



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Cäsium

[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 $\text{Cs}/\text{Cs}^+ = \text{ca.} -3\cdot0$.

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 Cäsummineral von der Zusammensetzung $[\text{SiO}_3]_9 \text{Al}_4 \text{Cs}_4 \text{H}_2$.

Das Cäsumion stellt als größtes einwertiges Ion den Prototyp des einwertigen Kations dar. Cäsumhydroxyd 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 Cäsumchlorid.

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.

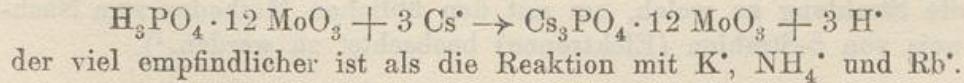
3. $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ (eine Auflösung von SnCl_4 in konzentrierter HCl) erzeugt in konzentrierten Lösungen eine weiße Fällung von $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$ (reguläre Oktaeder).

4. **Bleiferricyanid**.¹⁾ Eine Mischung von kaltgesättigten Lösungen von Ferricyankalium und essigsaurem Bleiacetat gibt auf Zusatz von Cäsiumsalzen (am besten dem Nitrat) einen gut kristallisierten orangefarbenen Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{CsFe}(\text{PbCH}_3\text{COO})_2$, 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. **Kobalferricyanid**.²⁾ Die Lösung, welche Alkalosalze, 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 Alkalosalzen 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:



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 Flamenttemperatur 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 $\mu\mu$.

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 [PO₄(FeMn)(LiCsRb)], im Lepidolith [Si₃O₉Al₂ (Li, K, Na)₂ (F, OH)₂].¹⁾ Ebenso findet sich das Rubidium im Triphan (Spodumen) (SiO₃)₂Al(Li, Na), einem Mineral der Pyroxengruppe.

In der Regel stehen die Rubidiumsalze in ihren Löslichkeiteigenschaften zwischen denen des Kaliums und Cäsiums. In vereinzelten 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. H₂[PtCl₆] erzeugt wie in Cäsium- und Kaliumsalzlösungen gelbes kristallinisches Rb₂[PtCl₆], 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. H₂[SnCl₆] 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 RbHC₄H₄O₆. 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).