



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Cerium

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

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: Ce_2O_3 und CeO_2 , welche Basen-anhydride sind und Salze liefern. Die von Ce_2O_3 sich ableitenden Cerosalze sind farblos, die vom 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. 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 fällen weißes Cerooxalat, unlöslich im Überschuss, ebenso unlöslich in verdünnten Mineralsäuren: 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.

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 K_2SO_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. 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 röhrt von Lecoq de Boisbaudran her. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist nach Melikoff und Klimenko¹⁾ 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 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{NO}_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$.

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

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).

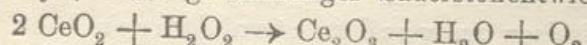
Ammonoxalat verhält sich ähnlich der Oxalsäure.

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 Didymsalze bezeichnet und für Gemische der beiden Elemente das Symbol Di gebraucht.