



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.de/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.  $1278^{\circ}$ ; Wertigkeit 2.

Vorkommen: Das wichtigste Mineral ist der Beryl<sup>1)</sup> ( $3\text{BeO}, \text{Al}_2\text{O}_3, 6\text{SiO}_2$ ), in kristallisiertem Zustande geschätzter Edelstein (Smaragd, Aquamarin), ferner der Chrysoberyll ( $\text{AlO}_2)_2\text{Be}$ ), Phenakit ( $\text{SiO}_4\text{Be}_2$ ), Euklas ( $\text{SiO}_5\text{AlBeH}$ ), 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 ( $\text{BeO}$ ) von korundartiger Härte.

Das Beryllium wird heute in regulinischem Zustande durch Elektrolyse wenig oberhalb seines Schmelzpunktes, bei  $1400^{\circ}$  gewonnen<sup>2)</sup> aus einem Elektrolyten von Berylliumoxyfluorid,  $5\text{BeF}_2, 2\text{BeO}$ , 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 amphoteroem 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.

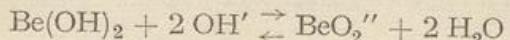
Man verwende eine Lösung von  $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

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  $\text{HCl}$  und in Alkali-karbonat.

<sup>1)</sup> Rohmaterial zur Berylliumdarstellung mit höchstens 5% Berylliumgehalt.

<sup>2)</sup> 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 H a b e r und v. O r d t<sup>1)</sup> 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.

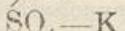
4. BaCO<sub>3</sub> fällt in der Kälte Berylliumhydroxyd vollständig.

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

6. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erzeugt mit Beryllsulfat eine schön kristallisierende



Doppelverbindung  $\text{Be}^{\text{--}} \text{SO}_4^{\text{--}} + 2 \text{H}_2\text{O}$ , löslich in einer konzentrierten



Lösung von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (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.)<sup>2)</sup>

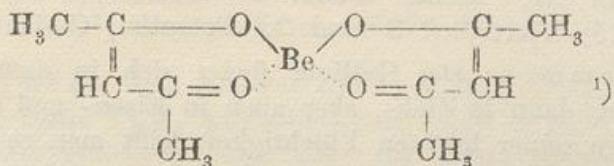
8. Acetylaceton<sup>3)</sup> CH<sub>3</sub>—CO—CH<sub>2</sub>—CO—CH<sub>3</sub> bildet in seiner

<sup>1)</sup> Ztschr. f. anorg. Chem. 38, 382 (1904).

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

<sup>3)</sup> Combes, C. r. 119, 1221 (1894). Es kann auch durch Einwirkenlassen von ammoniakalischem Acetylaceton auf eine wässrige Lösung von BeCl<sub>2</sub> entstehen. [W. Biltz, Ann. 331, 336 (1904) und Ztschr. f. anorg. Chem. 82, 439 (1913).]

Enolform  $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} = \text{C(OH)} - \text{CH}_3$  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  $108^\circ$ , beginnt schon bei  $100^\circ$  zu sublimieren und siedet unzersetzt bei  $270^\circ$ . Die analoge Aluminiumverbindung schmilzt bei  $194^\circ$  und siedet bei  $314^\circ$ .<sup>2)</sup>

Das Berylliumacetylacetonat bildet farblose, monokline, prismatische Kristalle, die sich von den Acetylacetonaten des Aluminiums und der seltenen Erden leicht unterscheiden lassen<sup>3)</sup> durch ihr Achsenverhältnis:  $a:b:c = 1:4765:1:13592$  und  $\beta = 52^\circ 20'$ .<sup>4)</sup>

9. Alkannatinktur gibt mit einer neutralen verdünnten Lösung von Berylliumchlorid oder Nitrat eine rotviolette Färbung, orangerot fluoreszierend. Nach Brunner<sup>5)</sup> arbeitet man zweckmäßig in einer 20%igen äthylalkoholischen Lösung. Im Spektroskop beobachtet man deutliche Absorption: Hauptstreifen bei  $582 - 578.5$ ; Nebenstreifen bei 540 und  $505 \mu\mu$ . Bei Spuren Beryllium treten die Streifen erst nach einem Warten auf. Aluminium erzeugt die Absorption an etwas anderen Stellen: Hauptstreifen bei  $585.5 - 586$ ; Nebenstreifen bei  $520 \mu\mu$ . Kleine Mengen Aluminium stören die Feststellung des Berylliums nicht. Brunner konnte noch  $1.6 \text{ mg BeO}$  in  $2 \text{ g Al}$  feststellen nach Anreicherung des Berylliums durch einmalige Äthersalzsäuretrennung.

#### Reaktionen auf trockenem Wege.

Sehr empfindlich ist der Nachweis des Berylliums im Funkspektrum durch das Linienpaar  $313.1$  und  $313.0 \mu\mu$ .<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> 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).

<sup>2)</sup> Combes, l. c. Das Aluminiumacetylacetonat bildet sechseckige monokline Täfelchen.

<sup>3)</sup> V. Caglioti, C. B. 1927, II. 1739.

<sup>4)</sup> F. M. Jaeger, Rec. 33, 394 (1914).

<sup>5)</sup> l. c.

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

Gallium Ga. At.-Gew. = 69.72.

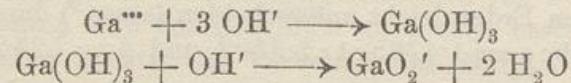
Ordnungszahl 31; Dichte 5.904; Atomvolumen 11.7; Schmelzpunkt 29.75; Wertigkeit 3 und 2; Potential Ga/Ga<sup>++</sup> = -0.30.

**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:

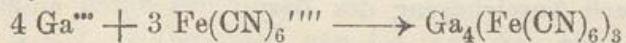


2. **Ammoniak- und Ammonkarbonat** fallen  $\text{Ga(OH)}_3$  auch bei Gegenwart von Ammonsalzen (Unterschied von Zink). Im Überschuß löst sich der Niederschlag teilweise wieder und fällt beim Kochen der Lösung aber wieder aus.

3. **Alkalibisulfite**<sup>1)</sup> schlagen das Gallium aus neutraler oder schwach saurer Lösung bei Siedehitze in flockiger Form als Hydrat nieder (Unterschied vom Zink).

4.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt aus essigsaurer Lösung weißes Sulfid  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

5.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  fällt auch in stark saurer Lösung schwerlösliches weißes Ferrocyanid:



6. **Äther-Salzsäure.** Der Verteilungskoeffizient  $k = \text{Konz. in Äther: Konz. in Salzsäure}$  zeigt bei einer Säurekonzentration von 5.5 n 74.4, ein prägnantes Maximum.<sup>2)</sup> (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 ausgerüstet ist, lassen sich die beiden empfindlichen Linien 417.2 und 403.3  $\mu\mu$  noch gut erkennen.

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

<sup>2)</sup> 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  $\text{Ti}_2\text{O}_4$  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 Neumann<sup>1)</sup> läßt sich das Metall aus Natriumzirkonfluorid  $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$  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 Flüßsäure. Von geschmolzenem Alkalihydroxyd wird es unter Entwicklung von Wasserstoff in Zirkonat, z. B.  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , 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.<sup>2)</sup>

Das gefällte und getrocknete Dioxyhydrat kann gelöst werden durch Erhitzen mit einer Mischung aus 2 Teilen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$  Teil  $\text{H}_2\text{O}$  bis zum Sieden und nachheriges Verdünnen mit Wasser.

Zur Aufschließung des Minerals Zirkon  $\text{ZrSiO}_4$  muß die aufs feinste gepulverte Substanz bei möglichst hoher Temperatur mit der vierfachen Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Platintiegel geschmolzen werden. Dabei bildet sich  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . 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.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1$  Teil  $\text{H}_2\text{O}$ , läßt über Nacht stehen und erhitzt dann, bis eine klare Lösung ent-

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. 65, 248 (1908).

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

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

#### Reaktionen auf nassem Wege.

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

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

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

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

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

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

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

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

7. Ammonoxalat verhält sich genau wie die Oxalsäure.

<sup>1)</sup> 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 Zirkonium 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 salzaure Lösung von Alizarinsulfosäure, die gelb gefärbt ist, bildet auf Zusatz von Zirkonium 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 Flussäure 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. Wasserstoffperoxyd (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 beigemengt ist (Trennung von Ferriion).

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

15. Salzsäure. Zur Identifizierung des Zirkons empfiehlt Rudolf Roer<sup>1)</sup> 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,

<sup>1)</sup> Z. f. anorgan. Ch. 46 (1905), S. 456.

erwärmst man den Niederschlag samt Filter mit nicht zu starker Salzsäure und filtriert. Die salzaure 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, seiden glänzenden Nadeln des Oxychlorids aus ( $ZrOCl_2 + 8 H_2O$ ), die unter dem Mikroskop betrachtet charakteristische dünne Nadeln darstellen.

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

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

17. Acetylaceton. Versetzt man eine Zirkonnitratlösung mit Acetylaceton und fügt soviel Sodalösung zu, als zur Lösung des ersten erforderlich ist, so scheidet sich nach einem Stehen das Dekahydrat des Zirkonacetylacetons in Kristallen aus. Beim Lösen der Kristalle in Schwefelkohlenstoff färbt sich die Lösung nach einigen Stunden, schneller beim Erwärmen rot.<sup>1)</sup> (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.<sup>2)</sup> 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 Zirkonmineralien enthalten meistens unter 1% Hafnium; mit relativ großem Hafniumgehalt zeichnen sich einige seltene radikative 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

<sup>1)</sup> G. v. Hevesy und M. Lögstrup, B. 59, 1890 (1926).

<sup>2)</sup> Vgl. G. v. Hevesy, Das Element Hafnium, Berlin 1927. Daselbst 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 Zirkonums sehr ähnlich (z. B. identische Molekularvolumina der Oxyde und Acetylacetone). 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 Zirkonums sehr ähnlich.

1. **Acetylaceton.**<sup>1)</sup> 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.<sup>2)</sup>

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.<sup>3)</sup>

#### Thorium Th. At.-Gew. = 232·1.

Ordnungszahl 90; Dichte 12·2; Atomvolumen 19; Schmelzpunkt > 1700°, < 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%  $UO_2$ ,<sup>4)</sup> 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, Pyrochlor, Euxenit<sup>5)</sup> usw. Thorit, Monazit und Gadolinit sind durch Säuren, am besten durch Schwefelsäure, zersetzbare.

<sup>1)</sup> G. v. Hevesy und M. Lögstrup, Ber. 59, 1890 (1923).

<sup>2)</sup> J. H. de Boer, Rec. 44, 1075 (1925).

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

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. Rep. 1905, S. 91.

<sup>5)</sup> Euxenit ist wesentlich ein Titanspat 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  $\text{ThO}_2$  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  $30^\circ$  in 45%iger Schwefelsäure nur noch spurenweise löslich.<sup>1)</sup>

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 Oxsäuren entsteht keine Fällung (Unterschied von Yttrium). Durch Glühen des Hydrats erhält man  $\text{ThO}_2$ , das durch Schmelzen mit Natriumbisulfat oder Digestion mit konz. Schwefelsäure in Sulfat übergeht. Abrauchen des schwach geglühten  $\text{ThO}_2$  auf dem Wasserbad mit konz. HCl oder  $\text{HNO}_3$  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.<sup>2)</sup>

2.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fällt weißes Karbonat, löslich im Überschuß und daraus in der Kälte durch  $\text{NH}_3$  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  $50^\circ$  fällt basisches Karbonat, das

<sup>1)</sup> Literatur siehe bei Meyer u. Hauser, Analyse der seltenen Erden und Erd säuren.

<sup>2)</sup> Meyer u. Hauser, l. c.

sich beim Erkalten der Lösung wieder löst.  $\text{NH}_3$  erzeugt in dieser Lösung keine Fällung.

4.  $\text{BaCO}_3$  fällt Thoriumsalze vollständig in der Kälte.

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

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

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

Durch schwaches Glühen des Oxalats erhält man Thoriumdioxyd, das nach kurzem Kochen mit konzentrierter Salpetersäure gelöst wird; die Lösung wird aber durch Zusatz von Wasser getrübt und ebenso durch Salpetersäure. Kocht man jedoch das Thoriumoxyd mehrere Stunden mit der Salpetersäure, so wird die Lösung nicht mehr durch Wasser getrieben; 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 Gallerie verwandelt, die weder von Wasser noch Flüssäure 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. Koss<sup>1)</sup> 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  $\text{HOOTh(OH)}_3$ , 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 jetztgenannte 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-

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

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

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

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

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

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

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-

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> 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.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , weiße kristallinische Fällung ( $\text{La}_2[\text{SO}_4]_3$ ,  $3 \text{K}_2\text{SO}_4$ ) unlöslich in konzentrierter  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung.

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

7. Jod. Versetzt man eine kalte verdünnte essigsäure Lösung mit  $\text{NH}_3$ , 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  $\text{Ce}^{***}/\text{Ce}^{***} = 1·6$ .

Das Cer bildet zwei Oxyde:  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und  $\text{CeO}_2$ , welche Basen-anhydride sind und Salze liefern. Die von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  sich ableitenden Cerosalze sind farblos, die vom  $\text{CeO}_2$  sich ableitenden Cerisalze orangefarbt.

### Reaktionen auf nassem Wege.

#### A. Cerosalze.

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

1.  $\text{NH}_4\text{OH}$  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.  $\text{NaOH}$  oder  $\text{KOH}$  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.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  erzeugen eine weiße Fällung, unlöslich im Überschuss.

4. Oxalsäure und Ammonoxalat fällen weißes Cerooxalat, unlöslich im Überschuss, ebenso unlöslich in verdünnten Mineralsäuren: Beim Glühen hinterbleibt in Säuren unlösliches schwach-chamoisfarbiges  $\text{CeO}_2$ .<sup>1)</sup> Ist das Oxalat mit Praseodymoxalat verunreinigt, so erhält man ein zimtbraunes Oxyd, das aber in verdünnten Säuren leicht löslich ist.

5.  $\text{BaCO}_3$  fällt in der Kälte langsam alles Cer.

6.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Versetzt man eine neutrale Cerosalzlösung mit festem  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bis zur Sättigung, so fällt bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, rascher in der Hitze, alles Cer als kristallinisches Cero-

<sup>1)</sup> Nur wenn das Cerooxalat ganz rein ist, liefert es beim Glühen schwach-chamoisfarbiges  $\text{CeO}_2$ ; bei Anwesenheit von nur Spuren von Praseodym, die meistens vorhanden sind, erhält man das  $\text{CeO}_2$  als hellgelbes Pulver.

kaliumsulfat ( $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3 \text{K}_2\text{SO}_4$ ), 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  $\text{K}_2\text{SO}_4$  als  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (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.  $\text{H}_2\text{O}_2$  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 röhrt von Lecoq de Boisbaudran her. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist nach Melikoff und Klimenko<sup>1)</sup>  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  und nach Hauser und Wirth<sup>2)</sup>  $\text{Ce}(\text{OH})_3\text{OOH}$ .

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  $\text{PbO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  (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  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{NO}_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$ .

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

<sup>1)</sup> C. 1902, I, 172.

<sup>2)</sup> 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 vonstatten; das weiße  $\text{Ce}(\text{OH})_3$  färbt sich hellgelb. Das entstandene  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ <sup>1)</sup> 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  $\text{CeO}_2$ , eine in der Kälte fast weiße Verbindung (in der Hitze ist sie dunkelorange), die in konzentrierter HCl und  $\text{HNO}_3$  ganz unlöslich ist. Bei Gegenwart von reduzierenden Substanzen, wie KJ,  $\text{FeSO}_4$ , löst es sich in Säuren unter Bildung von Cerosalzen; so in konzentrierter HCl bei Gegenwart von KJ unter Abscheidung von Jod:



Auch in konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst sich das  $\text{CeO}_2$  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  $\text{CeO}_2$  spielt wie  $\text{MnO}_2$  und  $\text{PbO}_2$  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

<sup>1)</sup> 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  $\text{CO}_2$ -Entwicklung in Cerosalz übergeht und dann vollständig ausfällt (Unterschied von Th, Cerosalzen, La, Pr, Nd und den Yttererden).

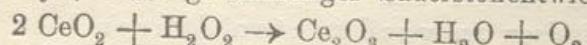
Ammonoxalat verhält sich ähnlich der Oxalsäure.

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  $\text{HNO}_3$  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,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  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 Neodym<sup>1)</sup> frei zu erhalten. Bei der fraktionierten Kristallisation der Mangandoppelnitrate scheidet es sich zwischen den lanthan- und neodymreichen Fraktionen aus.

<sup>1)</sup> Gemischte Salze von Praseodym und Neodym wurden früher als Didymsalze bezeichnet und für Gemische der beiden Elemente das Symbol Di gebraucht.

Die Salze sind grün, das Sesquioxid  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  ist gelb. Es lässt sich durch Schmelzen mit Kaliumnitrat zu schwarzem Dioxyd  $\text{PrO}_2$  oxydieren.

Beim Glühen im Sauerstoff entstehen offenbar salzartige Verbindungen der beiden Oxyde, z. B. das braunschwarze  $\text{Pr}_4\text{O}_7$ . 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, Cerion zu Ceriion 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 Braufärbung 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 statthen, wenn man ein weiteres leicht entfernbares 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 Lacombe<sup>1)</sup> 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 Ytterden, den Elementen mit der O. Z. 63—71 trennen.

Das Samarium bildet ein gelbgefärbtes Sesquioxyd  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Die Farbe der dreiwertigen Salze ist topasgelb. Bemerkenswert ist die Bildung des rotbraunen Dichlorids  $\text{SmCl}_2$ ,<sup>2)</sup> 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 Demarçay<sup>3)</sup> bei den folgenden Wellenlängen:

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

Zur Prüfung auf spurenweise Verunreinigungen muß das Bogen-Spektrum 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.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Compt. rend. 137, 792 (1903); 138, 84, 1166 (1904).

<sup>2)</sup> Matignon und Cazes, Compt. rend. 142, 83 (1906).

<sup>3)</sup> Compt. rend. 130, 1185 (1900).

<sup>4)</sup> 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 Wäge von Curie und Cheneveau kann nach Urbain und Jantsch<sup>1)</sup> 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.<sup>2)</sup>

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 Gadolinit (Fe, Be)O · Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und des Yttrotantalits (Nb, Ta) O<sub>4</sub>Y und wird hier vom Erbium begleitet. Auch im Cerit, Thorit und Monazit kommen diese Elemente vor.

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

### 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.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 147, 1286 (1908).

<sup>2)</sup> Vgl. Meyer und Hauser I. c.

<sup>3)</sup> Vgl. Willand und James, Am Soc. 38, 1198 (1916).

Reaktionen auf nassem Wege.

**Yttrium:** Y<sup>+++</sup> farblos, Oxyd  
Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weiß

1. NH<sub>4</sub>OH, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S fällt weißes Hydrat, unlöslich im Überschuss. Weinsäure verzögert, verhindert aber die Fällung nicht.

2. KOH und NaOH fällen 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<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erzeugt eine weiße Fällung von Karbonat, leicht löslich im Überschuss; nach längerem Stehen trübt sich die Lösung unter Abscheidung von Doppelsalzen: Y<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 2(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2 H<sub>2</sub>O.

4. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, erzeugen weißes Karbonat, leicht löslich im Überschuss; nach einigen Stunden scheidet sich unlösliches Doppelsalz ab.

5. BaCO<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet in K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung lösliche Doppelsalze (Unterschied von Zr, Th, Ce, La, Pr und Nd)

8. HF erzeugt weißes, amorphes YF<sub>3</sub>, beim Erwärmen

**Erbium:** Er<sup>+++</sup> 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-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 Funke-spektrums: 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:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

Ca. 2 g des feingepulverten Minerals werden mehrmals mit konz. HCl, unter Zusatz von etwas  $\text{HNO}_3$ , 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 Kieseläsure ab. Im Filtrat befinden sich die Metalle. Man sättigt dasselbe mit  $\text{H}_2\text{S}$ , um die Metalle der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe zu entfernen und filtriert. Das Filtrat wird durch Eindampfen von  $\text{H}_2\text{S}$  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.

Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und in einer Porzellauschale geglättet, wobei man ein Gemenge der Oxyde der seltenen Metalle von zimtbrauner Farbe erhält. Man löst in möglichst wenig  $\text{HNO}_3$  nach Zusatz von wenig Alkohol (um Cerosalz in Cerosalz zu verwandeln), verdampft im Wasserbade zur Trockene, löst in möglichst wenig Wasser und versetzt die Lösung mit neutralem, festem  $\text{K}_2\text{SO}_4$  im Überschluß, erhitzt zum Sieden, läßt über Nacht stehen, filtriert und wäscht einmal mit einer konzentrierten Kaliumsulfatlösung.

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

Man löst den Niederschlag in Wasser nach Zusatz von etwas HCl, füllt mit Oxalsäure, wäscht, trocknet, glüht und löst die entstandenen Oxyde in möglichst wenig HCl, füllt sorgfältig mit Natronlauge unter Anwendung eines möglichst geringen Überschlusses, fügt 1—2 ccm Brom hinzu, schüttelt 3—4 Minuten und filtriert: Niederschlag  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ .

Lösung La, Pr, Nd.

Man füllt mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  und  $[\text{NH}_4]_2\text{S}$  filtriert u. prüft das Filtrat wie gewöhnlich auf Mg und Na. Der Niederschlag, enthaltend  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeS}$  und  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , wird filtriert, gewaschen, getrocknet, schwach geglättet und bis zur völligen Lösung mit konz. HCl im Wasserbade auf Zusatz von 1 ccm  $\text{HNO}_3$  digeriert, die überschüssige Säure verjagt, mit wenig Wasser aufgenommen, mit Ammoniak gefällt und filtriert. Im Filtrat befindet sich jetzt nur das Caleium, 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.

Lösung: Be, Al, Fe, Ca, Mg und Na.

	Niederschlag	Lösung
Man wäscht, löst in $HNO_3$ , versetzt die gelb-orange gefärbte Lösung mit $H_2O_2$ bis zur Entfärbung u. fügt verdünntes Ammoniak hinzu, wobei ein brauner roter Niederschlag entsteht, der die Anwesenheit des Ce anzeigt.	Prüfung auf Y: Man säuert mit $HCl$ an, kocht bis zum völligen Verteiben des Broms und fällt mit Oxalsäure, filtriert, wäscht, trocknet, glüht, löst die Oxyde in möglichst wenig $HNO_3$ und untersucht das Absorptionspektrum auf die Banden von Pr und Nd an.	Prüfung auf Y an: Man versetzt die Lösung mit HF; ein weißer amorphen Niederschlag unlöslich in HF, zeigt Y an.
Man wäscht, löst in $HNO_3$ , versetzt die bändernden Zeichen Er an.	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 einsetzende Blaufärbung des Niederschlags zeigt La an.	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.

### Tantal Ta. At.-Gew. = 181.5.

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

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 ( $[TaO_3]_2Fe$ ) und Niobit, auch Columbit genannt ( $[NbO_3]_2Fe$ ), 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 ( $[Ta_2O_7]_3Y_4$  und  $[Nb_2O_7]_3Y_4$ ) vor, und endlich, besonders das Tantal, als Stellvertreter der Phosphorsäure im Monazit  $PO_4[Ce, La, Pr, Nd]$ . 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  $Ca_2Nb_2O_6$ , dann Pyrochlor, das sich vom Dysanalit durch das Vorherrschen von Calciumniobat unterscheidet.

Das metallische Tantal, das erst 1905 von Werner von Bolton<sup>2)</sup> in zusammenhängenden Stücken erhalten wurde, ist ein duktile 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 schneeweisem  $Ta_2O_5$ , 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 Kaliumtantalfluorid ( $TaF_7K_2$ ) aus. Ver-

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

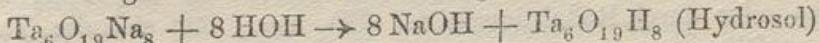
Die Analogie mit dem Vanadin spricht ebenfalls für die oben genannten Wertigkeiten. Nach V. Sidgwick, The Elektronic Theory of Valency, S. 282, ist das Ta sicher 2- und 3-wertig, wahrscheinlich auch 4-wertig.

<sup>2)</sup> Z. f. Elektrochemie, 11, 45 (1905).

dampft man diese Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure bis zum völligen Entweichen der Flüssäure 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 geöffnetem 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.<sup>1)</sup> Durch Glühen mit Ammonfluorid wird das Tantalpentoxyd vollständig verflüchtigt. Als Säureanhydrid verwandelt sich das  $Ta_2O_5$ , durch Schmelzen mit stzenden 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 ( $K_8Ta_6O_{19} + 16 H_2O = K_8\left[\frac{(Ta_2O_5)_3}{O_4}\right] + 16 H_2O$ ) 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 Levite<sup>2)</sup>, 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 indifferenter Körper. Wahrscheinlich ist das  $Ta_2O_4$  als ein Tantal(3)orthotantalat aufzufassen von der Formel:  $TaO_3 \cdot TaO$ .

Das Tantal vermag mit Flüssäure 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,

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

<sup>2)</sup> Z. f. angew. Ch. 1912, S. 100.

die durch Kochen fast quantitativ wird. Konzentrierte  $H_2SO_4$  löst die durch verdünnte Schwefelsäure gefallte 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 salzauren Lösung fällt  $H_2SO_4$  schon in der Kälte die Tantalsäure wieder aus, die Abscheidung ist aber nicht quantitativ, auch nicht beim Kochen.

c)  $HNO_3$  verhält sich wie HCl.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

<sup>1)</sup> 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  $331\cdot1 \mu\mu$ . 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  $1950^{\circ}$ <sup>1)</sup>; Wertigkeit 5, (4) und 3; Normalpotential  $Nb^{IV}/Nb^V =$  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  $Nb_2O_3$ ,<sup>2)</sup>  $Nb_2O_4$  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<sup>3)</sup> oder besser elektrolytisch zur 3-wertigen Stufe reduziert werden.<sup>4)</sup>

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 wieder aus. 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).

<sup>1)</sup> Werner von Bolten, Chem. Zentralbl. (1905), I, 586.

<sup>2)</sup>  $Nb_2O_3$  entsteht bei der Reduktion des  $Nb_2O_5$  mit schmelzendem Magnesium.

<sup>3)</sup> W. D. Treadwell, Helv. 5, 810 (1922).

<sup>4)</sup> 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, ebensowenig darf man mit Mineralsäure waschen. Gießt man eine schwefelsaure Niobsäurelösung in eine konzentrierte Ammonsulfatlösung, so fällt beim Kochen keine Niobsäure aus (Unterschied von Tantalsäure).<sup>1)</sup>

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.<sup>2)</sup>

$SO_2$  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 Aufschluß 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.<sup>3)</sup>

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

3.  $H_2O_2$  wie bei Tantal.

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

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

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

<sup>2)</sup> Dieses Verhalten erinnert sehr an das der Metazinnsäure.

<sup>3)</sup> 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  $H_2SO_4$ <sup>1)</sup> löst geglühtes  $Nb_2O_5$ ;  $Ta_2O_5$  wird unter denselben Bedingungen nicht gelöst.

8. Zink erzeugt in einer sauren Niobatlösung, die an Schwefelsäure dreifach molar ist, eine blaue Färbung, in 6- bis 10-fach molarer Schwefelsäure eine braune Färbung. (Empfindlichkeit  $0 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$  molar). In starker Verdünnung färbt sich die Lösung schwach grün.<sup>2)</sup> (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  $405 \cdot 9 \mu\mu$ ; für weitere Linien vgl. Meyer und Hauser, Die Analyse der seltenen Erden, S. 189.

### Trennung des Tantals von Niob.

Nach Weiß-Landecker<sup>3)</sup> und Hauser-Lewite<sup>4)</sup>.

Man schmilzt die beiden Oxyde mit möglichst wenig Natriumkarbonat im Platiniegel, nimmt die Schmelze nach dem Erkalten mit heißem Wasser auf, filtriert von nicht gelösten Natriumhexatanatalat 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 Natriumhexatautalat 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.

<sup>1)</sup> H. B. Merrill, Am. Soc. 43, 2378 (1921).

<sup>2)</sup> J. Kiel und D. Hart, Am. Soc. 50, 1608 (1928).

<sup>3)</sup> Z. f. anorgan. Ch. 64, 65 (1909).

<sup>4)</sup> Z. f. angew. Ch. 25, 100 (1912).