

Bemerkungen über den Nachweis von Rubidium und Caesium mit gesättigter Kaliumplatinchloridlösung sowie über eine spezifische Caesiumreaktion.

Von **H. Gravestein** (Rijswijk Z.-H.).

Aus dem mikrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Delft.

(Eingelangt am 15. April 1930.)

In seiner „Anleitung zur Mikrochemischen Analyse“, 2., vermehrte und verbesserte Auflage 1899, schreibt BEHRENS auf Seite 38 unter c:

„Eine Lösung von Platinichlorid in 200 Teilen Wasser kann zu demselben Zweck (das ist als Reagens auf Caesium) dienen wie Ammoniumsilicomolybdat, wenn Verdunstung und damit das Auskristallisieren der Chlorplatinatate von Kalium und Ammonium verhindert wird. Caesiumchloroplatinat wird in Gestalt lichtgelber, scharf ausgebildeter Oktaeder ($3-5 \mu$) gefällt, die geraume Zeit vor den größeren Oktaedern des Rubidiumchloroplatinats erscheinen. Statt der verdünnten Lösung von Platinichlorid kann eine gesättigte Lösung von Kaliumchloroplatinat dienen.“

Weiterhin heißt es auf der gleichen Seite:

„Man könnte meinen, daß Stannichlorid und Ammoniumsilicomolybdat die besten Reagentien seien, um Caesium und Rubidium neben Kalium aufzufinden. In Wirklichkeit ist eine gesättigte Lösung von Kaliumchloroplatinat den genannten Reagentien überlegen. Durch dieselbe wird Thallium zuerst gefällt; der Niederschlag besteht aus sehr kleinen, gut ausgebildeten Oktaedern ($1-2,5 \mu$). Hiernach folgt das Chloroplatinat von Caesium mit Oktaedern, die beinahe dreimal so groß sind ($2-6 \mu$), und erheblich später erscheinen viel größere Oktaeder von Rubi-

diumchloroplatinat ($8-20 \mu$), welche über eine dreimal so große Entfernung zerstreut sind. Zur Ausführung des Versuches werden am besten zwei oder drei kleine Tropfen der Probe auf demselben Fleck verdampft und auf den Rückstand ein größerer Tropfen des Reagens gebracht, welcher sich über denselben hinaus ausbreitet. Bedeckung mit einem Glasplättchen oder einem kleinen Uhrglase ist empfehlenswert, kann aber auch unterbleiben. Im letzteren Fall erfolgt nach einiger Zeit Kristallisation von Kaliumchloroplatinat, diese zeigt sich indessen am Rande des Tropfens und liefert Oktaeder von $30-70 \mu$.“

Auf Seite 157, vorletzter Absatz, Zeile 4, sagt BEHRENS noch über den Nachweis von Thallium, Caesium und Rubidium nebeneinander, nachdem er erst die größte Menge von Kalium mit Alkohol entfernt hat:

„Zuerst fallen die Chloroplatinate von Thallium und Caesium als sehr kleine gelbe, kristallinische Körner (Th_2PtCl_6 , beinahe unlöslich, mißt $1-2 \mu$; Cs_2PtCl_6 $3-5 \mu$). Nach etwa zwei Minuten erscheinen gut entwickelte Oktaeder ($10-15 \mu$) von Rubidiumchloroplatinat, welche über einen weit größeren Raum verstreut sind.“

Aus den zitierten Stellen geht hervor, daß BEHRENS die verschiedene Löslichkeit der Chloroplatinate von Kalium, Rubidium und Caesium benutzen will, um Rubidium und Caesium nebeneinander und eventuell neben Kalium nachzuweisen. Thallium lasse ich außer Betracht, weil es als unlösliches Thallochlorid bequem entfernt werden kann. Auch Ammonium schalte ich aus, weil Ammonsalze bekanntlich leicht zu verflüchtigen sind.

Nach den Angaben von BEHRENS hat es den Anschein, als bereite der Nachweis von Caesium und Rubidium keinerlei Schwierigkeit; man ist geneigt, aus seinen Angaben zu schließen, daß das Caesiumchloroplatinat nur in Oktaedern von $2-6 \mu$ ($3-5 \mu$), das entsprechende Rubidiumsals nur in Oktaedern von $8-20 \mu$ (10 bis 15μ) und das Kaliumsals nur in Oktaedern von $30-70 \mu$ ausfällt, so daß eine einfache Ausmessung einer Reihe von Kristallen genügt, um eine richtige Folgerung bezüglich der Anwesenheit der genannten Elemente zu ziehen, da doch aus diesen Angaben deutlich ersichtlich ist, daß die Grenzen der Kristallgrößen der

Platinchloride dieser Elemente einander nicht überdecken, im Gegenteil eine gut meßbare Lücke zwischen diesen liegt.

Betrachten wir darum zuerst die Reaktion mit einer 5%igen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure auf Kalium. Wenn wir in einen großen Tropfen 5%iger Platinchlorwasserstoffsäurelösung ein Körnchen Kaliumchlorid eintragen, so entsteht sofort rings um den langsam in Lösung gehenden Kristall ein dichter gelber Niederschlag von Kristallskeletten; einige sind groß und stark verzweigt, viele nicht anders als sechsstrahlige Sternchen, deren Äste senkrecht aufeinander stehen, die charakteristische Auswachsung nach den Achsen des Oktaeders.

Diese Skelette sind also dort entstanden, wo die Flüssigkeit an Kaliumchlorid nahezu gesättigt und folglich die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids am geringsten war. Hinreichende Mengen von Platinchlorid und Kaliumchlorid waren anwesend, um das schnelle Wachstum der Kristalle nach den bevorzugten Richtungen zu ermöglichen.

In einiger Entfernung des Kaliumchloridkristalles sieht man eine Zone, wo die Konzentration vom Kalium- und vom Platinchlorid günstiger ist für ein ruhiges, regelmäßiges Wachsen der einzelnen Oktaeder, welche schließlich eine maximale Größe von ungefähr 70μ erreichen können. Viele Oktaeder erreichen diese Größe jedoch nicht und bleiben sogar unter der Größe von 30μ , welche BEHRENS als untere Grenze angibt.

Wenn wir nun die Reaktion ein wenig abändern, und zwar so, daß wir eine Lösung von Kaliumchlorid auf einem Objektglas zur Trockene dampfen und auf den so erhaltenen Rückstand einen nicht zu großen Tropfen Platinchloridlösung aufbringen, so erhalten wir hauptsächlich einen feinen Niederschlag von kleinen, kaum zu erkennenden Oktaedern.

Die Ausfällung hat jetzt sehr schnell stattgefunden, und da das Kaliumchlorid über den ganzen Tropfen des Reagens verteilt war, trat sofort überall Kristallisation ein. Das anwesende Kaliumchlorid war augenblicklich verbraucht, so daß sich weder gut entwickelte Skelette bilden konnten, noch große Oktaeder; alle Kristalle bleiben weit unter der unteren Grenze von 30μ .

So sehen wir auch, wenn wir in eine gesättigte Kaliumplatinchloridlösung ein Körnchen Caesium- oder Rubidiumchlorid ein-

tragen, anfänglich eine große Menge sechsstrahliger Sternchen vom Caesium-, bzw. Rubidiumchloroplatinat entstehen, und in einiger Entfernung vom eingebrachten Chloridkorn die gut gebildeten Oktaeder. Die sternförmigen Skelette sowie die einzelnen Oktaeder sind jetzt aber viel kleiner, als wir bei der Kaliumreaktion beobachteten. Die Oktaeder vom Rubidiumsalz sind maximal $\pm 20 \mu$, vom Caesiumsalz $\pm 6 \mu$. Man findet jedoch bei der Reaktion mit Rubidiumchlorid stets Kriställchen, die kleiner sind als 6μ , und diese treten noch stärker auf, wenn man einen Tropfen Kaliumplatinchloridlösung auf einem Eindampfrückstand einwirken läßt.

Kontrollieren wir jetzt, wie die Kaliumplatinchloridlösung sich verhält, wenn wir ein Körnchen Kaliumchlorid oder ein Tröpfchen gesättigter Kaliumchloridlösung hinzufügen. Es entsteht dann sofort ein Niederschlag von scharfgebildeten Oktaedern, kleineren und auch größeren, deren Verhältnis zueinander abhängig ist von der Menge Chlorkalium gegenüber der benutzten Menge des Reagens. Skelettbildung nimmt man jetzt nicht wahr.

Ändern wir die Reaktion in dieser Weise ab, daß wir statt der gesättigten Kaliumchloridlösung ein Tröpfchen einer solchen Lösung, die man vorher mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt hat, in die Kaliumplatinchloridlösung einbringen, so bleibt die Reaktion gänzlich aus oder es entstehen höchstens nur einige kleine Oktaeder. Wenn wir in gleicher Weise mit einer, mit der dreifachen Menge Wasser verdünnten, gesättigten Rubidium- oder Caesiumchloridlösung verfahren, so entsteht beim Caesiumchlorid sofort ein starker Niederschlag von feinen Skeletten und kleinen Oktaedern, und beim Rubidiumchlorid ein Niederschlag von kleinen Oktaedern.

Haben wir es demnach mit der wässerigen Lösung der Chloride von Kalium + Rubidium oder Caesium zu tun, so läßt sich bei Kenntnis ihrer Konzentration durch Messung der Maximalgröße der entstehenden Kristalle mit Sicherheit entscheiden, ob Kalium, Rubidium oder Caesium vorlag.

Sobald jedoch Gemische dieser Salze untersucht werden, dann soll die Anwesenheit der genannten Metalle nebeneinander erkannt werden. Wir können zumeist wohl die Anwesenheit von Rubidium oder Caesium sofort feststellen, wenn wir, wie oben angegeben,

mit Lösungen von ungefähr bekannter Konzentration arbeiten, insbesondere, wenn wir noch Vergleichsproben mit Lösungen von reinem Kalium-, Rubidium- und Caesiumchlorid anstellen. Die Lösungen stellt man sich mit genügender Genauigkeit auf dem Objektglas dar, durch Einengen zur Sättigung und nachfolgendes Verdünnen mit drei Tropfen Wasser.

Wir können jedoch nicht feststellen, ob Rubidium und Caesium zugleich, oder ob nur eines dieser Metalle anwesend ist, da es zwischen den Kristallgrößen des Caesium- und Rubidiumplatinchlorids keine Lücke gibt.

Wenn man beim Ausführen dieser Reaktion genötigt ist, mit konzentrierteren Lösungen zu arbeiten, um auch geringere Mengen Rubidium oder Caesium nachzuweisen, und wenn in solchen Fällen nur ein geringfügiger Niederschlag kleiner Oktaederchen entsteht, so darf man noch nicht die Folgerung ziehen, daß diese Kristalle von Rubidium oder Caesium herrühren.

In einem solchen Zweifelsfall können wir nun doch mit Bestimmtheit entscheiden, ob der Niederschlag Kaliumplatinchlorid war oder aber von Rubidium- oder Caesiumplatinchlorid herrührt, wenn man von der Tatsache ausgeht, daß die kleine Quantität Kaliumchlorid, welche mit einem Tropfen gesättigter Kaliumplatinchloridlösung gefällt werden kann, so gering ist, daß sie das Gleichgewicht in einem gleich großen Tropfen Kaliumplatinchloridlösung nicht merklich verschiebt und keine Kristallisation entstehen läßt.

Schleppen wir in einem solchen Fall den Tropfen vom Niederschlag ab, waschen flüchtig mit einem Tropfen Wasser aus, trocknen und erhitzen stark zur Zerlegung des Platinchlorids, wobei es vorteilhaft ist, den am Glase fest haftenden Niederschlag einen Augenblick mit der reduzierenden Zone der Mikroflamme in Berührung zu bringen, dann können wir nach Abkühlung das Alkalichlorid mit einem Tropfen Wasser ausziehen. Diesen Tropfen bringen wir nach der anderen Ecke, trocknen ein und setzen auf den Trockenrest, den wir durch Anhauchen befeuchtet haben, einen Tropfen Kaliumplatinchloridlösung.

War das ausgezogene Alkalichlorid Rubidium- oder Caesiumchlorid, so entsteht sofort der bekannte Niederschlag. War es Kaliumchlorid, so entsteht nichts.

Die Reaktion mit einer gesättigten Lösung von Kaliumplatinchlorid ist also ausgezeichnet brauchbar, um mit Sicherheit Rubidium oder Caesium nachzuweisen. Wir können jedoch mit dieser Reaktion nicht entscheiden, ob beide Elemente oder nur eines von ihnen anwesend ist.

Einen Schritt näher bringt uns dann nach dieser Orientierung folgende Reaktion: Wenn wir eine Lösung von Silberjodid in Natriumjodid herstellen, so haben wir hierin ein Reagens, das, in richtiger Weise angewendet, für Caesium spezifisch ist.

Die Silberjodidlösung kann auf dem Objektglas hergestellt werden: wenig Silbernitrat wird in einem Tropfen Wasser gelöst und so viel festes Natriumjodid oder gesättigte Natriumjodidlösung zugesetzt, bis der anfänglich entstandene Niederschlag von Silberjodid sich gelöst hat und ein Probetröpfchen beim Verdünnen mit einem Tropfen 96%igen Alkohols nur eine geringfügige Trübung liefert.

Will man das Reagens vorrätig halten, so bewährt sich untenstehende Zusammensetzung recht gut. Man löst 5 g Silbernitrat in 20 cc Wasser und setzt 20 bis 21 g Natriumjodid zu.

Von diesem Reagens nehmen wir einen kleinen Tropfen und tragen darin wenig Caesiumchlorid ein. Fügen wir jetzt einen Tropfen Alkohol (96%ig) hinzu, so entsteht ein weißer, ganz schwach gelb gefärbter Niederschlag von dünnen Nadeln, welche, wenn viel Caesiumchlorid vorhanden war, oft X-Formen bilden wie aus Wasser gefälltes Bleichlorid.

Rubidium, Kalium und Lithium reagieren mit Silbernatriumjodid nicht. Beim Verdünnen der Reagenslösung entsteht zuweilen eine Trübung, die von einem ganz feinkörnigen Niederschlag herrührt, in welchem manchmal gut ausgebildete, sechsseitige Täfelchen wahrzunehmen sind. Dieser Niederschlag ist nichts anderes als Silberjodid.

Bei der Ausführung der Reaktion ist darauf zu achten, daß die charakteristischen Nadeln erst durch Verdünnen mit Alkohol entstehen. Bei Anwesenheit von verhältnismäßig viel Rubidium- oder Caesiumchlorid bilden sich bei Vereinigung aus dem Tropfen der Reagenslösung sofort ziemlich grobe Nadeln von einem Rubidium-, bzw. Caesiumsilberjodid, welche nach der Verdünnung mit Alkohol bestehen bleiben, weil sich um diese Kristalle ein

schützendes Häutchen von Silberjodid absetzt. Zwar wird man, wenn man die Reaktion einigemal gesehen hat, diese Nadeln niemals mit den durch Verdünnung mit Alkohol entstandenen verwechseln. Man soll sich aber sicherheitshalber angewöhnen, vor der Fällung mit Alkohol den Tropfen zu mikroskopieren. Wenn es sich hierbei herausstellt, daß bereits Nadeln anwesend sind, so fügt man ein kleines Tröpfchen Wasser hinzu, wodurch sie sofort zersetzt werden, unter Bildung eines starken Niederschlages von Silberjodid. Dieses sich ausscheidende Silberjodid bringt man wieder in Lösung durch vorsichtiges Konzentrieren des Tropfens. Nach Abkühlung fällt man mit Alkohol.

Mit dieser Reaktion kann mit Bestimmtheit noch 0,16 Milligramm Caesium nachgewiesen werden. Zur Feststellung der Fällungsgrenze ging ich von Caesiumchloridlösungen bekannter Stärke aus, und zwar wurde mit dem Platindraht sehr wenig des Reagens auf den geringen Eindampfdruckstand gebracht, nicht mehr, als nötig war, um diesen zu befeuchten, wonach ebenfalls mit dem Platindraht ein kleiner Tropfen Alkohol hinzugefügt wurde.

Hierbei zeigte sich deutlich die Flüchtigkeit des Caesiumchlorids mit Wasserdampf.

Wenn ich von einer Lösung ausging, welche 0,16 Milligramm Caesium pro 1 cc als Chlorid enthielt und davon 1 Kubikmillimeter (0,16 γ Cs) verarbeitete, so erhielt ich noch eine deutliche Caesiumreaktion.

Ging ich jedoch von einer Lösung aus, welche 8 mg Caesium pro 1 cc als Chlorid enthielt und verarbeitete hiervon $\frac{1}{20}$ cc (0,4 γ Cs), so erhielt ich keine Reaktion. Ebenso entstand auch beim Verarbeiten von 0,1 cc und 0,2 cc dieser Lösung übereinstimmend mit 0,8, bzw. 1,6 γ Cs keine Reaktion. Erst mit 0,3 cc dieser Lösung (2,4 γ Cs) bekam ich eine gut erkennbare Reaktion, ungefähr von gleicher Stärke wie mit einer Lösung, welche in 0,01 cc der Caesiumchloridlösung 0,16 γ Cs enthielt.

Bei der Prüfung, wieweit die Anwesenheit von Rubidium die Reaktion störte, ergab es sich, daß 10% Caesiumchlorid neben Rubidiumchlorid sofort nachgewiesen werden konnte, wenn ungefähr 1 Milligramm der Salzmenge verarbeitet wurde.

Durch eine einfache Extraktion mit 96%igem Alkohol kann man das Verhältnis Rubidium—Caesiumchlorid für letzteres

günstiger machen. Ein Kubikzentimeter 96%iger Alkohol löst rund 9 Milligramm Rubidiumchlorid gegen 20 Milligramm Caesiumchlorid. Diesen Zahlen Rechnung tragend, bekam ich beim Verarbeiten von 10 Milligramm Substanz, welche 1% Caesiumchlorid neben Rubidiumchlorid enthielt, eine sehr kräftige Caesiumreaktion.

Da es sich herausstellte, daß alle mir zur Verfügung stehenden Rubidiumsalze, nach dieser Methode untersucht, Caesium enthielten, konnte ich noch nicht feststellen, wieweit der Nachweis vom Caesium neben Rubidium durchgeführt werden kann.

Der Nachweis von Caesium neben Kalium bietet ebensowenig Schwierigkeit, wenn man die Alkoholextraktion benutzt, da 1 cc 96%iger Alkohol nur rund 1 Milligramm Kaliumchlorid löst.

Die Alkoholextraktion führte ich auf einem Uhrglase aus, nachdem die Chloridlösung eingetrocknet war. Ohne vom Eindampfrückstand etwas mitzureißen, kann man den Alkohol auf ein anderes Uhrglas bringen und dort weiterverarbeiten.

Es ist klar, daß man je nach der Größe der zu verarbeitenden Salzmenge das erste Extrakt nach Verdampfung des Alkohols mit der kleinstmöglichen Menge Alkohol ausziehen soll, wenn es darauf ankommt, die größte Genauigkeit zu erzielen.

Bei einer vorläufigen Analyse des Caesiumniederschlages stellte es sich heraus, daß die Verbindung $\text{Cs J} \cdot 2 \text{ Ag J}$ vorlag.