



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Seltene Erden

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

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 $\text{HOOT}(\text{OH})_3$, 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).