



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Gruppe III

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

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.

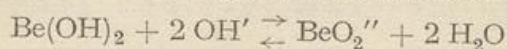
Man verwende eine Lösung von $\text{BeSO}_4 + 4 \text{ H}_2\text{O}$.

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).

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. Ordt¹⁾ 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. BaCO_3 fällt in der Kälte Berylliumhydroxyd vollständig.

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

6. K_2SO_4 erzeugt mit Beryllsulfat eine schön kristallisierende $\text{SO}_4\text{—K}$

Doppelverbindung $\text{Be} \begin{matrix} > \\ > \end{matrix} \begin{matrix} \text{SO}_4\text{—K} \\ \text{SO}_4\text{—K} \end{matrix} + 2 \text{H}_2\text{O}$, löslich in conc. konzentrierten

Lösung von K_2SO_4 (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⁾

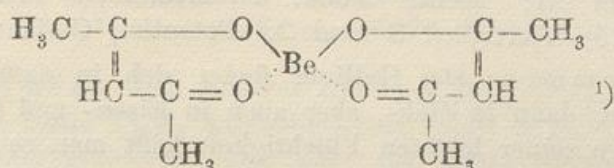
8. Acetylaceton³⁾ $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CO—CH}_3$ bildet in seiner

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).]

Enolform $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$ mit Berylliumion in ganz schwach saurer Lösung ein sehr stabiles inneres Komplexsalz:



das in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, aber auch in Äther und Schwefelkohlenstoff. Im Zusammenhang mit dem homöopolaren Charakter des Körpers steht seine Flüchtigkeit. Das Berylliumacetylacetonat schmilzt schon bei 108° , beginnt schon bei 100° zu sublimieren und siedet unzersetzt bei 270° . Die analoge Aluminiumverbindung schmilzt bei 194° und siedet bei 314° .²⁾

Das Berylliumacetylacetonat bildet farblose, monokline, prismatische Kristalle, die sich von den Acetylacetonaten des Aluminiums und der seltenen Erden leicht unterscheiden lassen³⁾ durch ihr Achsenverhältnis: $a:b:c = 1.4765:1:1.3592$ und $\beta = 52^\circ 20'$.⁴⁾

9. Alkannatinktur gibt mit einer neutralen verdünnten Lösung von Berylliumchlorid oder Nitrat eine rotviolette Färbung, orangerot fluoreszierend. Nach Brunner⁵⁾ arbeitet man zweckmäßig in einer 20%igen äthylalkoholischen Lösung. Im Spektroskop beobachtet man deutliche Absorption: Hauptstreifen bei $582-578.5$; Nebestreifen bei 540 und $505 \mu\mu$. Bei Spuren Beryllium treten die Streifen erst nach einigem Warten auf. Aluminium erzeugt die Absorption an etwas anderen Stellen: Hauptstreifen bei $585.5-586$; Nebestreifen bei $520 \mu\mu$. Kleine Mengen Aluminium stören die Feststellung des Berylliums nicht. Brunner konnte noch 1.6 mg BeO in 2 g Al feststellen nach Anreicherung des Berylliums durch einmalige Äthersalzsäuretrennung.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Sehr empfindlich ist der Nachweis des Berylliums im Funkenspektrum durch das Linienpaar 313.1 und $313.0 \mu\mu$.⁶⁾

¹⁾ G. T. Morgan u. H. W. Moß, Journ. Chem. Soc. London, 105, 193 (1914). Weitere komplexe Berylliumsalze vgl. G. Urbain u. H. Lacombe, C. r. 133, 874 (1901); H. Lacombe, C. r. 134, 772 (1902); S. Tanatar u. E. Kurowski, C. B. 1908, I. 102; R. Glaßmann, Chem. Ztg. 31, 8 (1907).

²⁾ Combes, l. c. Das Aluminiumacetylacetonat bildet sechseckige monokline Tafelchen.

³⁾ V. Caglioti, C. B. 1927, II. 1739.

⁴⁾ F. M. Jaeger, Rec. 33, 394 (1914).

⁵⁾ l. c.

⁶⁾ H. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Jena (1929), 124 u. 137.

Gallium Ga. At.-Gew. = 69.72.

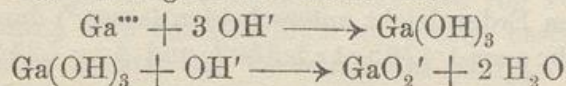
Ordnungszahl 31; Dichte 5.904; Atomvolumen 11.7; Schmelzpunkt 29.75; Wertigkeit 3 und 2; Potential $\text{Ga}/\text{Ga}^{+++} = -0.30$.

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:

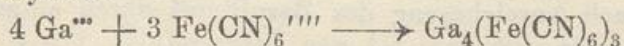


2. Ammoniak- und Ammonkarbonat fällen $\text{Ga}(\text{OH})_3$, auch bei Gegenwart von Ammonsalzen (Unterschied von Zink). Im Überschuß löst sich der Niederschlag teilweise wieder und fällt beim Kochen der Lösung aber wieder aus.

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. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 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 ausgereinigt 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 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, 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 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ gespalten wird.

Beim Eindampfen der stark sauren Lösung des Hydrats in Salzsäure erhält man das gut kristallisierende Oxychlorid $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 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 aufs 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 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ entstehen durch hydrolytischen Austausch von Hydroxyl- gegen Sulfation komplexe Anionen, z. B. $[\text{Zr}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_8]^{4-}$ und bei weiterer Verdünnung $[\text{Zr}_4(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_8]^{3-}$. Die Kaliumsalze dieser Anionen sind schwer löslich.

Ferner erhält man lösliche Komplexe mit dem Tartration und das sehr beständige, aus Alkohol kristallisierbare Acetylacetonat $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ 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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ erzeugen eine weiße, gallertartige Fällung von $\text{Zr}(\text{OH})_4$, 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 Metazinnssäure verhält. Siehe diese.

3. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 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 doppeltnormalen 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. Wasserstoffsuperoxyd (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 ($\text{ZrOCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$), 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 Doppeloxalate 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. Rufigallussäure (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 Oxyssäuren 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. Abbrauchen 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 Erdsäuren.

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 Thoriumdioxid, 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 mineral-saurer 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 Hydrolysisierbarkeit 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 Ceroxalat 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 ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3, 3 \text{K}_2\text{SO}_4$), 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 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3, 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (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 ($\text{CeF}_3 + \text{H}_2\text{O}$). 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 $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Dies ist die empfindlichste Reaktion auf Cer; sie rührt von Lecoq de Boisbaudran her. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist nach Melikoff und Klimenko¹⁾ $\text{CeO}_2, \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ und nach Hauser und Wirth²⁾ $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{OOH}$.

9. Chlor. Versetzt man eine Cerosalzlösung mit einem Überschuß von Alkalihydroxyd und leitet Chlor ein, so färbt sich der Niederschlag gelb ($\text{CeO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$). 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 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ oder von Ceriammoniumnitrat $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4, 2 \text{NH}_4\text{NO}_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$.

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 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ färbt sich hellgelb. Das entstandene $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 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-orange 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).

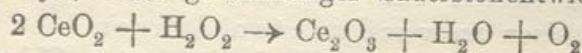
Ammonoxalat verhält sich ähnlich der Oxalsäure.

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

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 Manganoion 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^{+++} 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^{+++} 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 , 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 *ccm* konz. HCl , läßt die Säure eine Viertelstunde einwirken, fügt dann ca. 100 *ccm* 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 gegläht, 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 Cerisal 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 Überschlusses, fügt 1—2 *ccm* Brom hinzu, schüttelt 3—4 Minuten und filtriert:

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

Man fällt mit Oxalsäure, filtriert, glüht, löst in möglichst wenig HNO_3 , verdampft zur Trockene, löst in H_2O und untersucht die Lösung mit dem Spektro-

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 gegläht und bis zur völligen Lösung mit konz. HCl im Wasserbade auf Zusatz von 1 *ccm* 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 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>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>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>		

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 Sauerstoffstrom 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.

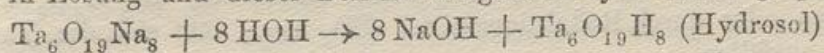
Die Analogie mit dem Vanadin spricht ebenfalls für die oben genannten Wertigkeiten. Nach V. Sidgwick, The Electronic Theory of Valency, S. 282, ist das Ta sicher 2- und 3-wertig, wahrscheinlich auch 4-wertig.

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 (unlös. im Überschuß).

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

2. NH_4OH und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 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. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und KCNS erzeugen weiße Fällungen.

7. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ erzeugt in saurer Lösung eine gelblich-weiße Fällung, welche auf Zusatz von wenigen Tropfen NH_3 braun wird.

8. $[\text{KF}_2]\text{H}$. Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Tantalsäure in Flußsäure mit KF , so entsteht das schwer lösliche $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$, 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 ($\text{K}_4\text{Ta}_4\text{O}_5\text{F}_{14}$). 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 unschmelzbar. 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 ($K_8Nb_6O_{19} + 16 H_2O$). Das Natriumsalz ist in Natronlauge unlöslich, löslich in Wasser. Die Natriumhexaniobate erleiden in wässriger Lösung weitgehende Hydrolyse: $Nb_6O_{19}Na_8 + 8 H_2O \rightarrow 8 NaOH + Nb_6O_{19}H_8$ (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 Alkaliniobatlösungen 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, ebenso wenig 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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ fällen aus der schwefelsauren Lösung Niobsäure, löslich in HF .

3. H_2O_2 wie bei Tantal.

4. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ erzeugt eine graugrüne Fällung (Unterschied von Tantalsäure).

5. $[\text{KF}_2]\text{H}$. Löst man Niobsäure in viel HF und fügt KF hinzu, so bildet sich das leicht lösliche Niobkaliumfluorid $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$ (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 Metazinnssäure.

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 gegluhtes 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).