



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Lanthan

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

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 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 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 schwach-chamoisfarbiges 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 Cerooxalat ganz rein ist, liefert es beim Glühen schwach-chamoisfarbiges CeO_2 ; bei Anwesenheit von nur Spuren von Praseodym, die meistens vorhanden sind, erhält man das CeO_2 als hellgelbes Pulver.