

# Die Bestimmung und die Trennung seltenerer Metalle von anderen Metallen

VI. Mitteilung

## Die Bestimmung der Löslichkeit und Empfindlichkeit analytisch verwertbarer Caesium- und Rubidiumkomplexverbindungen

Von

Ludwig Moser und Erich Ritschel

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Jänner 1925)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, einige noch wenig untersuchte oder ganz neue Reaktionen des Caesiums und des Rubidiums im Hinblick auf ihre analytische Verwertbarkeit zu prüfen und günstigenfalls dann eine Trennung der beiden Elemente voneinander und vom Kalium darauf aufzubauen. Bei der weitgehenden Ähnlichkeit von Caesium- und Rubidiumion war die Aussicht ein Reagens zu finden, das eine derartige Trennung in einem Zuge ermöglichen konnte, sehr gering, immerhin aber konnte eine planmäßig vorgenommene Untersuchung wenigstens zeigen, inwieweit man diesem Ziele nahe kommen könne. Die bisher bekannten Trennungen beruhen auf dem stufenweisen Unterschied der Löslichkeit verschiedener Verbindungen, wobei dann entweder eine oftmalige fraktionierte Krystallisation oder die partielle Fällung mit bestimmten Reagentien zur Durchführung gelangt. In der Regel bildet das Caesium das schwerstlösliche, das Kalium das leichtestlösliche Salz, während Rubidium in der Mitte steht; nur mit der Perchlorsäure bildet das Rubidium das am schwersten lösliche Salz, worauf bereits Calzolari<sup>1</sup> hinwies; in einem Falle ist die Zunahme der Löslichkeit eine umgekehrte (inverse Löslichkeitreihe).

Da für die Verwendbarkeit eines Stoffes für quantitative Bestimmungen die Löslichkeit, für qualitative Verwendung die Empfindlichkeit der Reaktion maßgebend ist, so wurde die Prüfung unter diesem Gesichtswinkel vorgenommen. Nun liegt bereits über die Empfindlichkeit von Reaktionen des Kaliums eine Arbeit von O. Lutz<sup>2</sup> vor, dagegen fehlen derartige Untersuchungen über Caesium- und Rubidiumverbindungen fast ganz. Da wir uns im Laufe der Untersuchung des öfteren auf diese Arbeit beziehen werden, so schien es von Vorteil, unter ähnlichen Versuchsbedingungen zu arbeiten, da so der direkte Vergleich unserer Ergebnisse mit dem analogen Verhalten des Kaliumions möglich war.

<sup>1</sup> Calzolari, Gazz. chim. 42, II (1912), 85.

<sup>2</sup> O. Lutz, Z. f. anal. Ch. 59 (1920), 145.

Für die Empfindlichkeitsbestimmungen wurden also als Grundlage die Anordnungen von Lutz mit einigen Änderungen angenommen, und zwar:

1. Angewendet wurden Proberöhren von 18 mm Durchmesser aus farblosem Glase, sie waren verschlossen und standen im Thermostaten, dessen Temperatur 20° betrug.

2. Angewendete Flüssigkeitsmenge 5 cm<sup>3</sup>, Menge des hinzugefügten Reagens in der Regel 2 cm<sup>3</sup>, Temperatur 20°.

3. Einwirkungsdauer des Reagens 5 oder 10 Minuten; erstere Zeit dann, wenn zur Sichtbarmachung der Reaktion 5 Minuten genügte; blieb nach Ablauf dieser Zeit die Reaktion aus, dann wurde weitere 5 Minuten gewartet. Zeigte sich auch dann nichts, dann wurde der betreffende Grad der Verdünnung nicht mehr berücksichtigt.

4. Vergleichsflüssigkeit war eine Lösung von 5 cm<sup>3</sup> Wasser und zumeist 2 cm<sup>3</sup> Reagens, die Beobachtungen erfolgten bei Tageslicht bei weißem oder dunklem Hintergrunde.

5. Durch Vorversuche stellten wir stets die günstigste Konzentration des Reagens fest.

Auch bei den Löslichkeitsbestimmungen wurde die Temperatur von 20° genau eingehalten. Es wurden nur vorher ausgedämpfte Flaschen verwendet und das Lösungsgleichgewicht von verschiedenen Seiten zu erreichen versucht (Thermostat mit Schüttelvorrichtung, Versuchsdauer zumeist 24 Stunden), in allen Fällen war Bodenkörper vorhanden. Nach dem Absitzenlassen des ungelöst gebliebenen Anteiles wurde die gewünschte Menge (50 bis 100 cm<sup>3</sup>) der klaren Lösung mittels geeichter Pipetten unter Vorschaltung eines Wattefilters herausgenommen, die Lösung in der Platinschale auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand nach Trocknung gewogen.

Unter der Löslichkeit  $L$  wird in dieser Arbeit das Grammgewicht des in 1 l der bei 20° gesättigten Lösung enthaltenen Stoffes verstanden.

Der Ausdruck für die Empfindlichkeit  $E$  wird, ebenso wie dies Lutz getan hat, auf das Metall bezogen, da man bei solcher Angabe unabhängig von der Art des gewählten Anions wird; auch hier beziehen sich die Angaben auf eine Temperatur von 20°.

Z. B. Es handle sich um die Bestimmung der Empfindlichkeitsgrenze  $E$  beim Caesium mittels Phosphorwolframsäure. Dann ist  $E = A/26880$ , das bedeutet, daß im Liter Cs/26880 oder  $132 \cdot 81/26880$  g Cs nachweisbar sind, daher in den angewendeten 5 cm<sup>3</sup>  $2,5 \times 10^{-5}$  g Cs oder daß die Empfindlichkeit 1 : 202.400 beträgt.

Für die Versuche wurden Caesium, Rubidium- und Kaliumchlorid von Kahlbaum angewendet, deren Reinheit auf spektral- und auf gewichtsanalytischem Wege (Bestimmung als AgCl und Alkalisulfat) überprüft wurde, desgleichen wurden auch alle angewandten Reagentien in der üblichen Weise auf ihre Reinheit untersucht.

## A. Experimentelles.

### 1. Perchlorsäure.

Das Kaliumperchlorat KClO<sub>4</sub> wird wegen seiner geringen Löslichkeit und einheitlichen Zusammensetzung als Fällungs- und

Bestimmungsform für K<sup>+</sup>-Ion viel verwendet.<sup>1</sup> Montemartini und Matucci<sup>2</sup>, sowie Murmann<sup>3</sup> schlugen Rubidiumperchlorat RbClO<sub>4</sub> und Caesiumperchlorat CsClO<sub>4</sub> als Wägungsformen vor.

Löslichkeit in Wasser,  $t = 20^\circ$ .

CsClO <sub>4</sub>		RbClO <sub>4</sub>		KClO <sub>4</sub>	
<i>L</i>	<i>g</i> -Äquivalent	<i>L</i>	<i>g</i> -Äquivalent	<i>L</i>	<i>g</i> -Äquivalent
15·74	0·0678	10·04	0·0543	16·82	0·1215

Es ergibt sich die überraschende Tatsache, daß die Löslichkeit des RbClO<sub>4</sub> am kleinsten ist, während Caesium- und Kaliumperchlorat ungefähr gleiche Löslichkeit zeigen. Immerhin liegen diese Werte für Caesium und Rubidium einander so nahe, daß Perchlorsäure für ihre Trennung ungeeignet ist.

Empfindlichkeit,  $t = 20^\circ$ .

Als Reagens wurde  $n/1$ -HClO<sub>4</sub> verwendet.

5 cm<sup>3</sup>  $m/24$  CsCl gaben mit 2 cm<sup>3</sup> Reagens nach 10 Minuten, 5 cm<sup>3</sup>  $m/36$  RbCl nach 5 Minuten einen gerade noch sichtbaren, feinkristallinen Niederschlag (Reiben mit einem Glasstab).

	Molarität		Zeit in Minuten	<i>E</i>	
	vor Hinzufügen des Reagens	nach Hinzufügen des Reagens			
Cs	$m/24$	$m/34$	10	$2\cdot0 \times 10^{-2} g$ Cs	1 : 256
Rb	$m/36$	$m/50$	5	$8\cdot6 \times 10^{-3} g$ Rb	1 : 585

Es sei noch erwähnt, daß wir auch versuchten, statt der Perchlorsäure das Natriumperchlorat als Fällungsmittel zu verwenden, jedoch zeigte es sich, daß die Empfindlichkeit dieser Reaktion eine kleinere war.

## 2. Natriumpikrat.

Das Kaliumpikrat C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OK wurde zuerst von Reichard<sup>4</sup> und dann von St. Minovici und A. Jonescu<sup>5</sup> zur quantitativen Bestimmung des Kaliums benützt. Nach Reichard<sup>4</sup> löst sich

<sup>1</sup> Schlösing, Z. f. anal. Ch. 11 (1872), 193.

<sup>2</sup> Montemartini und Matucci, Gazz. 23 (1903), 189.

<sup>3</sup> Murmann, Österr. Ch. Ztg. 26 (1923), 164.

<sup>4</sup> Reichard, Ch. Ztg. 25 (1901), 1151; Z. f. anal. Ch. 40 (1901), 377.

<sup>5</sup> C. 1921, 735.

Kaliumpikrat bei 15° in 260 Gewichtsteile Wasser, nach Rabe<sup>1</sup> beträgt die molare Löslichkeit bei 20° 0·009. Reichard gibt für die Empfindlichkeit ohne Temperaturfeststellung für Caesium 1:400, für Rubidium 1:200 bis 300 an.

Da bisher noch niemand die Niederschläge von Caesium- und Rubidiumpikrat auf ihre Zusammensetzung geprüft hatte, so machten wir mehrere quantitative Bestimmungen der bei 105° getrockneten Niederschläge,<sup>2</sup> die folgendes Ergebnis hatten:

Für  $C_6H_2(NO_2)_3OCs$ : gef. 36·64<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Cs, ber. 36·80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Cs.  
 $C_6H_2(NO_2)_3ORb$ : 27·02 Rb, » 27·25 Rb.

Löslichkeit in Wasser,  $t = 20^\circ$ .

$C_6H_2(NO_2)_3OCs$		$C_6H_2(NO_2)_3ORb$		$C_6H_2(NO_2)_3OK$	
<i>L</i>	<i>g</i> -Äquivalent	<i>L</i>	<i>g</i> -Äquivalent	<i>L</i>	<i>g</i> -Äquivalent
3·08	0·00853	3·80	0·01212	5·06	0·0894

Man sieht, daß die von Rabe ermittelten Zahlen für die Löslichkeit des Kaliumpikrates unrichtig sind. Wenn auch die Pikrate des Caesiums und Rubidiums noch schwerer löslich sind wie die Perchlorate, so liegen diese Werte doch zu nahe für eine Trennung.

Empfindlichkeit,  $t = 20^\circ$ .

Angewendet wurde eine 5prozentige Natriumpikratlösung. 5  $cm^3$   $m/150$ -CsCl gaben mit 2  $cm^3$  Reagens nach 5 Minuten, 5  $cm^3$   $m/90$ -RbCl nach 5 Minuten einen gerade noch sichtbaren gelben kristallinischen Niederschlag (Auftreten von Übersättigungserscheinungen).

	Molarität		Zeit in Minuten	<i>E</i>	
	vor Hinzufügen des Reagens	nach Hinzufügen des Reagens			
Cs	$m/150$	$m/210$	5	$3\cdot2 \times 10^{-3}$ g Cs	1:1581
Rb	$m/90$	$m/126$	5	$3\cdot4 \times 10^{-3}$ g Rb	1:1475

### 3. Natriumkobaltinitrit.

Montemartini und Matucci<sup>3</sup> haben zuerst das Natriumkobaltinitrit zur Abscheidung der Alkalimetalle Caesium und Rubi-

<sup>1</sup> Rabe, Z. f. anorg. Ch. 31 (1902) 154.

<sup>2</sup> Analysenzahlen und andere Einzelheiten sind in der gleichnamigen Dissertation von Erich Ritschel enthalten.

<sup>3</sup> Montemartini und Matucci, a. a. O.

dium empfohlen, aber erst Rosenblatt<sup>1</sup> bestimmte auf Grund seiner Analysen ihre Zusammensetzung zu  $\text{Cs}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Rb}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Das Kaliumkobaltinitrit ist schon länger bekannt,<sup>2</sup> die neueren Untersuchungen haben ergeben, daß man häufig Mischungen mit natriumhaltigen Komplexen vor sich hat. Die Versuche von Strecker und Jungk,<sup>3</sup> unter bestimmten Versuchsbedingungen gleichmäßig zusammengesetzte Komplexsalze zu erhalten, schlugen fehl, dagegen soll man nach den Angaben von Clerfeyt<sup>4</sup> bei Einhaltung einer bestimmten Arbeitsweise doch zu einem einheitlichen Salze, dem er die Formel  $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gab, gelangen, das sogar als Wägungsform empfohlen wird. Diese widersprechenden Angaben bedürfen noch der Klärung. Unsere mit den Caesium- und Rubidiumkobaltinitriten durchgeführten Versuche ließen entgegen Rosenblatt erkennen, daß keine einheitlichen Stoffe vorliegen, außerdem zeigten die bei  $110^\circ$  getrockneten Niederschläge nach kurzem Erhitzen Dunkelfärbung (ausgeschiedenes Kobaltoxyd), was auf die leichte Zersetzbarkeit hindeutete. Trotzdem waren die so behandelten Niederschläge noch wasserhaltig, das Wasser ließ sich erst bei weit höherer Temperatur unter Vorschaltung von Bleidioxyd durch Auffangen über Chlorcalcium bestimmen. Der von uns in vielen Fällen festgestellte Natriumgehalt schwankte zwischen 1 und  $2\frac{0}{10}$ , jener des Wassers betrug 2 bis  $4\frac{0}{10}$ . Demnach können diese beiden Verbindungen des Caesiums und Rubidiums als Wägungsformen nicht in Betracht kommen, und da keine definierten Phasen vorlagen, nahmen wir auch von der Bestimmung der Löslichkeit Abstand.

#### Empfindlichkeit, $t = 20^\circ$ .

Als Reagens wurde eine Natriumkobaltinitritlösung verwendet, die nach folgender Vorschrift bereitete wurde:

30 g Kobaltnitrat kristallisiert wurden in  $60 \text{ cm}^3$  Wasser gelöst, filtriert und mit  $100 \text{ cm}^3$  einer 60prozentigen Natriumnitritlösung und mit  $3 \text{ cm}^3$  Eisessig versetzt. Nach 24 Stunden war das in Spuren vorhandene Kalium ausgefallen, die klare Lösung wurde abgehebert und nochmals filtriert. Zu je  $20 \text{ cm}^3$  dieser Lösung wurden vor ihrer Verwendung  $1 \text{ cm}^3$  Eisessig zugefügt.

$5 \text{ cm}^3 \text{ m}/2400$  CsCl gaben mit  $2 \text{ cm}^3$  Reagens nach 10 Minuten,  $5 \text{ cm}^3 \text{ m}/1800$  RbCl nach 5 Minuten einen gerade noch sichtbaren gelben Niederschlag.

<sup>1</sup> Rosenblatt, Ber. 19 (1886), 2531.

<sup>2</sup> Gilbert, Z. f. anal. Ch. 38 (1899), 184.

Mitscherlich und Fischer, Z. f. anal. Ch. 52 (1913), 587.

Rotter, Dissert., Königsberg, 1916.

<sup>3</sup> Strecker und Jungk, Z. f. anal. Ch. 63 (1923), 161.

<sup>4</sup> Clerfeyt, Bull. soc. chim. Belg. 31 (1923), 417.

	Molarität		Zeit in Minuten	<i>E</i>	
	vor Hinzufügen des Reagens	nach			
Cs	<i>m</i> /2400	<i>m</i> /3360	10	$2.0 \times 10^{-4}$ g Cs	1 : 25.300
Rb	<i>m</i> /1800	<i>m</i> /2520	5	$1.7 \times 10^{-4}$ g Rb	1 : 29.500

Dieselbe Reaktion gilt als der empfindlichste Kaliumnachweis, nach Lutz beträgt  $E = 2.0 \cdot 10^{-4}$ ; diese Reaktion darf auch für den Nachweis von den beiden seltenen Alkaliionen als empfehlenswert erwähnt werden.

#### 4. Natriumbitartrat.

Die Verschiedenheit der Löslichkeit der Bitartrate verwendete zuerst Bunsen<sup>1</sup> zur Trennung des Caesiums, Rubidiums und Kaliums voneinander. Nach den älteren Angaben<sup>2</sup> sind bei 20° 0.57 g des Kaliumsalzes und bei 25° 1.2 g des Rubidium- und 9.7 g des Caesiumsalzes löslich. Hier fällt vor allem auf, daß das Kaliumbitartrat das schwerstlösliche, das Caesiumbitartrat das leichtest lösliche Salz ist.

Löslichkeit in Wasser,  $t = 20^\circ$ .

CsHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>		RbHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>		KHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	
<i>L</i>	<i>g</i> -Äquivalent	<i>L</i>	<i>g</i> -Äquivalent	<i>L</i>	<i>g</i> -Äquivalent
71.13	0.2523	8.520	0.03633	5.415	0.0287 <sup>2</sup>

Es war naheliegend, den auffallenden Unterschied in der Löslichkeit der Bitartrate des Caesiums und Rubidiums zur Grundlage einer Trennung zu machen. Leider gelang dieses Vorhaben trotz mehrfach abgeänderter Versuchsbedingungen nicht; als Fällungsmittel wurden zuerst Natriumbitartrat in wässriger, dann wässrig-alkoholischer Lösung und später Weinsäure in verdünnt-alkoholischer Lösung verwendet. Es zeigte sich, daß eine *m*/15 RbCl-Lösung die schwächste Lösung war, die noch quantitativ gefällt wurde, andererseits fällt bei bestimmten höheren Konzentrationen bereits auch Caesiumbitartrat, wohl zufolge einer induzierten Fällung, mit aus. Aus diesen Gründen gaben wir weitere Versuche auf.

Empfindlichkeit,  $t = 20^\circ$ .

Es wurde eine 10prozentige Lösung von Natriumbitartrat verwendet. 5 *cm*<sup>3</sup> 3 *m*/1 CsCl geben mit 2 *cm*<sup>3</sup> Reagens nach 10 Minuten, 5 *cm*<sup>3</sup> *m*/15 RbCl nach 5 Minuten einen weißen, kristallinen Niederschlag (Übersättigungserscheinungen!). Nach

<sup>1</sup> Bunsen, J. B. 1863, 188.

<sup>2</sup> Allen, Z. f. anal. Ch. 2 (1863), 68.

24 Stunden geben 2 *m*/1 CsCl-Lösungen auch einen deutlichen Niederschlag.

	Molarität		Zeit in Minuten	<i>E</i>	
	vor Hinzufügen des Reagens	nach			
Cs	3 <i>m</i>	2·14 <i>m</i>	10	1,4 g Cs	1 : 3·52
Rb	<i>m</i> /15	<i>m</i> /21	5	2·0 × 10 <sup>-2</sup> g Rb	1 : 246

### 5. Antimontrichlorid.

Die Reaktion wurde das erstemal von Godefroy<sup>1</sup> angegeben. Beim Versetzen einer nicht zu verdünnten Lösung eines Caesiumsalzes mit einer Lösung von Antimon(III)-chlorid in konzentrierter Salzsäure erhält man einen weißen, krystallinischen Niederschlag, während die übrigen Alkalimetalle unter den gleichen Bedingungen keine Fällung geben. Nach ihm fällt dabei ein Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{CsCl}$ , welche Formel von Muthmann<sup>2</sup> bestätigt wird; später nimmt Godefroy jedoch die Zusammensetzung  $\text{SbCl}_3 \cdot 6 \text{CsCl}$  als richtig an.<sup>3</sup> Remsen und Saunders<sup>4</sup> sowie Setterberg, untersuchten dieses Doppelsalz neuerdings und kommen zu dem Ergebnis, daß die Formel  $2 \text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{CsCl}$  die richtige sei.

Aus diesen Angaben geht zweifellos hervor, daß die Zusammensetzung des komplexen Caesiumsalzes mit den Fällungsbedingungen wechselt. So erhält man bei der Fällung einer konzentrierten Caesiumchloridlösung mit Antimonchlorid in Salzsäure zuerst einen schwach lichtbraun gefärbten, pulverigen Niederschlag, der erst allmählich in die krystallinische Form übergeht, dagegen fallen aus einer verdünnten Lösung von Caesiumchlorid sofort schön ausgebildete Krystalle aus. Offenbar bilden sich beim Vorwiegen des Caesiumions zuerst eine caesiumreichere Verbindung (vielleicht  $\text{SbCl}_3 \cdot 6 \text{CsCl}$ ), die dann durch die Einwirkung von überschüssigem Antimontrichlorid in die stabile Form  $2 \text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{CsCl}$  übergeht. Letztere Zusammensetzung wurde durch Analysenresultate mehrfach bestätigt. Wir überzeugten uns, daß das Caesiumdoppelsalz in konzentrierter Salzsäure beträchtlich löslich ist, andererseits wird durch Wasser Spaltung und dann Hydrolyse des Antimonions hervorgerufen. Wenn auch der Unterschied in der Löslichkeit zwischen dem Caesiumkomplexsalz einerseits und dem Rubidium-

<sup>1</sup> Godefroy, Ber. 7 (1874), 375.

<sup>2</sup> Muthmann, Ber. 26 (1893), 1019.

<sup>3</sup> Godefroy, Ber. 8 (1875), 9.

<sup>4</sup> Remsen und Saunders, C. 1892, I, 693.

und Kaliumkomplexion andererseits, bei Verringerung der H-Ionenkonzentration ein größerer ist, so eignet sich diese Reaktion zufolge der eben besprochenen verwickelten Verhältnisse kaum für das quantitative Arbeiten. Aus diesem Grunde führten wir auch keine Löslichkeitsbestimmung aus. Dagegen ist die Reaktion für den Nachweis von Caesiumion immerhin brauchbar.

Empfindlichkeit,  $t = 20^\circ$ .

Als Reagens wurde eine 20prozentige Lösung von  $\text{SbCl}_3$  in konzentrierter Salzsäure benützt.  $5 \text{ cm}^3$   $m/48$  CsCl geben mit  $2 \text{ cm}^3$  Reagens nach 10 Minuten einen gerade noch sichtbaren, gelblichweißen, krystallinischen Niederschlag,  $5 \text{ cm}^3$   $2 m/1$  RbCl geben mit  $2 \text{ cm}^3$  Reagens nach 10 Minuten,  $5 \text{ cm}^3$   $3.5 m/1$  KCl nach 10 Minuten einzelne glänzend weiße Krystalle.

	Molarität		Zeit in Minuten	E	
	vor Hinzufügen des Reagens	nach			
Cs	$m/48$	$m/67$	10	$9.9 \times 10^{-3} \text{ g Cs}$	1:505
Rb	$2 m$	$1,43 m$	10	$7.7 \times 10^{-1} \text{ g Rb}$	1:8,18
K	$3.5 m$	$2.5 m$	10	$4.9 \times 10^{-1} \text{ g K}$	1:10.23

## 6. Zinn(IV)-chlorid.

Stolba<sup>1</sup> empfiehlt Stannichlorid in salzsaurer Lösung als eigentümliches Reagens auf Caesium, das als  $\text{Cs}_2\text{SnCl}_6$  ausfällt, doch dürfen Ammonsalze nicht zugegen sein, da sie auch ein schwerlösliches Salz bilden. Die Angabe, daß nur Caesiumion gefällt werde, ist unrichtig, denn auch das Rubidium bildet mit Zinn(IV)-chlorid ein wenn auch beträchtlich weniger schwerlösliches Komplexion. Sharples<sup>2</sup> und später Muthmann<sup>3</sup> verwenden die beiden Komplexsalze zur Reindarstellung von den entsprechenden Verbindungen. Das Rubidium- und das Kaliumsalz wurden von Biron<sup>4</sup> und von Druce<sup>5</sup> dargestellt und auf ihre Zusammensetzung geprüft.

Von einer Bestimmung der Löslichkeit dieser Niederschläge in Wasser wurde abgesehen, da durch Wasser Hydrolyse unter Zerfall der Komplexionen eintritt.

Empfindlichkeit,  $t = 20^\circ$ .

<sup>1</sup> Stolba, Z. f. anal. Ch. 12 (1873), 440.

<sup>2</sup> Sharples, Am. Chemist. — (1873), 453.

<sup>3</sup> Muthmann, Ber. 26 (1893), 1019.

<sup>4</sup> Biron, J. russ. phys. Ges. 36 (1904), 489.

<sup>5</sup> Druce, Ch. N. 117 (1918) 193.



Als Reagens von günstigster Zusammensetzung erwies sich eine 50prozentige Lösung von Zinn(IV)-chlorid in konzentrierter Salzsäure.

5  $cm^3$   $m/260$  CsCl geben mit 2  $cm^3$  Reagens nach 10 Minuten, 5  $cm^3$   $m/22$  RbCl nach 10 Minuten einen gerade noch sichtbaren, weißen, feinkristallinen Niederschlag.

Nur eine gesättigte ( $t = 20^\circ$ ) Lösung von Kaliumchlorid gibt mit dem Reagens ebenfalls eine Fällung. Nun ist aber zu betonen, daß Kaliumchlorid in starker Salzsäure praktisch unlöslich ist, es fällt also letztere aus einer Kaliumchloridlösung allein schon einen Niederschlag aus, daher darf weder Kalium- noch Ammoniumion bei der Ausführung obiger Probe anwesend sein.

	Molarität		Zeit in Minuten	$E$	$E$
	vor Hinzufügen des Reagens	nach			
Cs	$m/260$	$m/364$	10	$1.8 \times 10^{-3} g$ Cs	1:2741
Rb	$m/22$	$m/31$	10	$1.4 \times 10^{-2} g$ Rb	1:363

### 7. Zinn(IV)bromid.

Bereits Leteur<sup>1</sup> stellte fest, daß die komplexe Zinnbromwasserstoffsäure  $H_2SnBr_6$  beim Vorliegen konzentrierter Lösungen, Caesium-Rubidium- und Ammoniumion ausfällt, während Kaliumion keinen Niederschlag ergibt. Als Reagens kann man, wie wir erkannten, ebensogut eine Lösung von Zinn(IV)bromid in Bromwasserstoffsäure verwenden; wir lösten hierzu 20 g  $SnBr_4$  in 100  $cm^3$  HBr ( $D = 1.38$ ). Da die so erhaltenen Niederschläge unseres Wissens nach noch nicht untersucht wurden, so stellten wir das Caesium- und Rubidiumsals durch Fällung mit dem letztgenannten Reagens in der Kälte her, wuschen mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden des Fällungsmittels und trockneten bei  $105^\circ$ .

Analysenmethode: Die Complexsalze wurden in verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und als  $SnO_2$

Caesiumdoppelsalz			Rubidiumdoppelsalz		
	Gefunden 0/0	Berechnet für 2 CsCl . SnBr <sub>4</sub>		Gefunden 0/0	Berechnet für 2 RbCl . SnBr <sub>4</sub>
Cs	34.01	34.28	Rb	25.09	25.12
Sn	15.27	15.32	Sn	17.39	17.45
Br	41.17	41.25	Br	47.05	47.00
Cl	9.04	9.15	Cl	10.28	10.43

<sup>1</sup> Leteur, C. rend. 113 (1891), 540.

gewogen, das Bromion und das Chlorion als AgBr, beziehungsweise AgCl und das Alkaliion als Alkalisulfat bestimmt. Die untenstehenden Zahlen sind die Mittelwerte aus je drei Analysen.

Hieraus berechnet sich die Formel  $2 \text{ CsCl} \cdot \text{ SnBr}_4$  und  $2 \text{ RbCl} \cdot \text{ SnBr}_4$ . Der geringe Fehlbetrag von  $100\%$  dürfte auf einen kleinen Gehalt an Wasser zurückzuführen sein. Die Salze sind von gelblichweißer Farbe und krystallinischer Beschaffenheit. Sie sind in verdünnter Schwefelsäure löslich, unlöslich in Salzsäure.

Empfindlichkeit,  $t = 20^\circ$ .

Das Reagens wurde in der oben angegebenen Stärke verwendet.

$5 \text{ cm}^3 \text{ m}/300 \text{ CsCl}$  geben mit  $5 \text{ cm}^3$  Reagens nach 10 Minuten eine gerade noch sichtbare, gelblichweiße Trübung,  $5 \text{ cm}^3 \text{ m}/6 \text{ RbCl}$  geben mit  $5 \text{ cm}^3$  Reagens nach 10 Minuten eine gerade noch sichtbare Trübung, die sich nach und nach in gelblichweißen Krystallen absetzt. Wichtig ist, daß selbst eine konzentrierte Kaliumchloridlösung ( $t = 20^\circ$ ) keine Spur einer Trübung gibt.

Man sieht, daß die Empfindlichkeit dieser Caesiumreaktion größer ist, als jene mit  $\text{ H}_2\text{ SnCl}_6$ , dagegen jene des Rubidiums kleiner ist, wodurch sich die bessere Eignung der  $\text{ H}_2\text{ SnBr}_6$  für eine Trennung des Caesiums vom Rubidium ergibt.

	Molarität		Zeit in Minuten	E	
	vor Hinzufügen des Reagens	nach			
Cs	$\text{ m}/300$	$\text{ m}/600$	10	$1 \cdot 1 \times 10^{-3} \text{ g Cs}$	1 : 4518
Rb	$\text{ m}/6$	$\text{ m}/12$	10	$3 \cdot 6 \times 10^{-2} \text{ g Rb}$	1 : 140
K			nicht fällbar		

## 8. Wismutchlorid.

Godefroy<sup>1</sup> fand, daß beim Versetzen einer konzentrierten Caesiumchloridlösung mit einer salzsauren Wismutchloridlösung ein Niederschlag entsteht, dem er die Zusammensetzung  $6 \text{ CsCl} \cdot \text{ BiCl}_3$  zuschreibt. Remsen und Brigham<sup>2</sup> untersuchten den unter denselben Bedingungen entstandenen Stoff und fanden, daß er aus zwei verschiedenen Salzen, und zwar aus  $3 \text{ CsCl} \cdot 2 \text{ BiCl}_3$  und aus  $3 \text{ CsCl} \cdot \text{ BiCl}_3$  bestünde.

Die von uns durchgeführten Versuche ließen erkennen, daß die so entstehenden Komplexsalze zufolge der zur Zurückdrängung der Hydrolyse des Wismutchlorids unbedingt notwendig vorhandenen großen H-Ionkonzentration, eine zu große Löslichkeit zeigten. Wenn auch etwa Zusätze von Alkohol oder Aceton die Löslichkeit dieser Niederschläge verringern würden, so liegt dadurch wieder

<sup>1</sup> Godefroy, Ber. 8 (1875) 9.

<sup>2</sup> Remsen und Brigham, Ann. Ch. Journ. 14 (1892), 172.

die Möglichkeit des Ausfallens von  $\text{BiOCl}$  vor; es würde sich dann um verwickelte Gleichgewichte handeln, die sehr von der Konzentration der miteinander reagierenden Stoffe abhängig sind. Aus all diesen Gründen verfolgten wir diese Reaktion nicht weiter.

### 9. Natriumsilikomolybdat.

Dieses Reagens wurde zuerst von Parmentier<sup>1</sup> als das am meisten empfindliche Reagens auf Caesium angegeben. Caesiumsilikomolybdat ist in der Kälte in salpetersauerer Lösung vollkommen unlöslich, während das entsprechende Rubidiumsalsz etwas löslich sein soll, dagegen scheidet sich aus Kaliumsalzlösungen kein Niederschlag ab.

Das Reagens wurde nach den Angaben von Asch<sup>2</sup> mit teilweiser Abänderung wie folgt hergestellt: Eine siedend heiße Lösung von Natriumsilikat wird nach und nach mit einer Aufschlemmung von 20 g Molybdänsäure in Wasser versetzt, der ausfallende voluminöse Kieselsäureniederschlag mit Natronlauge gelöst, dann mit Salpetersäure bis zur starken Gelbfärbung versetzt, filtriert und auf dem Wasserbade auf ein Volumen von etwa 300  $\text{cm}^3$  eingeengt. Wir stellten fest, daß diese Lösung wesentlich empfindlicher ist, als eine solche von Natriumsilikomolybdat in salpetersäurehaltigem Wasser.

Löslichkeit,  $t = 20^\circ$ .

Caesiumsilikomolybdat  $L = 0.4$ , Rubidiumsilikomolybdat  $L = 4.1$ .

Dabei ist aber zu bemerken, daß diesen Zahlen nur bedingter Wert zukommt, da beide Salze stark hygroskopisch sind und besonders das Caesiumkomplexsalz schon beim Eindampfen partielle Zersetzung unter Blaufärbung erleidet. Es gelang uns nicht, diese Zersetzung wirksam zu verhindern.

Empfindlichkeit,  $t = 20^\circ$ .

5  $\text{cm}^3$   $m/600$  CsCl geben mit 2  $\text{cm}^3$  Reagens nach 10 Minuten, 5  $\text{cm}^3$   $m/12$  RbCl nach 10 Minuten einen feinen gelben Nieder-

	Molarität		Zeit in Minuten	E	
	vor Hinzufügen des Reagens	nach			
Cs	$m/600$	$m/840$	10	$7.9 \times 10^{-4} \text{ g Cs}$	1 : 6325
Rb	$m/12$	$m/17$	10	$2.5 \times 10^{-2} \text{ g Rb}$	1 : 199
K			nicht fällbar		

<sup>1</sup> Parmentier, C. rend. 94 (1882), 213.

<sup>2</sup> Asch, Z. f. anorg. Ch. 28 (1901), 273.

schlag. Nach länger dauerndem Stehen geben noch doppelt verdünnte Lösungen Niederschläge (Übersättigungserscheinungen!). Dagegen erhält man unter denselben Bedingungen aus Kaliumionlösungen auch nach längerer Zeit keinen Niederschlag. Insofern darf das Reagens als ein für die beiden seltenen Alkalimetalle charakteristisches und daher für den Nachweis geeignetes gekennzeichnet werden.

### 10. Phosphorwolframsäure.

Als Reagens wurde die reinste käufliche Phosphorwolframsäure Merck von der Zusammensetzung  $P_2O_5 \cdot 20 WO_3 \cdot 11 H_2O + 16 H_2O$  verwendet. Sie wurde in 10prozentiger Lösung angewendet. Da im Schrifttum über die Darstellung von Caesium- und Rubidiumphosphorwolframat keinerlei Angaben gefunden wurden, so gingen wir von verschiedenen konzentrierten ( $m/1$  bis  $m/3$ ) Caesium- oder Rubidiumchloridlösungen aus, die wir in der Kälte unter Rühren mit überschüssigem Reagens fällten. Die Niederschläge wurden bei  $110^\circ$  getrocknet, sie enthielten trotzdem wechselnde Mengen an Wasser und waren durch adsorbierte Wolframsäure verunreinigt.

Analyse: Trotzdem führten wir mehrere Analysen durch, um wenigstens über die Zusammensetzung dieser Niederschläge annähernd unterrichtet zu sein. Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte in der üblichen Weise, durch Erhitzen in einem Jenaerrohr und Auffangen des Wassers über Chlorcalcium. Der Rückstand wurde in Ammoniak gelöst und die Wolframsäure durch Eindampfen mit Schwefelsäure bis zur Trockene abgeschieden. Es zeigte sich, daß sie nicht frei war von Phosphorsäure. Die Fällung der Phosphorsäure erfolgte mit Magnesia-mischung, dann wurden die Ammonsalze abgeraucht, das Magnesiumion mit Barytwasser gefällt, der geringe Überschuß des Bariumions durch Schwefelsäure entfernt und im Filtrat das Alkali als Sulfat zur Wägung gebracht.

Der Gehalt der wasserfreien Verbindungen an Caesium betrug 10 bis  $12\%$ , an Rubidium  $6.5$  bis  $8\%$ .

Es ergibt sich jedenfalls, daß die Phosphorwolframate des Caesiums und Rubidiums wegen ihrer ungleichmäßigen Zusammensetzung als Wägungsformen nicht in Betracht kommen können, wohl aber kann man sie zur Abscheidung der beiden Elemente heranziehen. Wegen der außerordentlich feinkörnigen Struktur wendet man hier vorteilhaft zum Filtrieren Porzellansintermasse an.

Da keine sicher definierten Phasen vorlagen, so haben die unten wiedergegebenen Zahlen für die Löslichkeit nur bedingten Wert.

Caesiumphosphorwolframat  $L = 0.04$ , Rubidiumphosphorwolframat  $L = 0.075$ , Kaliumphosphorwolframat  $L = 0.135$ .

Empfindlichkeit,  $t = 20^\circ$ .

Als Reagens wurde eine 10prozentige Lösung von Phosphorwolframsäure verwendet.

5  $cm^3$   $m/19.000$  CsCl geben mit 2  $cm^3$  Reagens nach 10 Minuten, 5  $cm^3$   $m/1.800$  RbCl nach 10 Minuten eine gerade noch sichtbare weiße Trübung (Übersättigungserscheinungen!).

	Molarität		Zeit in Minuten	<i>E</i>	
	vor Hinzufügen des Reagens	nach			
Cs	$m/19.200$	$m/26.880$	10	$2.5 \times 10^{-5}$ g Cs	1 : 202.400
Rb	$m/1800$	$m/2520$	10	$1.7 \times 10^{-4}$ g Rb	1 : 29.490

### B. Folgerungen.

Faßt man die oben gemachten Erfahrungen zusammen, so kommt man zu folgenden Ergebnissen. Man kann die untersuchten schwerlöslichen Komplexverbindungen des Caesiums, Rubidiums und Kaliums bezüglich ihrer analytischen Verwendbarkeit in drei Gruppen einteilen. Zur ersten Gruppe gehören jene Niederschläge, die einheitlich und von den Fällungsbedingungen im weiten Maße unabhängig sind, es sind dies die Perchlorate, Pikrate und Bitartrate. Zur zweiten Gruppe zählen wir die weniger gut definierten Komplexe dieser Elemente mit der Silikomolybdän-, mit der Phosphorwolframsäure und die Kobaltinitrite, die zufolge ihrer Eigenschaften im ganz reinen Zustande nicht erhalten werden können, die dritte Gruppe endlich beinhaltet die schwerlöslichen Verbindungen mit Antimon(III)-chlorid, Zinn(IV)chlorid und Zinn(IV)bromid. Hier zeigte sich, daß zufolge des Bestehens verwickelter Gleichgewichtsverhältnisse bei der Fällung, die vor allem durch die große Neigung der komplexbildenden Ionen zur Hydrolyse bedingt sind, definierte Phasen nur bei ganz bestimmten H<sup>+</sup>-Ionenkonzentrationen erhalten werden können; aus diesem Grunde konnten auch vergleichende Löslichkeitsbestimmungen in Wasser nicht durchgeführt werden. Daraus ergibt sich, daß für quantitative Zwecke nur die Verbindungen der ersten Gruppe in Betracht gezogen werden können, deren Löslichkeit die folgende ist:

	Perchlorat	Pikrat	Bitartrat
Cs	15.74	3.08	71.130
Rb	10.04	3.80	8.520
K	16.82	5.06	5.415

Aus der Betrachtung der Tabelle ergibt sich, daß die Löslichkeiten von Caesium und Kaliumperchlorat und jene von Caesium- und Rubidiumpicrat für sich praktisch identisch sind, aber auch der Unterschied zwischen Caesium- und Rubidiumperchlorat viel zu gering ist, als daß man darauf eine Trennung aufbauen könnte. Wohl aber zeigt sich ein großer Sprung in der Löslichkeit der Bitartrate des Caesiums und Rubidiums, der, falls das Rubidiumbitartrat genügend unlöslich ist, zur Grundlage einer quantitativen Trennung herangezogen werden könnte.

Für die Verwertbarkeit obiger Reaktionen in der qualitativen Analyse kommt ihre Empfindlichkeit in Frage. Und dafür können wir prinzipiell alle von uns untersuchten komplexbildenden Reaktionen gebrauchen. Vor allem ist zu sagen, daß wir leider kein spezifisches Caesium- oder Rubidiumreagens haben, ja in den meisten Fällen bildet auch das Kalium ähnlich aussehende Niederschläge. Der sicherste Nachweis des Caesiums und Rubidiums bei Gegenwart von Kalium ist jener mit Silikomolybdänsäure, durch die Kaliumion nicht gefällt wird, desgleichen ist die von uns empfohlene Reaktion mit Zinnbromwasserstoffsäure brauchbar, mit der Kalium ebenfalls keinen Niederschlag gibt. Handelt es sich aber nur um den Nachweis der beiden seltenen Alkalimetalle allein, dann ist die Reaktion mit Phosphorwolframsäure am empfindlichsten und erst dann folgt jene mit Natriumkobaltnitrit.

---