

## 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 Ceroion 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