

## Vierwertige Elemente.

576. Die Elemente, die zur Gruppe des Kohlenstoffs bei den Metallen gehören, zerfallen in zwei Abteilungen; die erste umfaßt Cerium und Thorium; die zweite Germanium, Zinn und Blei.

### Gruppe des Ceriums.

Die Metalle dieser Gruppe nähern sich gleichzeitig dem Zirkonium und den Metallen der seltenen Erden (vgl. 575), wobei das Cerium sich mehr an diese anschließt, das Thorium an das Titan und das Zirkonium. Es sind Schwermetalle, die zum Sauerstoff sehr beträchtliche Verwandtschaft besitzen. Wie das Zirkon besitzen ihre Oxyde keine anhydriische Funktion, die Hydroxyde sind rein basisch.

### Cerium Ce.

Atomgewicht 139,2.

577. Das an Cerium reichste Mineral ist der Cerit, ein Silikat der seltenen Erden, in dem Ceriumoxyd überwiegt; jedoch ist Cerit selten, und man gewinnt das Cerium vorwiegend aus dem Monazit oder vielmehr aus den Monazitsanden. Die Darstellungsweise wird bei dem Thorium beschrieben.

Ceriummetall wird durch Elektrolyse geschmolzenen Chlorids dargestellt. Es ist ein ziemlich weiches Metall vom spezifischen Gewicht 7. An trockner Luft ist es unveränderlich, oxydiert sich jedoch an feuchter, und muß deshalb unter Benzol aufbewahrt werden. Es zersetzt in der Kälte langsam das Wasser und wirkt auf Säuren heftig unter Wasserstoffentwicklung ein, entzündet sich an der Luft bei 180° und verbrennt mit außerordentlichem Glanz.

Die Erscheinung ist noch glänzender als die Verbrennung des Magnesium, entwickelt jedoch weniger Wärme. Ceriumoxyd läßt sich durch Magnesium reduzieren.

Das Cerium ist vierwertig, seine beständigsten Verbindungen jedoch, die Cerosalze, gehören dem Typus  $CeR_3$  an. Nur das Cerioxyd  $CeO_2$  ist beständiger als das Cerooxyd  $Ce_2O_3$ . Man erhält es durch Glühen des Oxalates oder der Cero- und Cerinitrate. Es ist ein gelbes, unschmelzbares Pulver, das  $HNO_3$  und  $HCl$  nicht angreifen. In diesen Säuren

löst es sich in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd auf, das es reduziert (vgl. 118), und es entstehen Cerosalze. Schwefelsäure greift unter Bildung von Cero- und Cerisulfaten an. Cerioxyd ist mit 1% bei der Zusammensetzung der Auerstrümpfe beteiligt.

Das Cerion  $Ce^{+++}$  besitzt ein ganz außergewöhnliches Bestreben, in das Cerion überzugehen. Die Potentialdifferenz  $Ce^{+++}$  und  $Ce^{++}$  ist höher als das Entladungspotential der Chlor- und Sauerstoffionen; Daher kann auch das Cerion nicht in Gegenwart von  $Cl^-$ -Ionen bestehen. es bildet sich ein Cerosalz, und Chlor entweicht. Das  $Ce^{+++}$ -Ion besitzt also äußerst stark oxydierende Eigenschaften.

Cerisulfat  $Ce(SO_4)_2$  durch Einwirkung von Schwefelsäure auf  $CeO_2$  dargestellt, kann nur nichtionisiert bestehen; mit Wasser entwickelt es Sauerstoff und geht in Cerosalz über. Manche basische Cerisalze, die sich vom Ion  $CeO^{++}$  oder analogen Ionen ( $CeOH^{+++}$ ) ableiten, sind in Gegenwart von Wasser beständig, in dem sie unlöslich sind. Das wichtigste Cerosalz ist das Sulfat  $Ce_2(SO_4)_3$ , das man durch Auflösen von Cerioxyd in Schwefelsäure darstellt. Man erhitzt bis  $460^\circ$  und erhält so ein weißes hygroskopisches Pulver, das nur bei sehr hoher Temperatur in  $CeO_2$  und  $SO_2$  zerfällt. Dieses wasserfreie Sulfat ist, wie alle gleichen Sulfate der seltenen Erden und wie das Thoriumsulfat, leicht in Eiswasser löslich (60:100). Läßt man die Temperatur der Lösung ansteigen, so entsteht ein hydratisches Sulfat  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$  oder  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ . Beide Salze sind wenig löslich, und zwar um so weniger, je höher die Temperatur ist. Alle Sulfate der seltenen Erden bilden in der Wärme Hydrate der Form  $M_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ , die weniger löslich sind als das wasserfreie Salz; ihre Lösung fällt daher aus, wenn man sie erwärmt. Ein Trennungsweg der seltenen Erden beruht auf dieser fraktionierten Fällung hydratischer Sulfate.

Das Cerosulfat bildet mit den Alkalisulfaten noch weniger wasserlösliche Salze als das Sulfathydrat  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ; noch schwerer löslich sind sie in Alkalisulfatlösungen. Unter Benutzung dieser Eigenschaften kann man Cerium von den anderen Metallen der seltenen Erden abscheiden.

Ceronitrat  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  entsteht durch Umsetzung zwischen Ceriumsulfat und Baryumnitrat oder durch Zersetzung des Oxalates durch Salpetersäure. Das Salz ist sehr löslich und wird bei der Darstellung der Auerstrümpfe verwendet.

Cerooxalat  $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$  fällt auf Zusatz von Oxalsäure oder eines Oxalates zur Lösung eines Cerosalzes aus.

### Thorium Th.

Atomgewicht 230,8.

578. Das Thorium begleitet fast immer die seltenen Erden, obgleich sein Oxyd der Gruppe nicht angehört. Man findet es als Thorit, ein Metasilikat des Thoriums, jedoch ist dieses daran reiche Mineral selten. Das wichtige Thoriummineral ist der Monazit. Die Bedürfnisse der

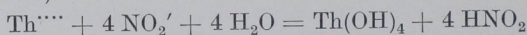


Gasglühlichtbeleuchtung haben der Industrie der Thorsalze eine ungeheure Ausbreitung verliehen, und man hat erkannt, daß der Monazit, der bis 1890 als eine mineralogische Seltenheit galt, in Sanden, den Monazitsanden, recht reichlich vorkommt, die sich in großen Mengen in Brasilien, auf den Karolinen usw. vorfinden. Die Sande enthalten nicht viel Thorium, da der Monazit hauptsächlich ein Ceriumphosphat ist; der Durchschnittsgehalt an Thorerde  $\text{ThO}_2$  beträgt 1–2%.

Die Einzelheiten der Verfahren zur industriellen Gewinnung werden geheim gehalten. Der allgemeine Gang der Abscheidung ist der folgende: Das Mineral wird gebrochen, mit konzentrierter Schwefelsäure ein Brei hergestellt, den man in Herdöfen allmählich auf  $300^\circ$  erhitzt, wodurch die seltenen Erden und die Thorerde in wasserfreie Sulfate übergehen, während die Schwefelsäure entweicht. Die trockne Masse wird zerkleinert und in Eiswasser eingetragen; die Sulfate lösen sich auf, Sand und andere Verunreinigungen werden abfiltriert. Mit Oxalsäure werden Thorium und die seltenen Erden ausgefällt. Die unlöslichen Oxalate werden abfiltriert und mit einer Lösung von Ammoniumoxalat behandelt, die mit dem Thoriumoxalat ein lösliches Doppelsalz bildet. Die Oxalate der seltenen Erden werden abfiltriert. Behandelt man die Lösung mit Salpetersäure, so fällt rohes Thoriumoxalat aus, das durch Glühen in Oxyd (Thorerde) übergeführt wird.

Die Herstellung der Auerstrümpfe verlangt reine Thorerde, die vollständig frei von seltenen Erden ist. Um die Thorerde zu reinigen, führt man sie in wasserfreies Sulfat über, indem man sie bis zur Trockenheit mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, dann löst man in Eiswasser auf und erwärmt auf  $60^\circ$ ; es fällt ein wasserhaltiges Sulfat aus  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , das sich dann in noch weniger lösliches  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  umwandelt. Man reinigt das Sulfat, indem man es wieder in das wasserfreie Salz überführt und die eben beschriebene Operation wiederholt. Ist das Salz rein, so fällt man mit Ammoniak und gewinnt so Hydroxyd  $\text{Th}(\text{OH})_4$ , das man in Salpetersäure auflöst.

Reines metallisches Thor ist noch nicht dargestellt. Die Reduktion der Thorerde im elektrischen Ofen gibt ein kohlenstoffhaltiges Metall vom spezifischen Gewicht 11. Thorium gibt nur ein vierwertiges Ion  $\text{Th}^{+++}$ . Das Hydroxyd  $\text{Th}(\text{OH})_4$  ist eine schwache Base, daher sind die Thoriumsalze in Gegenwart des Anions einer schwachen Säure vollständig hydrolysiert und scheiden ein Hydroxyd ab. Man kann Thoriumhydroxyd durch Zusatz von Natriumnitrit zu einer Thoriumsulfatlösung fällen. (Verfahren zur Trennung des Thoriums von den seltenen Erden).



Thoriumoxyd  $\text{ThO}_2$  oder Thorerde ist weiß, unschmelzbar und wird durch Glühen von Nitrat gewonnen; es bildet den wesentlichsten Bestandteil der Auerstrümpfe. Unter den Thoriumsalzen sei das Sulfat erwähnt  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$  (Darstellung vgl. oben). In Eiswasser ist es löslich, in der Wärme geht es in wenig lösliche Sulfate über, von denen eines der bestuntersuchten  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  ist. Es gibt kein schwer lösliches

Doppelsulfat mit den Alkalisulfaten, was die Trennung des Ceriums und Thoriums gestattet (vgl. 577).

Das Thoriumnitrat  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ist das wichtigste Thoriumsalz und bildet große, sehr lösliche Kristalle.

Die Thorverbindungen sind radioaktiv, aber unvergleichlich viel schwächer als die Radiumsalze.

579. Auerstrumpf. Die Strümpfe der Gasglühlampen bestehen aus einem gestrickten Baumwollgewebe, das man mit einer Lösung von Thoriumnitrat, der 1% Ceriumnitrat zugefügt ist, tränkt. Nach dem Trocknen wird der Strumpf in Kollodium getaucht, um ihn handlicher zu machen. Wird der Strumpf in die Flamme eines Bunsenbrenners gebracht, so verbrennen Baumwolle und Kollodium, die Nitrate werden unter Bildung eines netzartigen Skelettes zersetzt, das aus einer festen Lösung von Ceriumoxyd in Thoriumoxyd besteht, die ein außerordentliches Strahlungsvermögen für die sichtbaren Strahlen des Spektrums besitzt. Thorium- und Ceriumoxyd für sich entsenden viel weniger Licht als die feste Lösung; die Verbindung, die das meiste Licht ausstrahlt, enthält 0,9% Cerioxyd.

Damit der Körper viel Licht ausstrahlt, muß er hohe Temperaturen erreichen, und sein Ausstrahlungsvermögen muß groß sein für die Strahlen, deren Wellenlänge dem sichtbaren Teil des Spektrums und vor allem den gelben Strahlen  $\lambda = 0,59 \mu$  entspricht.

Die Verteilung des gesamten Strahlungsvermögens unter die verschiedenen Wellenlängen ist sehr ungleich, die Verteilungskurve hat ungefähr die in Figur 76 gegebene Form. Die Fläche der Kurve mißt das

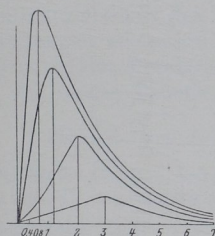


Fig. 76.

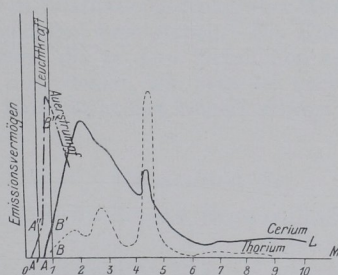


Fig. 77.

gesamte Strahlungsvermögen. In dem Maß, wie die Temperatur zunimmt, erhebt sich das Maximum sehr stark, und nähert sich zu gleicher Zeit dem Ausgangspunkt der Kurve d. h. das Strahlungsvermögen nimmt relativ mehr für die Strahlen kurzer Länge zu, während es sich weniger für die Strahlen großer Wellenlänge ändert. Daraus folgt, daß die strahlende Energie an Licht-, vor allen Dingen an blauen Strahlen, um so reicher wird, je höher die Temperatur der Wärmequelle. Bei niedriger Temperatur hingegen besteht die ausgestrahlte Energie hauptsächlich aus dunkeln Strahlen großer Wellenlänge.



Die beiden Kurven der Figur 77 stellen das Strahlungsvermögen der Oxyde des Thoriums und des Ceriums dar. Das erste besitzt ein schwaches Strahlungsvermögen, es strahlt also nur einen kleinen Teil der Wärme, die es empfängt, aus. Vor allem ist sein Strahlungsvermögen für die sichtbaren Strahlen wenig ausgesprochen. Daher wird es auch wegen der geringen Energiemenge, die es durch Austrahlung einbüßt, wenig Licht ausstrahlen, obwohl es eine hohe Temperatur erreichen kann. Das Ceriumoxyd hingegen besitzt ein beträchtliches Strahlungsvermögen. Jedoch bei nicht sehr hoher Temperatur besteht die größte Strahlung für Wellenlängen, die zu groß sind, um sichtbar zu sein. Die hohe Bedeutung des Abschnittes BB'ML, d. h. des Strahlungsvermögens für die ultraroten Strahlen, bewirkt, daß das Ceriumoxyd den größten Teil der Wärme, die es empfängt, wieder ausstrahlt, und daß seine Temperatur daher nicht hoch genug steigen wird, um es stark strahlend zu machen. Fügt man jedoch eine kleine Menge Ceriumoxyd dem Thoriumoxyd hinzu, dann besitzt die feste Lösung ein Gesamtstrahlungsvermögen, das im wesentlichen das des Thoriumoxyds ist, und kann eine sehr hohe Temperatur erreichen, bei der die Verteilungskurve der von dem Ceriumoxyd ausgesendeten Strahlen ihr Maximum zwischen den Ordinaten A und B hat; die Bestrahlungsfläche von ABB' ist dann A'BA''B'' geworden.