



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Gruppe V, Alkalien.

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

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 $\text{Cs/Cs}^* = \text{ca. } -3.0$.

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 Salzlagern von Staßfurt. 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 $[\text{SiO}_3]_9\text{Al}_4\text{Cs}_4\text{H}_2$.

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. $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ erzeugt eine gelbe kristallinische Fällung ($\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$), 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. **Bleiferrieyanid.**¹⁾ Eine Mischung von kaltgesättigten Lösungen von Ferrieyankalium 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. **Kobaltferrieyanid**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 Kaliumferrieyanid 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 μ . Diese Linien erhält man auch noch als „persistant lines“ im Bogen und Funkenspektrum. Bei höherer Flammentemperatur treten dann noch einige schwächere Linien von untergeordneter Bedeutung auf: im Rot 697·3 und 673·3, im Orangegelb 621·3 und 601·0 und im Grün 566·4 und 563·5 μ .

Rubidium Rb. At.-Gew. = 85·45.

Ordnungszahl 37, Dichte 1·5248, Atomvolumen 56·2, Schmelzpunkt 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 Staßfurt, 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 Löslichkeitseigenschaften zwischen denen des Kaliums und Cäsiums. In vereinzelt Fällen zeigt die Löslichkeit analoger Salze ein Minimum beim Rubidium, so z. B. beim Perchlorat.

Nach Harkins und Guy²⁾ ist die äußerst schwache β -Strahlung, 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 Metalle 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 Cäsiumsalz 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 μ .

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 μ zu sehen. Bei höherer Flammentemperatur treten noch einige schwächere Linien von untergeordneter Bedeutung auf: im Orangegelb 629·8; 626·1; 620·6; im Gelbgrün 572·4; 570·0; 564·8; und im Grün 543·5; 536·5; und 527·0 μ .

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.

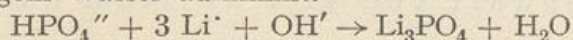
Löslichkeit einiger seiner Salze in g pro 100 g Wasser bei Zimmertemperatur: Oxalat 5·87 (25°); Karbonat 1·31 (20°); Fluorid 0·26 (18°); Phosphat 0·04 (18°); Hydroxyd 12·7 (10°).

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. 0 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.

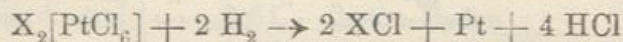
Nachweis von Lithium, Rubidium und Cäsium.

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 Fällern mit Bariumchlorid, in Chloride, entfernt dann Aluminium, Eisen, Calcium, Barium und Magnesium durch Fällern 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_3AlBeH), 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).