88, 202
Guareschischer Bromnachweis	303
Guldberg und Waage, Massen-	
wirkungsgesetz	7
Gutzeitische Arsenprobe	235, 243

H.

Haarkies (Millerit)	168, 181
Hämatit	134
Hafnium	500
Halogene, Nachweis von HCl, HBr	
und HJ nebeneinander	310, 477
Halogene, Nachweis neben Cyan-	
wasserstoffsäure	311, 327, 477
Halogene, Nachweis neben Ferri-	
und Ferrocyanwasserstoff	477
Halogene, Nachweis neben Rho-	
dan	327, 328, 477
Halogenide siehe Halogene	
Harmotom	93
Harnstoff	69
Hausmannit	156
Helianthin (Methylorange)	32
Hemimorphit (Kieselzinkerz)	181
Heparreaktion	342, 355, 418, 451
Heteropolysäuren	385
Hilgersches Wellenlängen-Spektro-	
skop	110
Hornblenden	81, 114
Hornsilber	282
Humboltin (Oxalit)	134
Hübnerit	534
Hyalith	429
Hydrargillit	114
Hydrazin, Reaktionen	78
Hydrodisulfid	345
Hydrogel, Kieselsäure	431, 433
Hydrogel, Metazinnensäure	260
Hydrolyse	33, 38
Hydrolysengrad (Tab.)	36
Hydrosol, Kieselsäure	431
Hydrosol, Metazinnensäure	260
Hydrotrisulfid	345
Hydroxylamin, Reaktionen	74
Hypochlorite	298
Hypochlorit, Nachweis in Chlora-	
ten	410
Hypophosphite, Löslichkeit	395

I.

Ilmenit	151
Indigo	296
Indikatoren	30, 32
Innere Komplexe	172, 219

	Seite		Seite
Ionen, Bau der	26	Kationen, Aufsuchung der	461
Ionen, komplexe	28	Kationen, Einteilung der	49
Ionenradien nach Goldschmidt (Tab.)	563, 564	Kieselfluorwasserstoffsäure	428
Ionenreaktionen	25	Kieselsäure, Reaktionen	429
Iridium, Reaktionen	555	Kieselsäure siehe noch Silikate.	
Isatin	296	Kieselskelett	442
Isocyansäure	347	Kieselzinkerz (Hemimorphit)	181
J.			
Jaspis	430	Kieserit	80
Jod (freies), Reaktionen	307	Kirschchlorbeerwasser	312
Jod, Nachweis in Nichtelektro- lyten	307	Klccsalz	366
Jod, Nachweis neben Chlor und Brom	310, 477	Knallgold	268
Jod, Nachweis neben Cyan	311, 319, 327, 477	Knallsäure	348, 350
Jod, Nachweis neben Ferri- und Ferrocyan	477	Knallsilber	284
Jod, Nachweis neben Rhodan	327, 328, 477	Knoblauchgeruch	225, 239, 245, 388
Jodate, Löslichkeit	382	Kobalt, Reaktionen	174
Jodide, Löslichkeit	305	Kobalt, Nachweis in Nickelsalzen	180
Jodquellen	304	Kobaltblüte (Erythrin)	168, 174
Jodsäure, Reaktionen	381	Kobaltglanz	174
Jodstärke	309	Kobaltcyanwasserstoffsäure, Reaktionen	330
Jodwasserstoffsäure, Reaktionen	304	Kobaltin	174
K.			
Kadmium (Cadmium)	220	Kochsalz	64
Kakodyloxyd	235, 347	Königswasser	291
Kalifeldspat	57	Kohlendioxyd	356
Kaliglimmer	57	Kohlenmonoxyd, Nachweis mit PdCl ₂	551
Kalium, Reaktionen	57	Kohlenoxysulfid	361
Kalium, Trennung von Natrium	84	Kohlensäure, Reaktionen	356
Kalium, Trennung von Magnesium	84	Kohlensodastäbchen	44
Kaliumperkarbonat	361	Kohlenstoff, Nachweis in Carborun- dum	444
Kaliumpyrostibiat (Kaliumpyroan- timonat), Reagens	253	Kohlenstoff, Nachweis in organi- schen Substanzen	458
Kaliumpyrosulfat, Aufschließung mit	120	Kolloidale Lösungen	271
Kaliumtartrat (saures)	59, 368	Komplexe Cyanverbindungen siehe bei Cyan.	
Kalkspat	87	Komplexe Ionen	28
Kalkuranglimmer (Autunit)	147	Korund	114
Kalzium (Calcium)	87	Krennerit	540
Kammersäure	202, 417	Krokoit	122, 202
Kaolin	114, 122	Kryolith (Eisstein)	64, 114, 419
Karat	266	Kupellation	273
Karbonate, Löslichkeit	357	Kupfer	212
Karnallit	57, 80, 524	Kupferglanz	212
Kassiterit (Zinnstein)	156, 255, 460, 518	Kupferkies	212
Kation	10	Kupferlasur	212
		Kupferwismutglanz	208
		Kupferuranglimmer (Torbernit)	147
		Kupplung von Azokomponenten	337
		Kurkuma	364
		L.	
		Lackmus	32
		Lanthan, Reaktionen	505

	Seite
Lassaignesche Stickstoffprobe . . .	318
Laxmannit	122
Legierungen, Analyse von	478
Lepidolith 419, 489, 490,	492
Lerbachit	537
Leuchtgas, Zusammensetzung	40
Leukophan	493
Liebigit	148
Limonit	134
Linienpektren	103
Lithium, Reaktionen	490
Lithium, Trennung von Alkalien . . .	492
Lithiumkarbonat, Prüfung auf Ma- gnesium	491
Lithiumquellen	490
Löslichkeitsprodukt (Tab.)	19
Löslichkeitsprodukt, Berechnung . .	22
Löslichkeitstabelle 21,	454
Lösungen, Analyse von	479
Lötrohr, Erhitzen vor dem	450

M.

Magensaft	290
Magnesiainxur	384
Magnesit 80, 87,	357
Magnesium, Reaktionen	80
Magnesium, Nachweis in Lithium- karbonat	491
Magnesium, Trennung von den Alkalien	84
Magnesiumnitrid 81,	461
Magneteisenstein (Magnetit)	80, 114, 134
Magnetische Momente der seltenen Erden	513
Magnetit (Magneteisenstein)	80, 114, 134
Magnetkies	181
Malachit	212
Mangan	155
Mangan, Nachweis in Eisen, Nickel und Kobalt	166
Manganblende	181
Manganige Säure	157
Manganit 134,	156
Manganite	157
Manganomanganit	159
Manganosalze, Reaktionen	159
Manganosit	168
Mangansäure	163
Manganspat 87,	156
Marcelin	156
Markasit	134
Marsch-Liebigsche Arsenprobe 233,	236

	Seite
Marschsche Arsenprobe	238
Massenwirkungsgesetz	7
Melinophan	493
Mennige	203
Mercuricyanid, Verhalten zu Re- agentien	316
Mercurisalze, Reaktionen	190
Merkuronitratpapier	70
Merkurosalze, Reaktionen	195
Mesoweinsäure	367
Metableisäure	203
Metaborsäure	362
Metalle, Analyse	478
Metalle, Einteilung der	49
Metalle siehe noch Kationen.	
Metalllegierungen, Analyse von . . .	478
Metalloide siehe Anionen.	
Metaphosphate, Löslichkeit	378
Metaphosphorsäure, Reaktionen . . .	377
Metazinnsäure	260
Methylenblau	342
Methylorange 30,	32
Methylrot	32
Mikron μ	98
Millerit (Haarkies) 168,	181
Millimikron $\mu\mu$	98
Millonsche Base	70
Mimetesit 88,	202
Mißpickel (Arsenkies)	225
Mitscherlichsche Phosphorprobe . . .	390
Mofetten	356
Moloxyd	177
Molybdän, Reaktionen	530
Molybdän, Trennung von As, Sb und Sn	533
Molybdänblau 438,	531
Molybdänglanz	530
Monazit 501, 511, 513,	518
Monohydrat (Schwefelsäure)	417
Morin	119
Mottramit	526
Musivgold	262
Muskovit 57, 114, 122,	490

N.

Nagyágit	540
Natrit (Soda)	64
Natrium, Reaktionen	63
Natrium, Trennung von Kalium	84
Natrium, Trennung von Magnesium . .	84
Natriumazid	332
Natriumkobaltnitrit, Darstellung des Reagens	62
Natriumperoxyd	65

	Seite
Natriumtetrathionat	145
Natriumxanthogenat, Reagens	218
Natronsalpeter (Chilisalpeter)	64, 304, 381, 400, 402
Naumannit	537
Neodym, Reaktionen	511
Neßlers Reagens	72, 192
Neutralpunkt	32
Nickel, Reaktionen	167
Nickel, Nachweis in Kobaltsalzen	173
Nickelblüte (Annabergit)	168, 174
Nickelin (Arseniknickel)	168
Niederschläge, Auswaschen und Filtern	31
Niobit (Columbit)	518
Niob, Reaktionen	521
Niob, Trennung von Tantal	523
Nitrate, Löslichkeit	403
Nitrite, Löslichkeit	335
Nitron	405
Nitrose	334
α -Nitroso- β -Naphtol	180, 551
Nitrosoplatinchlorid	280
Nitrosylechlorid	291
Nitrosylschwefelsäure	334
Norit	274
Normallösung	50
Numäit (Garnierit)	168

O.

Oleum	417
Olivine	81
Onofrit	537
Opal	429
Orangit (Thorit)	501, 513
Ordnungszahl	26
Ordnungszahlen (Tab.)	565
Organische Substanzen, Prüfung derselben auf Halogene, S usw.	294, 303, 307, 318, 343
Orthobleisäure	204
Orthoborsäure	362
Orthophosphorsäure	383
Orthoklas	57, 114, 490
Osmiridium	552, 554, 555
Osmium, Reaktionen	552
Osmiumtetroxyd, Reaktionen	552
Oxalate, Löslichkeit	366
Oxalit (Humboltin)	134
Oxalsäure, Reaktionen	365
Oxydationen	3, 25
Oxysulfantimonate	253
Ozon, Reaktionen	68

P.

	Seite
Palladium, Reaktionen	548
Palladium, Trennung von Platin	551
Paramagnetismus der seltenen Erden	512
Passivität	122, 402
Pentabromaceton	374
Penwittit	157
Peptisation	260, 270
Perchlorate, Löslichkeit	412
Perchlorsäure, Reaktionen	411
Perchromsäure	66, 130
Peridote	274
Periklas	168
Periodisches System (Tab.)	565
Perjodate, Löslichkeit	400
Perjodsäure, Reaktionen	400
Perkohlsäure, Reaktionen	361
Permangansäure, Reaktionen	165
Perowskit	151, 518
Perschwefelsäure, Reaktionen	413
persistent lines	104
Petalit	490
pH	33
Pharaoschlangen	326, 330
Phenakit	493
Phenolphthalein	32
Phosphate	384
Phosphite, Löslichkeit	376
Phosphor, freier	388
Phosphor, Löslichkeit	389
Phosphor, Nachweis des giftigen Phosphors: a) nach Mitscherlich	390
b) nach Blondlot-Dusart	392
c) nach Schenk und Scharff	394
Phosphorige Säure, Reaktion	375
Phosphorige Säure, Nachweis nach Blondlot-Dusart	392
Phosphorit	388
Phosphorsalz	378, 387
Phosphorsalzperle 43, 383, 387, 440, 450	
Phosphorsulfür	391, 392, 394
Phosphorsäure, Reaktionen	383
Phosphorsäure, Trennung von den Metallen	386, 463
Phosphorwasserstoff	91
Pinksalz	259
Plancksche Konstante	101
Platin, Reaktionen	273
Platin, Trennung von Gold	271, 282
Platin, Trennung von Palladium	551

	Seite
Platinchlorwasserstoffsäure, Reagens	279
Platinmetalle	545
Platinmetalle, Trennung der	556, 558, 559
Platinmohr	282
Platinpurpur	278
Platinschwamm	282
Plückerröhre	112
Polianit	156, 255
Pollucit (Pollux)	487
Polysulfide	345
Polysulfide, Ionenschreibweise	257
Porzellan	439
Pottasche	57
Powellit	530
Praseodym, Reaktionen	510
Pyrit 184, 186, 225, 266, 419, 524, 537	
Pyrit, Nachweis von Fluor in	425
Pyrit, Nachweis von Quecksilber in	199
Pyroantimonsäure	252
Pyroborsäure	362
Pyrochlor	501, 518
Pyrolusit (Braunstein)	156
Pyromorphit (Grünbleierz)	88, 202
Pyrophosphate, Löslichkeit	379
Pyrophosphorsäure, Reaktionen	379
Pyrosulfataufschluß	120
Pyroxene	81

Q.

Quanten	100
Quarz (Bergkristall)	430, 434
Quecksilber	186
Quecksilber, Nachweis in Harn	198
Quecksilber, Nachweis in Pyriten	199
Quecksilberdämpfe, Nachweis in der Luft	200

R.

Radiomikrometer	99
Radium, γ -Strahlen	99
raies ultimes	104
Raseneisenerz	134
Reagens	1
Reagenzien, Konzentration der	51
Reaktion	1
Reaktionen auf nassem Wege	1
Reaktionen auf trockenem Wege	1, 39
Reaktionen der Anionen	288
Reaktionen der Kationen	57
Realgar	225
Reduktionen	5, 44
Reisit	534

Seite

Reinsche Arsenprobe	244
Rhodanide, Löslichkeit	325
Rhodanide, Nachweis neben Ferri- und Ferrocyaniden	329, 477
Rhodanide, Nachweis neben Halogenen	328
Rhodanide, Prüfung auf Chlorgehalt	328
Rhodanwasserstoffsäure, Reaktionen	325
Rhodanwasserstoffsäure, Nachweis neben HCl, HBr, HJ, HCN	327, 477
Rhodium, Reaktionen	547
Rinnmanns Grün	182
Röntgenstrahlen	99
Rosten des Eisens	138
Rotguldigerz, dunkel	247, 282
Rotguldigerz, hell	225, 282
Rotkupfererz (Cuprit)	212
Rotnickelkies	181
Rotzinkerz	181
Rubeanwasserstoffsäure	217, 224, 318
Rubidium, Reaktionen	489
Rubidium, Trennung von Alkalien	492
Rubin	114
Ruthenium, Reaktionen	545
Rutheniumtetroxyd	545
Rutil	151, 156, 255, 497

S.

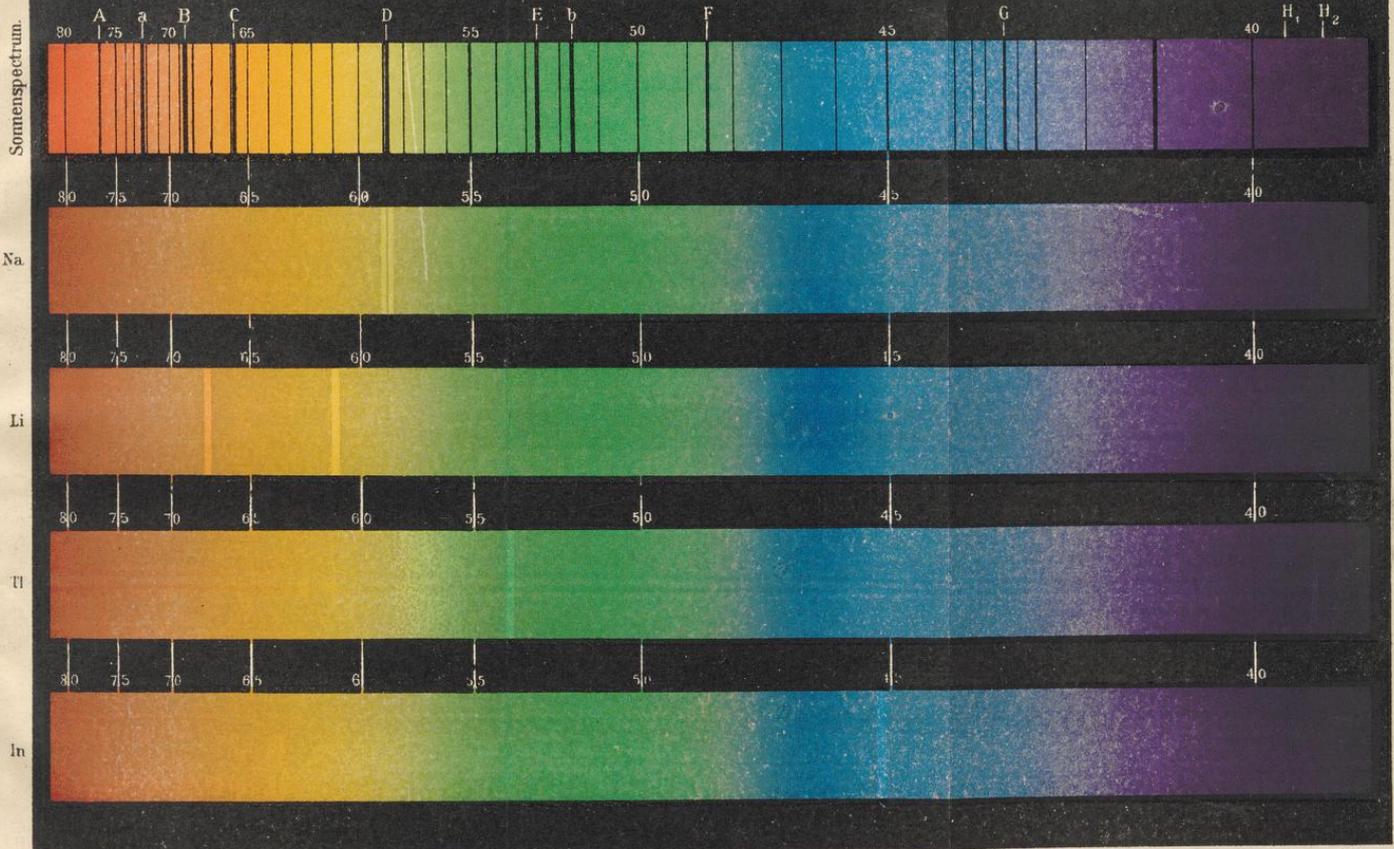
Säuren siehe Anionen.	
Salpeter	57
Salpetersäure, Reaktionen	402
Salpetersäure, Nachweis neben HClO ₂ und HCl	411
Salpetersäure, Nachweis neben HNO ₂	406
Salpetrige Säure, Reaktionen	333
Salpetrige Säure, Nachweis neben Salpetersäure	406
Salze, Löslichkeitstabelle	21, 454
Salzsäure siehe Chlorwasserstoffsäure.	
Samarium	512
Samaraskit	148, 501
Saphir	114
Sassolin	361
Scandium	513
Schaffgottsches Reagens auf Magnesium	85
Scheelbleispat (Stolzit)	202, 534
Scheelit	534
Schenck und Scharfsche Phosphorprobe	394

	Seite		Seite
Scherbenkobalt	225	Silberspiegel	369
Schiffisches Bromreagens	303	Silicide	442
Schmelzbares Präzipitat	191	Silicide, Analyse der	444, 458
Schmelzbarkeit	42	Silicium	442
Schmelzpunkte einiger Metalle	43	Silicium, Nachweis in Carborundum	444, 458
Schmirgel	114	Silicium, Nachweis in Eisen und Stahl	443
Schrifterz	266	Silicium, Nachweis in Ferrosilicium	444
Schutzwirkung	432	Siliciumwasserstoff	442
Schwefel, freier	343	Silikate, Aufschluß mit Alkalikarbonat	439, 459
Schwefel, Nachweis in Nichtelektrolyten	343	Silikate, Aufschluß mit HF 434, 438, 441	
Schwefelammoniumgruppe	113	Silikate, Aufschluß mit PbO und BO_3	441
Schwefelcyanwasserstoffsäure siehe Rhodanwasserstoffsäure.		Silikate, Aufschluß mit NH_4Cl und $CaCO_3$	441
Schwefeldioxyd	351	Silikate, Löslichkeit	435
Schwefelkohlenstoff, Nachweis	359	Silikate, wasserlösliche	435
Schwefelsäure, Reaktionen	416	Silikate, wasserunlösliche, durch Säuren zersetzbar	438
Schwefelsäure, Anwendung in der Vorprüfung	453	Silikate, wasserunlösliche, durch Säuren unzersetzbar	439
Schwefelsäure, Nachweis neben schwefliger Säure	353	Skutterudit (Tesseralkies)	174
Schwefelsäure, Prüfung auf Selen	539	Smaltin (Speiskobalt)	174
Schwefelwasserstoff	339	Smaragd	493
Schwefelwasserstoff, Einleitung von	461	Soda (Natrit)	64
Schwefelwasserstoff, Ionenschreibweise	257, 340	Sodalith	437
Schwefelwasserstoffgruppe	185	Spannungsreihe (Tab.)	564
Schwefelwasserstoffsäure, Reaktionen	339	Speckstein	81
Schwefelwasserstoffsäure, Nachweis neben H_2SO_3 und $H_2S_2O_3$	398 ff.	Speiskobalt (Smaltin)	174
Schweflige Säure, Reaktionen	351	Spektralanalyse	97
Schweflige Säure, Nachweis neben H_2SO_4	353	Spektralgebiete	99, 100
Schweflige Säure, Nachweis neben $H_2S_2O_3$ und H_2S	398 ff.	Spektroskope	105, 110, 111
Schweitzersches Reagens	216	Spektroskopie, Grenze der Nachweisbarkeit	112
Schwerspat (Baryt)	88, 92, 93, 201	Spektroskopie siehe noch Flammen-, Funken- und Bogenspektren.	
Seignette-Salz	368	Sphen (Titanit)	151
Selen	537	Spinelle	80, 114, 134
Selen, Nachweis in Erzen	543	Spodumen	489, 490
Selen, Nachweis in Schwefelsäure	539	Stahres Citronensäurereaktion	373
Selenige Säure, Reaktionen	538	Stannate	259
Selensäure, Reaktionen	539	Stannisalze, Reaktionen	259
Seltene Erden	504	Stannition	211, 256
Sénarmontit	247	Stannosalze, Reaktionen	256
Serpentine	81	Steinsalz	57, 64
Siderit	87, 134, 357	Stibnit (Grauspießglanzerz)	247
Silber, Reaktionen	282	Stickstoff, Nachweis in organischen Substanzen	318
Silber, komplexe Salze	285	Stickstoffwasserstoffsäure	331
Silber, Trennung von Blei und Merkuerverbindungen	287	Stolzit (Scheelbleispat)	202, 534
Silbercarbid	283		
Silberglanz	282		

	Seite		Seite
Vanadium, Reaktionen	526	Witherit	87, 93
Vanadium, Nachweis in Gesteinen	529	Wolfram, Reaktionen	533
Vivianit	184, 174	Wolframbronzen	535
Vogels Kobaltreaktion	179	Wolframit	518, 534
Vorprüfung	447	Wollastonit	87
Votočeksche Trennung der schwefeligen Säure, Thioschwefelsäure und Schwefelwasserstoff voneinander	398	Wulfenit	202, 530, 534
		Wurzit	181
		X.	
		Xanthogenverbindungen . .	218, 360
		Y.	
		Yttererden	513
		Ytterit (Gadolinit)	501, 513
		Yttrium, Reaktionen	513
		Yttrotantalit	513, 518
		Z.	
		Zemente	438
		Zeolithe	93, 438
		Zink, Reaktionen	181
		Zinkate	182
		Zinkblende	181, 225, 419
		Zinkspat (Galmei)	87, 181
		Zinn	254
		Zinnober	186, 193
		Zinnsäuren	260
		Zinnstein (Cassiterit)	166, 255, 460
			518
		Zirkon	255, 497
		Zirkonfluoride, komplexe	421
		Zirkonium, Reaktionen	497
		Zirkonsyenite	437
		Zitronensäure, Reaktionen	372

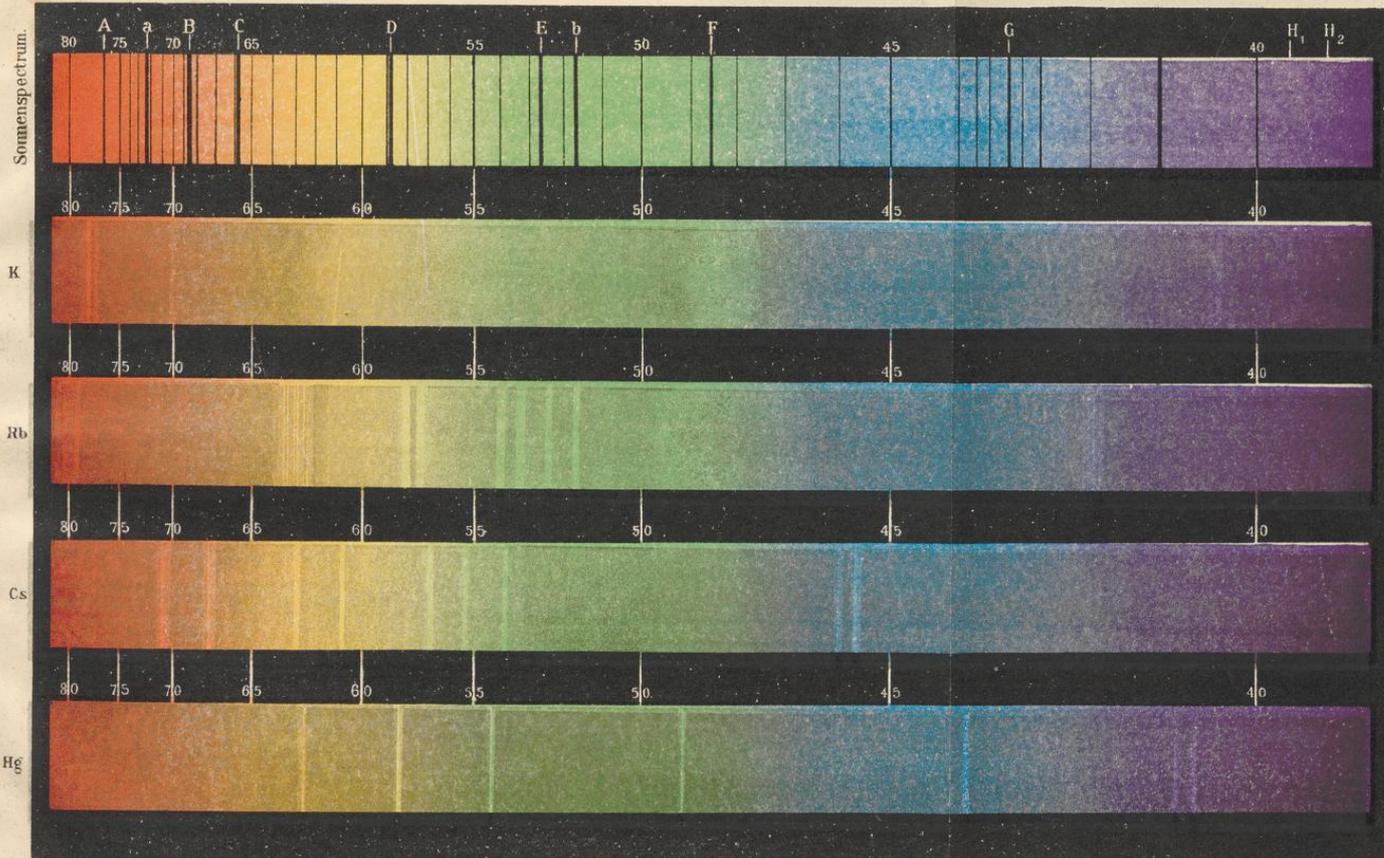
W.

Wasser, ammoniakfreies	72
Wasser, Nachweis des Ammoniaks in	72
Wasser, Nachweis der salpetrigen Säure in	337
Wasseropal	429
Wasserstoffexponent	33
Wasserstoffionenkonzentration	33
Wasserstoffperoxyd, Reaktionen	65
Wasserstoffsperoxyd, Reaktionen	65
Weinsäuren, Reaktionen	367
Weinstein	368
Weißbleierz (Cerussit)	87, 201
Weißnickelkies (Chloantit)	168
Wellenlänge	99
Wellenlängen-Tabellen	100, 106
Wellenlängen-Spektroskop	110
Wellenzahl	99
Whewellit	89
Wirkungsquantum	101
Wismut, Reaktionen	208
Wismutglanz	208
Wismutocker	208
Wismutspat	208



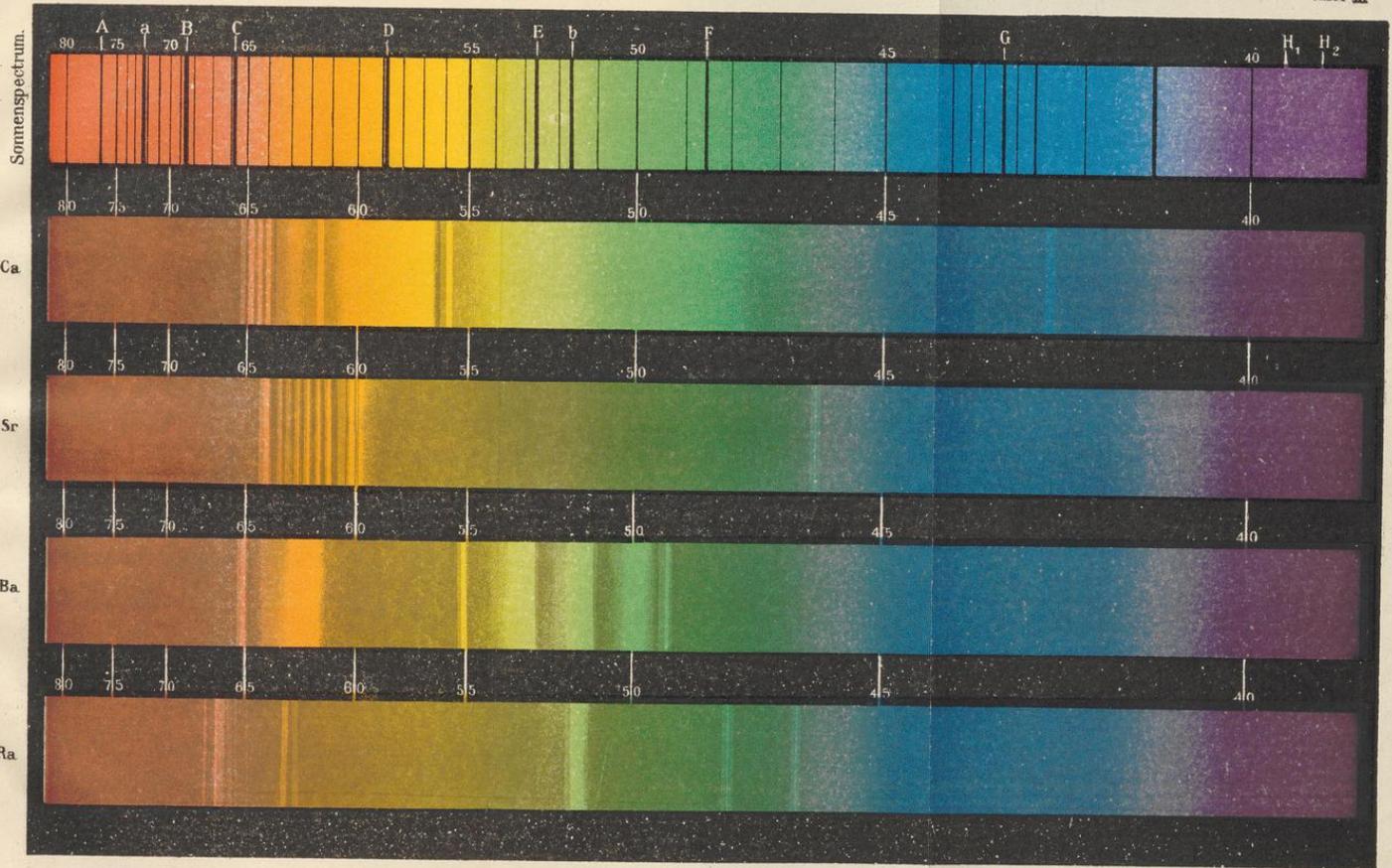
Verlag von Franz Deuticke in Wien.

Lith. Anstalt „Nora“ Wien.



Verlag von Franz Deuticke in Wien.

Lith. Anstalt „Nora“ Wien.



Verlag von Franz Deuticke in Wien.

Lith. Anstalt „Nora“ Wien.

