

sitzenden CO-Gruppe des Benzaldehyds beeinflußt. Die Stärke der Beeinflussung hängt von der Entfernung des Substituenten von der CO-Gruppe ab, daher ist orthoständiges Chlor stärker als metaständiges und dieses wieder stärker als paraständiges wirksam (o-Chlorbenzaldehyd 1,07 V, m-Chlorbenzaldehyd 1,12 V, p-Chlorbenzaldehyd 1,18 V, Benzaldehyd 1,27 V).

Diese wenigen Beispiele, die man in gleicher Weise für andere Gruppierungen, z. B. für die Nitrogruppe, anführen kann, zeigen, wie stark die polarographische Methode auf Konstitutionsunterschiede anspricht¹²⁾.

Bei vergleichenden Untersuchungen wäre die Kenntnis der Reduktionsprodukte von großer Wichtigkeit. Diese sind aber wegen der geringen tatsächlich reduzierten Substanzmenge nicht faßbar. Den einzigen Anhaltspunkt bildet die Stufenhöhe. Aus ihr kann man die Zahl der pro Molekül verbrauchten Wasserstoffatome annähernd ersehen.

Die Entwicklung der polarographischen Methode auf dem Gebiet der Konstitutionsermittlung ist noch keineswegs abgeschlossen. Trotzdem können wir schon heute sagen, daß neben den vielen anderen Anwendungsmöglichkeiten auch auf diesem Gebiet die Polarographie große Bedeutung erlangen kann. Es dürfte nur wenige andere physikalisch-chemische Methoden geben, durch die man die konstitutive Beeinflussung einer organischen Gruppe durch Substituenten so unmittelbar erfassen kann.

Schrifttum.

(1) J. Heyrovsky in W. Böttgers Physikal. Methoden d. analyt. Chemie, 2. Teil, S. 261—322, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1936. — (2) H. Antweiler, Z. analyt. Chem. 102, 385—393 [1935]. — (3) J. Heyrovsky, Mikrochemie 12, 25—64 [1933]. — (4) W. Kemula, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 37, 779—795 [1931]. — (5) S. Prát in E. Abderhaldens

¹²⁾ Hierzu sei noch erwähnt, daß auch Malein- und Fumarsäure unter bestimmten Bedingungen eine verschiedene Depolarisationsspannung haben. Siehe Tabelle S. 295 in dem unter (1) genannten Werk.

Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. 3, Teil A 2, S. 1413—1442. 1930. — (6) G. Kucera, Ann. Physik 11, 529, 698 [1903]. — (7) J. Heyrovsky, Philos. Mag. J. Sci. 45, 303 [1923]. — (8) J. Heyrovsky u. M. Shikata, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 44, 496 [1925]. — (9) V. Majer, Mikrochemie 18, 74 [1935]. — (10) K. Suchy, Collection¹³⁾ 3, 354 [1931]. — (11) J. Herman, ebenda 6, 37 [1934]. — (12) J. Pražler, ebenda 3, 406 [1931]. — (13) J. Heyrovsky u. S. Berezicky, ebenda 1, 19 [1929]. — (14) G. Kimura, ebenda 4, 492 [1932]. — (15) M. Tokuoka, ebenda 4, 444 [1932]. — (16) J. Heyrovsky u. V. Nejedly, ebenda 3, 126 [1931]. — (17) A. Rylíček, ebenda 7, 288 [1935]. — (18) L. Schwaer u. K. Suchy, ebenda 7, 25 [1935]. — (19) V. Vitek, Chim. et Ind. 29, 215 [1933]. — (20) D. Ilkovic u. G. Semerano, Collection 4, 176 [1932]. — (21) M. Shikata u. I. Tachi, Tab. S. 296 in dem unter (1) genannten Werk, ferner M. Shikata u. N. Hozaki, Mem. Coll. Agric. Kyoto Imp. Univ. Nr. 17 [1931], ferner M. Shikata, Trans. Faraday Soc. 21, 42, 53 [1925]. — (22) A. Winkel u. G. Proske, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 693—706, 1917—1929 [1936]. — (23) J. Smolér, Collection 2, 699 [1930]. — (24) M. Shikata, Mem. Coll. Agric. Kyoto Imp. Univ. Nr. 8 [1930]. — (25) G. Semerano, Gazz. chim. ital. 62, 959 [1932]. — (26) L. Schwaer, Collection 7, 326 [1935]. — (27) F. G. Jahoda, ebenda 7, 415 [1935]. — (28) J. Heyrovsky u. J. Smolér, ebenda 4, 521 [1932]. — (29) R. Brdicka, Mikrochemie 15, 167 [1934]. — (30) M. Shikata u. I. Tachi, Mem. Coll. Agric. Kyoto Imp. Univ. Nr. 17, Teil 10 [1931]. — (31) M. Shikata, ebenda Nr. 4 [1927]. — (32) J. Pech, Collection 6, 126 [1934]. — (33) K. Sandera u. B. Zimmermann, Z. Zuckerind. czechoslov. Republ. 53, 373 [1929]. — (34) B. Gosman u. J. Heyrovsky, J. Amer. Electrochem. Soc. 59, 249 [1931]. — (35) G. Proske, Z. Unters. Lebensmittel 71, 385 [1936]. — (36) S. Prát, Biochem. Z. 175, 268 [1926]. — (37) M. Shikata, Mem. Coll. Agric. Kyoto Imp. Univ. Nr. 4 [1927]. — (38) V. Majer, Z. analyt. Chem. 92, 321, 401 [1933]. — (39) J. Heyrovsky, Actualités scientifiques et industrielles. Nr. 90 [1934]. — (40) A. Frumkin u. B. Bruns, Acta physicochem. U. R. S. S. 1, 232 [1934]. — (41) K. Abresch, diese Ztschr. 48, 683 [1935]. — (42) W. Seidel, ebenda 48, 463 [1935]. — (43) B. Rayman, Collection 3, 300 [1931]. — (44) G. Semerano u. A. Chisini, Gazz. chim. ital. 63, 802 [1933]. [A. 151.]

¹³⁾ Collection ist die Abkürzung für „Collection of Czechoslovak chemical communications“.

Die elektrolytische Abscheidung des zweiwertigen Ytterbiums*)

Von Dr.-Ing. ALFRED BRUKL

Institut für physikalische Chemie
der Universität Freiburg i. Br.

Eingeg. 20. November 1936

Inhalt: Die elektrolytische Reduktion. — Die quantitative Bestimmung des Ytterbiums. — Die Gewinnung der Nachbarelemente Thulium und Cassiopeium. — Zusammenfassung

Vor kurzer Zeit berichtete ich über die elektrolytische Abscheidung des zweiwertigen Europiums und beschrieb die Bedingungen, unter welchen aus Gemischen der seltenen Erden mit befriedigender Ausbeute eine beträchtliche Anreicherung von Europium erzielt werden kann¹⁾. Durch Wiederholung der Elektrolyse wurden reinste Europium-präparate in unerwartet kurzer Zeit gewonnen. Neben dem Europium sind aus den Untersuchungen von Matignon²⁾, Urbain³⁾, Jantsch⁴⁾ und W. Klemm⁵⁾ noch zweiwertige Verbindungen von Samarium und Ytterbium bekannt.

*) Diese Untersuchung wurde am 15. Juni 1936 als Lösung der von der Auer-Forschungsstiftung für das Jahr 1936 ausgeschriebenen Preisaufgabe Nr. 2 eingesandt und am 10. Oktober 1936 mit dem Auer-Preis ausgezeichnet.

¹⁾ A. Brukl, diese Ztschr. 49, 159 [1936].

²⁾ C. Matignon u. E. Casez, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 142, 83 [1906].

³⁾ G. Urbain u. F. Bourion, ebenda 158, 1156 [1911].

⁴⁾ G. Jantsch, H. Ruping u. W. Kunze, Z. anorg. allg. Chem. 161, 215 [1927]; G. Jantsch, Alber u. Grubitsch, Mh. Chem. 53/54, 307 [1929].

⁵⁾ W. Klemm u. W. Schüth, Z. anorg. allg. Chem. 184, 353 [1929].

geworden. Samarium, das stets vom Europium begleitet wird, kann, wie ich zeigen konnte, unter günstigen Bedingungen in wäßriger Lösung bei Gegenwart von isomorphen zweiwertigen Sulfaten, z. B. von Europium oder Strontium, an der Quecksilberkathode reduziert werden und zur Abscheidung gelangen. Wegen der geringen Stabilität der zweiwertigen Samariumverbindungen eignete sich diese Reduktionsmethode bisher nicht zur Abtrennung dieses Elementes von den begleitenden seltenen Erden. Das Ytterbium, das in bezug auf die Beständigkeit der zweiwertigen Oxydationsstufe zwischen Europium und Samarium steht, wurde von Yntema⁶⁾ auf die elektrolytische Reduktion in wäßriger Lösung geprüft, wobei die grüne Farbe des Ytterbium-II-Ions aufgefunden wurde. Obwohl eine Abscheidung beobachtet und eine kleine Menge von YbSO_4 gewonnen wurde, sind die Bedingungen der elektrolytischen Reduktion nicht festgelegt worden. W. Prandtl⁷⁾ hatte einige Jahre später die elektrolytische Reduktion des

⁶⁾ L. F. Yntema, J. Amer. chem. Soc. 52, 2782 [1930] und R. W. Ball u. L. F. Yntema, ebenda 52, 4264 [1930].

⁷⁾ W. Prandtl, Z. anorg. allg. Chem. 209, 13 [1932].

Ytterbiums wieder aufgenommen, ohne wesentlich bessere Erfolge erzielt zu haben. Seine Mitteilung über die Reindarstellung des Ytterbiums wurde mit folgenden Worten geschlossen: „Die günstigsten Bedingungen für eine glatte Überführung des $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ in YbSO_4 durch Elektrolyse müssen durch eine eingehendere Untersuchung noch festgestellt werden.“

Die Scheidung des Ytterbiums von den übrigen Yttererden durch elektrolytische Reduktion könnte für die Reindarstellung der seltenen Erden von großer Bedeutung sein. Bei der stufenweisen Fällung der Yttererden mit Ammoniak wird das Ytterbium auf zwei Fraktionen verteilt, die schwächer basische Fällung mit Cassiopeium und den stärker basischen Anteil mit Thulium. Thulium und Cassiopeum besitzen eine ungerade Ordnungszahl und sind etwa 10- bzw. 6mal seltener als Ytterbium. Eine rationale Abtrennung des überwiegenden Ytterbiums würde die Gewinnung von Thulium und Cassiopeum durch fraktionierte Kristallisation sehr erleichtern. Aber auch für analytische Zwecke wäre eine gründliche Kenntnis der Reduktionsbedingungen wünschenswert, denn eine rasche und genügend zuverlässige Bestimmungsart für Ytterbium könnte bei der Aufarbeitung der Yttererden wertvolle Aufschlüsse geben.

Die elektrolytische Reduktion.

Ausgangsmaterial.

Da reine Ytterbiumverbindungen nicht zur Verfügung standen, wurden Präparate benutzt, die in der Richtung von Cassiopeum und Thulium fraktioniert worden waren und die neben dem Ytterbium fast nur noch die beiden Nachbarelemente in wechselnder Zusammensetzung enthielten¹⁾.

Tabelle 1.

Präparat	Gew. d. Oxyde Nr.	Zusammensetzung		
		Tu ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Cp ₂ O ₃
1	80	15%	85%	Spur
2	80	30%	70%	Spur
3	220	40%	60%	Spur
4	30	Spur	75%	25% ^{a)}
5	40	Spur	70%	30%
6	42	Spur	67%	33%
7	45	Spur	64%	36%
8	40 Ytter- erden	14,5%	63%	10,5% Aus d. Samm- lung I. u. W. Noddack.
9	10 techn. Er ₂ O ₃		10%	

Die Zusammensetzung dieser wie aller übrigen in der vorliegenden Arbeit zur Untersuchung gelangten Präparate wurde auf röntgenspektroskopischem Wege ermittelt und nach der von I. Noddack^{b)} ausgearbeiteten Methode mit Hilfe des Photometers quantitativ ausgewertet^{c)}.

Vorversuche.

Die im Schrifttum vorhandenen Angaben über die elektrolytische Reduktion von Ytterbium-III-Lösungen sind so widersprechend, daß eine neuerliche Untersuchung der Reduktionsbedingungen notwendig erschien. Übereinstimmend mit allen früheren Autoren fand ich, daß in neutraler und saurer Lösung eine Reduktion stattfindet, wobei der Elektrolyt eine hellgrüne Farbe annimmt, die dem Ytterbium II-Ion

^{a)} Für die leihweise Überlassung dieser Präparate danke ich Herrn Generaldirektor Dr. Dr. h. c. Feit, der Yttererden aus dem Besitz von I. u. W. Noddack und der Auergesellschaft in Berlin aufgearbeitet hat.

^{b)} I. Noddack, Z. anorg. allg. Chem. 225, 337 [1935].

^{c)} Frau Dr.-Ing. I. Noddack hat die von Herrn Dr. F. Rieder und Fräulein O. Grütner durchgeführten Röntgenaufnahmen quantitativ ausgewertet, wofür ich verbindlichst danke.

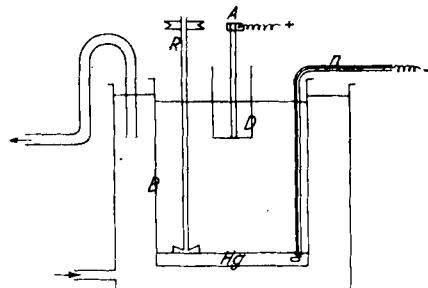
zukommt. In neutraler Lösung und bei geringer Stromdichte wird zu Beginn der Reduktion manchmal eine schwach violette Färbung beobachtet, die jedoch bald in das helle Grün übergeht. Diese Mischfarbe ist auch von anderen Autoren beschrieben worden; ihr Auftreten scheint durch das gleichzeitige Vorkommen von zwei- und dreiwertigem Ytterbium bei Abwesenheit von H-Ionen hervorgerufen zu sein.

Die von Yntema angegebene Zusammensetzung des Elektrolyten, eine mit Schwefelsäure versetzte Ytterbium-III-chlorid-Lösung, hat sich schon bei meinen ersten Versuchen nicht bewährt, da der Abscheidung des YbSO_4 , eine zwölfständige elektrolytische Reduktion voranzeugehen hat. Prandtl hatte auf Grund seiner Versuche angenommen, daß die vorhandenen Chlorionen die Abscheidung verhindern und daß auch freie Säure verzögernd wirkt. Er wählte deshalb als Elektrolyten eine neutrale Sulfatlösung. Auch diese gab, wie er selbst berichtete, keine einwandfreien Resultate, da oft ohne sichtbaren Grund basische Fällungen auftraten. Die günstigste Zusammensetzung des Elektrolyten konnte nur durch eine große Versuchsreihe gefunden werden, in der neben einer systematischen Änderung von Azidität und Ytterbiumkonzentration auch die bisher vernachlässigte Stromdichte zu berücksichtigen war. Bald konnte ich zeigen, daß in schwefelsaurer Sulfatlösungen bei größerer Stromdichte etwa 1 h nach Stromschluß ein deutlicher, später immer mehr zunehmender Niederschlag von blaßgrünem YbSO_4 entstand. Steigender Zusatz an H-Ionen bewirkte wohl eine größere Löslichkeit dieser Verbindung, doch wurde bei höheren Ytterbiumkonzentrationen die Niederschlagsbildung nicht verhindert. Sogar in 2,5 n-Schwefelsäure läßt sich das YbSO_4 ausfällen. Diese Feststellung war für die folgenden Versuche von ausschlaggebender Bedeutung, denn in saurer Lösung sind die Kristalle des YbSO_4 gut ausgebildet, daher von größerer Reinheit, und die Störungen, die durch das Auftreten von basischen Fällungen hervorgerufen worden waren und gegen die Prandtl vergebens ankämpfte, waren behoben. Die Löslichkeit des YbSO_4 blieb jedoch selbst bei geringen Aziditäten noch so hoch, daß sie analytisch und präparativ störend wirkte. Gelegentlich der Untersuchung über die Abscheidung des Europium-II-sulfates hatte ich in dem isomorphen Strontiumsulfat eine wertvolle Hilfe gefunden, indem das eben gebildete EuSO_4 in die Strontiumsulfatkristalle eingebaut wurde und so aus dem Elektrolyten entfernt werden konnte. Auch beim YbSO_4 ist man auf diesen Kunstgriff angewiesen, doch geht man, um die störenden Chlorionen zu vermeiden, nicht wie bisher vom Strontiumchlorid aus. Von den löslichen Strontiumsalzen genügt keines den gestellten Anforderungen, und man muß daher zum Strontiumcarbonat greifen. Wie aus früheren Versuchen mit verschiedenen Korngrößen hervorgeht, ist zum Einbau von YbSO_4 nur ein Strontiumsulfat brauchbar, das im Elektrolyten erzeugt und zur Kristallisation gebracht wird. Strontiumcarbonat kann man wegen seiner stark basischen Reaktion nicht direkt in den Elektrolyten eintragen, man kann es aber mit der genau berechneten Menge verd. Schwefelsäure neutralisieren und dann sofort in den Elektrolyten eingleßen. Wenn auch die Bildung der ersten Strontiumsulfatkristalle nicht im Elektrolyten erfolgt, so findet doch in der reduzierten Lösung die gewünschte Kornvergrößerung statt, wobei das vorhandene YbSO_4 mit eingebaut wird. Es ist demnach wesentlich, daß die Zeit zwischen der Neutralisation und dem Einbringen in die Lösung möglichst kurz gehalten wird. Auf diese Weise gelingt es, einen weiteren Anteil des Ytterbiums zu gewinnen.

Arbeitsgang.

Von dem Ausgangsprodukt, meist einem Oxydgemisch der seltenen Erden, muß die Abwesenheit von Fremelmetallen gefordert werden, da diese bei der Elektrolyse abgeschieden und Amalgame bilden würden, die dann die zur Reduktion notwendige Überspannung heruntersetzen. Die Erdoxyde werden durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfate verwandelt und hierauf in kaltem Wasser gelöst. Der Elektrolyt enthält: 120 g Sulfate und 50 g konz. Schwefelsäure je Liter. Die apparative Anordnung hat gelegentlich der Untersuchung „Über die elektrolytische Abscheidung des zweiwertigen Europiums“^{d)} eine hinreichende Durcharbeitung erfahren, mit der kleinen und großen Mengen von seltenen Erden der Elektrolyse unterworfen werden können. Wie die Abbildung auf S. 27 zeigt,

bedeckt in einem dickwandigen Becherglas B doppelt destilliertes reinstes Quecksilber einen Zentimeter hoch den Boden und wird durch einen Nickelkontakt N mit dem negativen Pol verbunden. Als Anode dient ein Kohlestab A, der in eine mit verd. Schwefelsäure gefüllte Tonzelle D eintaucht. Um die Bildung von größeren Mengen von YbSO_4 zu ermöglichen, ohne daß die Kathode von einem dichten Niederschlag bedeckt wird, ist die Anwendung eines Rührers R angezeigt, der sowohl die Oberfläche des Quecksilbers als auch die Flüssigkeit in Bewegung halten soll. Das Gefäß kühlte man durch fließendes Wasser derart, daß der Elektrolyt die Temperatur von 20° nie überschreitet. Bei einer Spannung von 72 V



und einer Stromdichte von 0,05 A je cm^2 (bei einem Becherglas von 10 cm Durchmesser etwa 4—4,5 A) beobachtet man wenige Minuten nach Stromschluß eine deutliche Grünfärbung, die die beginnende Reduktion anzeigen. Es ist nicht ratsam, eine höhere Stromdichte zu wählen, denn die Bildung von YbSO_4 -Kristallen soll nicht zu schnell fortschreiten, damit die Adsorption der fremden Erdionen Tu, Cp usw. nicht zu groß wird. Nach etwa 2 bis 3 h bedeckt das YbSO_4 locker die Kathode in einer Höhe von etwa 2—3 cm. Nun muß die Elektrolyse abgebrochen werden, da die Stromausbeute an der bedeckten Kathode beträchtlich sinkt, daher eine weitere Reduktion nicht mehr stattfindet. Nach Stromunterbrechung filtriert man rasch durch einen Büchnertrichter, wäscht mit Wasser nach, drückt mit einem Pistill den Niederschlag fest nieder und saugt die verbliebene Feuchtigkeit ab. Da die Oxydationswärme des YbSO_4 , eine beträchtliche Temperaturerhöhung verursacht, ist die Weiterverarbeitung des Niederschlags rasch durchzuführen. Das zum Waschen des Niederschlags benutzte Wasser braucht nicht luftfrei zu sein, denn Versuche haben gezeigt, daß der Zerfall des YbSO_4 in wässriger Lösung schneller verläuft als die Oxydation durch den Luftsauerstoff. Der gesammelte Niederschlag wird in verd. Salpetersäure gelöst und nach Neutralisation mit Ammoniak durch Oxalsäure gefällt. Das durch Verglühen gewonnene Oxyd enthält stets etwas Sulfat.

Aus Elektrolyten, die an Ytterbium so stark verarmt sind, daß unter den oben beschriebenen Bedingungen keine Niederschlagsbildung mehr erfolgt, kann man mit Hilfe des Strontiumsulfates noch eine weitere Abscheidung erzielen. Hierzu verwendet man 0,5%ige schwefelsaure Lösungen und beginnt mit dem Zusatz von Strontiumsulfat 1 h nach Stromschluß. Aus 3 g Strontiumcarbonat wird durch genaue Neutralisation mit Schwefelsäure Strontiumsulfat bereitet und sofort in den Elektrolyten eingetragen. Man wiederholt noch zweimal diesen Vorgang, wobei zwischen jedem Zusatz 1 h verstreichen soll. Nach 4—5 h wird die Elektrolyse unterbrochen und der Niederschlag abfiltriert und gewaschen. Das in das Strontiumsulfat eingebaute YbSO_4 ist weit beständiger als die reinen Kristalle, und es kann nur durch Zerstörung des Strontiumsulfat-Kristallgitters wiedergewonnen werden. Durch Glühen an der Luft wird das Ytterbium zur dreiwertigen Stufe oxydiert und verliert hierbei den strukturellen Zusammenhang mit seinem Begleiter. Man digeriert nun das geglühte Produkt mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade und löst das Ytterbiumoxyd und eine kleine Menge Strontiumsulfat auf; das letztere wird zum großen Teil durch verd. Schwefelsäure bei 12stdg. Stehen in der Kälte abgeschieden. Aus dem Filtrat wird durch Oxalsäure das Ytterbium wiedergewonnen, das nur mit wenig Strontium verunreinigt ist.

Ergebnisse.

Das aus der direkten Elektrolyse erhaltene Ytterbium ist sehr rein, wenn als Ausgangsprodukt ein Oxydgemisch mit mindestens 96% Yb_2O_3 verwandt wird. Die Reinigung des Yb aus solchen Erdgemischen vollzieht sich viel leichter als die des Europiums, da die Yttererden keine weiteren reduzierbaren Elemente enthalten. Das Europium hingegen wird stets vom Samarium begleitet, das unter

günstigen Bedingungen auch als Samarium II-sulfat zur Abscheidung gelangen kann. Aus einem Cassiopeum-Ytterbium-Gemisch mit 66% Yb wurde bei der ersten Elektrolyse ein Ytterbium II-sulfat, 98%ig, gewonnen. Eine neuerliche Reduktion eines Elektrolyten, der aus diesem Ytterbium gebildet wurde, lieferte ein röntgenspektroskopisch reines Präparat, d. h. ein Ytterbium, das von keiner anderen Erde mehr als 0,1% enthält. Wie schon angedeutet wurde, ist es nicht möglich, die ganze Menge des im Elektrolyten enthaltenen Yb -III-Ions in einer Operation zu reduzieren. Teils tritt wegen der geringen Stromausbeute nur eine unvollkommene Reduktion ein, teils geht ein Bruchteil durch Oxydation wieder in Lösung. Es ist daher vorteilhaft, die Elektrolyse mehrmals zu wiederholen, bis kein Niederschlag mehr abgeschieden wird. Der Elektrolyt enthält nun etwa 15 g Yb_2O_3 im Liter. Die orientierenden Versuche hatten gezeigt, daß mit steigender H-Ionen-Konzentration die Löslichkeit des Ytterbium-II-sulfates rasch zunimmt. Durch die Entfernung des Ytterbium-II-sulfates erfährt der Elektrolyt eine Vermehrung der H-Ionen, da durch die Reduktion von einem Mol Ytterbium-III-sulfat ein Mol Schwefelsäure gebildet wird; andererseits wird der Gehalt an Erd sulfaten stark heruntergesetzt. Man engt daher weitgehend ein, trennt die über den ausgeschiedenen Sulfaten stehende verd. Schwefelsäure ab und löst die Kristalle in Wasser auf. Hierdurch stellt man die Ausgangskonzentration an Erd sulfaten wieder her und erniedrigt beträchtlich die Azidität. Man kann sogar mit Lösungen arbeiten, die in der Kälte an Erd sulfaten fast gesättigt sind. Bei einer Elektrolyse in neutraler Lösung wird nochmals YbSO_4 abgeschieden, das aber nicht mehr so rein ist wie das in saurer Lösung gewonnene. Es besteht nur aus etwa 90% Yb_2O_3 . Auch diese Elektrolyse wird so lange wiederholt, bis keine Abscheidung mehr erfolgt. Der Elektrolyt enthält nun noch etwa 8—12 g Yb_2O_3 je Liter, eine Menge, die ungefähr der Löslichkeit von YbSO_4 entspricht. Nun schließt man die Elektrolysen mit Strontiumsulfat-Zusatz an. Nach zehnmaliger Wiederholung hat man die Grenzen der rationellen Ytterbiumgewinnung erreicht; der Elektrolyt ist bis auf 3 g Yb_2O_3 im Liter verarmt. Die gewonnenen Strontiumsulfatniederschläge werden gesammelt und wie oben beschrieben auf Yb_2O_3 aufgearbeitet. Dieses ist dann etwa 80%ig, wird in Sulfat übergeführt und mit dem aus neutraler Lösung gewonnenen 90%igen Produkt vereinigt. Eine erneute Elektrolyse ergibt ein hochprozentiges YbSO_4 , das wiederum in jenem Elektrolyten aufgelöst wird, aus dem das reinste Ytterbium gewonnen wurde. Eine neuerliche Reduktion liefert röntgenspektroskopisch reines Ytterbium.

Diese Methode der Reindarstellung des Ytterbiums wird nur durch die Löslichkeit der Erd sulfate begrenzt. Man gelangt schließlich zu Lösungen, die bei 25° gesättigt sind und im Liter 200 g wasserfreie Sulfate enthalten. Die Größe der Elektrolyseröhrchen ist nur nach unten begrenzt, so daß die Reduktion auch im großen durchgeführt werden kann. Vorteilhaft arbeitet man in mehreren Gefäßen, in denen Lösungen enthalten sind, die sich um je eine Arbeitsphase unterscheiden. Mit der Entfernung des Ytterbiums wird aber auch gleichzeitig eine sehr willkommene Anreicherung der Nachbarn erzielt. Aus den Präparaten 1 bis 7 (siehe Tab. 1) wurden folgende Ausbeuten erzielt:

Tabelle 2.

232 g Yb_2O_3 röntgenspektroskopisch rein	
73 g hochprozentiger Yb-Lauge (etwa 90%)	
Anzahl der Elektrolysen:	
Aus n-schwefelsaurer Lösung!	20
Aus neutraler Lösung	15
Mit Strontiumsulfat-Zusatz	30

Die quantitative Bestimmung des Ytterbiums.

Aus den Vorversuchen hatte sich ergeben, daß die Löslichkeit des Ytterbium-II-sulfats durch steigende H-Ionen-Konzentration merklich beeinflußt wird. Qualitativ erkennt man, daß saure Lösungen bei der Reduktion eine tiefere grüne Färbung annehmen und daß diese Farbe längere Zeit anhält als in neutraler Lösung. Dieser Unterschied in der Beständigkeit kann auf einer Stabilisierung durch H-Ionen, aber auch auf einer erhöhten Löslichkeit beruhen. Das Oxydationspotential des YbSO_4 ist größer als das des Wasserstoffes, so daß unter Luftabschluß bei Gegenwart von Wasser eine deutliche Wasserstoffentwicklung vor sich geht, wobei die grüne Farbe durch Oxydation verblaßt. Die mittlere Lebensdauer des Ytterbosulfats beträgt in neutraler Lösung 10–15 min bei 20°, während sie durch eine n-Schwefelsäure auf 1 h verlängert wird. Dieser Zerfall muß bei der Bestimmung der Löslichkeit berücksichtigt werden. Bisher wurde die Abhängigkeit der Lebensdauer solcher reduzierten Lösungen nicht näher untersucht, daher sind die für die Löslichkeit gefundenen Werte nur größtenteils richtig.

Eine weitere Schwierigkeit ergab sich dadurch, daß die Lösungsgeschwindigkeit von YbSO_4 -Kristallen kleiner ist als die Zerfallsgeschwindigkeit der Lösung, so daß man vom Bodenkörper ausgehend keine gesättigte Lösung erhält. Aus diesem Grunde wurde der Elektrolyt während einer Reduktion zur Löslichkeitsbestimmung herangezogen, wenn bereits eine Sättigung an YbSO_4 erreicht war, d. h., wenn sich Kristalle zu bilden begannen. Durch ein kleines Filter wurde dem Elektrolyten die Probe entnommen und zu einer vorgelegten KMnO_4 -Lösung von bekanntem Gehalt derart zugegeben, daß die Ytterbium-II-Lösung mit der Luft nicht in Berührung kam. Obwohl diese Operation kaum 1 min in Anspruch nahm, war die Übereinstimmung der Ergebnisse nicht gut. Die höchsten Werte dürften der Wirklichkeit am nächsten kommen und genügen für präparative Zwecke vollkommen. Bei 17° wurden folgende Werte für die Löslichkeit gefunden:

1%ige H_2SO_4 (n)	YbSO_4	4 g je Liter
5%ige H_2SO_4 (n)	YbSO_4	8 g je Liter
12,5%ige H_2SO_4 (2,5-n)	YbSO_4	20 g je Liter

Der letzte Wert wurde aus der Rückstandsbestimmung einer Elektrolyse gewonnen.

Diese Zahlen weisen mit den aus den Vorversuchen gewonnenen Werten gute Übereinstimmung auf, zeigen aber auch, daß mit Hilfe der kathodischen Reduktion eine gravimetrische Bestimmung des Ytterbiums nicht durchgeführt werden kann.

Bei flüchtiger Betrachtung glaubt man in der grünen Farbe des Ytterbium-II-Ions eine einfache Methode zur colorimetrischen Bestimmung des Ytterbiumgehaltes zu besitzen. Bei Gegenwart von farblosen Erden wie Cassiopeium mag in einem engen Konzentrationsbereich und bei Berücksichtigung der kurzen Lebensdauer der Ytterbium-II-Lösungen die Bestimmung möglich sein. Meist hat man jedoch mit der Anwesenheit der Nachbarn Thulium und Erbium zu rechnen, die durch ihre blaßblaugrüne und blaßrote Farbe geringe Mengen von Ytterbium verdecken. Die Empfindlichkeit der Farbreaktion auf Ytterbium liegt bei Abwesenheit gefärbter Erden bei 1,5 g Yb_2O_3 im Liter; die obere Grenze, bei 6 g Yb_2O_3 im Liter, ist durch die Löslichkeit des YbSO_4 gegeben.

Unter der Voraussetzung, daß das Ytterbium an der Quecksilberkathode quantitativ reduziert wird, kann man das starke Reduktionsvermögen solcher Lösungen zu einer maßanalytischen Methode für das Ytterbium ausbauen, wobei die Anwesenheit gefärbter Begleiter nicht störend wirkt. Die Genauigkeit solch einer Methode wird jedoch durch die kurze Lebensdauer der Yb-II-Lösungen stark beeinträchtigt. Die in dieser Richtung durchgeföhrten Versuche ergaben, daß beim Überführen der Lösung aus dem Elektrolyser- in das Titriergefäß bereits eine merkliche

Oxydation eintritt. Die Umsetzung muß daher in gleichen Gefäß vorgenommen werden, in dem die Elektrolyse stattgefunden hat. Nun sind in der Lösung beträchtliche Mengen von Wasserstoff gelöst, und auch das als Kathode benutzte Quecksilber hat nach der Elektrolyse eine kleine reduzierende Wirkung. Starke Oxydationsmittel, wie KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder Jodlösung reagieren mit dem Wasserstoff und mit der Kathode in beträchtlichem Maße, so daß schwächere Oxydationsmittel angewendet werden müssen. Ferriammoniumsulfat zeigt eine genügende Widerstandsfähigkeit gegen gasförmigen Wasserstoff; die geringe dennoch stattfindende Reduktion ist von Versuch zu Versuch konstant und kann durch einen Blindversuch ermittelt werden. Das durch die Reduktion erhaltenen Ferroion wird mit KMnO_4 titrimetrisch bestimmt.

Die für präparative Zwecke beschriebene Apparatur ist in verkleinertem Maße auch für quantitative Bestimmung des Ytterbiums geeignet. Auf die Verwendung einer Tonzelle kann nicht verzichtet werden. Das Becherglas faßt 100–150 cm³ und wird mit 50–70 cm³ der zu untersuchenden Lösung beschickt. Das als Kathode dienende Quecksilber muß doppelt destilliert, von blanker Oberfläche sein und wird bei jeder Bestimmung erneuert. Die entsprechend kleine Tonzelle wird mit n-Schwefelsäure gefüllt, in die ein Kohlestab eintaucht. Die zu untersuchende Substanz wird von anwesenden Fremdmetallen gereinigt und hierauf im Sulfat übergeführt. Die Größe der Einwaage richtet sich nach dem vermuteten Ytterbiumgehalt, der, auf 50 cm³ berechnet, zwischen 0,05 und 0,20 g betragen soll. Da eine Abscheidung von YbSO_4 vermieden werden soll, ist ein Rührer nicht nötig, denn die aufsteigenden Wasserstoffblasen bewirken eine hinreichende Durchmischung. Um eine quantitative Reduktion zu erzielen, wird die Stromdichte auf 0,1 A/cm² (gute Kühlung) erhöht und die Lösung 1 n-Schwefelsäure gehalten.

Die Reduktion ist meist in 1 h beendet; nur bei Lösungen, deren Ytterbiumgehalt sich der oberen Grenze von 0,2 in 50 cm³ nähert, wird 1½ h elektrolysiert. Nach beendeter Reduktion entfernt man rasch die Tonzelle und trägt sofort 10 cm³ einer bereitgestellten Lösung von 50 g krist. Ferriammoniumsulfat im Liter in den Elektrolyten ein. Nun hebt man die Stromzuleitung zur Quecksilberkathode heraus, spült mit wenig Wasser nach und röhrt mit einem Glasstab um. Vor der Titration läßt man noch 5 min verstreichen und mißt das gebildete Ferroion mit Kaliumpermanganat. Berechnung: ein Eisen entspricht einem Ytterbium. Der notwendige Blindversuch wird in dem gleichen Elektrolysergefäß unter gleichen Bedingungen mit n-Schwefelsäure vorgenommen. Der KMnO_4 -Verbrauch ist hierbei, wie mehrere Versuche zeigten, innerhalb kleiner Schwankungen (0,2 cm³) konstant und beträgt für ein 100 cm³-Becherglas etwa 0,4 cm³.

Tabelle 3.

Beleg-Analysen.

1 cm³ der Ytterbiumstammlösung	= 0,02876 $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$
1 cm³ " KMnO_4	= 0,003201 KMnO_4
Angew. cm³	Verbrauchte cm³ KMnO_4
	$\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$
16	7,4
10	4,7
3	1,4
3	1,6
6	2,6
6	2,7
	Gef. Ber.
	0,4750 0,4601
	0,3010 0,2876
	0,0710 0,0863
	0,1020 0,0863
	0,1670 0,1726
	0,1730 0,1726

Zu diesen Titrationsversuchen wurde als Elektrolytlösung reinstes Yb-III-sulfat verwendet, das nach der Reduktionsmethode (s. Arbeitsgang) gereinigt worden war.

Aus dem Besitz von I. und W. Noddack wurden ytterbiumreiche Erdgemische aus Sulfattrennungen quantitativ untersucht, in denen alle Erden beginnend mit Gadolinium, anzutreffen waren (Tab. 1, Präparate 8 und 9). Zusammensetzung: Präparat Nr. 8: 63,1% Yb_2O_3 , 10,5% Ce_2O_3 , 4,2% Tu_2O_3 , 9,0% Er_2O_3 , 5,2% Dy_2O_3 , 1,7% Ho_2O_3 , 0,3% Tb_2O_3 , 0,5% Gd_2O_3 und 5,5% Y_2O_3 .

Tabelle 4.

Einwaage:	cm ³ KMnO ₄	Gefunden %	Berechnet %
0,1405	2,2	62,5	63,1
0,2753	4,6	66,69	63,1
Ein technisches Erbiumoxyd — Präparat Nr. 9 — ergab:			
Einwaage:	cm ³ KMnO ₄	Prozent	
1,4394	3,8	10,78 YbO ₃	
1,2384	3,2	10,31.	

Die erhaltenen Werte schwanken um die berechneten um 5% nach beiden Seiten. Mit Rücksicht auf die große Empfindlichkeit der reduzierten Lösungen ist diese Methode zufriedenstellend. Fehler, die die Ergebnisse stark beeinflussen, sind vor allem in der unvollkommenen Reduktion zu suchen, wenn die Reinheit des Quecksilbers nicht genügt. Der durch die Tonzelle hervorgerufene Mindergehalt wird teils in der Diffusion teils in dem Nicht-abspülen gelegen sein und ist im Vergleich zu der angewandten Ytteriummenge klein.

Die elektrolytische Reduktion lässt sich aber auch zur qualitativen Erkennung des Ytterbiums heranziehen, da die grüne Färbung für das Ytterbium eindeutig charakteristisch ist. Wird diese Farbe jedoch verdeckt, so können die reduzierenden Eigenschaften zum Nachweis verwendet werden, etwa durch eine Jodlösung oder KMnO₄. Nachdem nur seltene Erden anwesend sein dürfen, kann vorhandenes Europium die gleiche Reaktion aufweisen. Samarium stört nicht, da das Samarium-II-sulfat in Lösung sofort zerfällt und nur in isomorphe Verbindungen eingebaut beständig ist. Man verhindert daher durch entsprechende Verdünnung eine Niederschlagsbildung. Europium und Ytterbium unterscheiden sich jedoch durch ihr Reduktionspotential. Das Europium besitzt das niedrigste und kann auch durch gelindere Reduktionsmittel in die zweiwertige Stufe gebracht werden. Hierzu eignet sich Zink¹²⁾; vorteilhaft führt man diese qualitative Prüfung in einem Reduktor aus und bringt die ablaufende Lösung mit Jod zusammen. Eine Entfärbung zeigt nur Europium an, während Ytterbium dreiwertig bleibt. Sind beide Elemente vorhanden, so scheidet man sie gemeinsam aus einer konzentrierten Lösung durch Elektrolyse bei einer Stromdichte von 0,1 A je cm² ab. Nach Auflösen des abgetrennten Niederschlags in möglichst wenig Wasserstoffsuperoxyd und verd. Schwefelsäure wird nochmals elektrolytisch reduziert. Nun tritt die grüne Farbe des zweiwertigen Ytterbiums deutlich hervor.

Die Gewinnung der Nachbarelemente Thulium und Cassiopeium.

Gelegentlich der Reindarstellung des Ytterbiums erfolgte auch eine weitgehende Anreicherung der im Ausgangsprodukt enthaltenen Yttererden. Da das Ytterbium viel häufiger als seine Nachbarn ist, lag der Wunsch nahe, Thulium und Cassiopeum mit Hilfe der kathodischen Reduktion und mit guter Ausbeute zu konzentrieren und so die Reindarstellung wesentlich zu erleichtern. Grundsätzlich hat man an der bei der Reindarstellung von Ytterbium angewandten Methode nichts zu ändern, jedoch wird man trachten, ein an nicht reduzierbaren Elementen möglichst hochprozentiges Endprodukt zu gewinnen, selbst auf Kosten einer kleinen Mittelfaktion, die alle ursprünglich anwesenden Erden enthält. Es soll nun an Hand einer Ytterbium-Thulium-Trennung ein Beispiel gegeben werden.

Aus einer n-schwefelsauren Lösung mit 120 g Erdsulfaten im Liter wird durch mehrere Elektrolysen das direkt fällbare YbSO₄ abgeschieden. Die beim Waschen dieser Niederschläge anfallenden

Waschwässer werden, da sie stets einen höheren Ytterbiumgehalt aufweisen, nicht mit dem Elektrolyten vereinigt, sondern zum Auflösen einer neuen Charge verwendet. Den YbSO₄-Niederschlag bringt man, da er meist nochmals durch eine Elektrolyse gereinigt werden muss, in verd. Schwefelsäure und hierauf mit möglichst wenig Wasserstoffsuperoxyd in Lösung. Man erhält so mühelos den neuen Elektrolyten. Die aus dem ersten Arbeitsgang stammenden Lösungen werden auf dem Wasserbade bis zum konstanten Volumen eingeengt, wobei der größte Teil der Erdsulfate abgeschieden wird. Die überstehende verd. Schwefelsäure wird abgegossen und zum Ansäuern eines neuen Anteiles verwendet oder abgeraucht. Die abgeschiedenen Sulfate werden in kaltem Wasser gelöst und elektrolysiert, wobei die Tonzelle mit schwach angesäuertem Wasser gefüllt wird. Durch die jetzt höhere Konzentration an seltenen Erden wird nochmals, wenn erforderlich, durch mehrere Reduktionen YbSO₄ abgeschieden. Hierauf schließen sich die Elektrolysen mit Strontiumsulfat an. Zweckmäßig enthält der Elektrolyt 1/2% Schwefelsäure, eine Azidität, die gewöhnlich durch die Elektrolyse in neutraler Lösung erreicht wird. Der Ytterbiumgehalt der Strontiumsulfat-Niederschläge ist bei den ersten zwei Elektrolysen am größten und nimmt später stark ab. Mit zehn Elektrolysen hat man die Grenze der rationellen Ytterbiumentfernung erreicht.

Die Trennung des Cassiopeiums vom Ytterbium geht auf gleiche Weise wie beim Thulium und Ytterbium vor sich. Durch den schwächer basischen Charakter des Cassiopeiums, verglichen mit dem des Ytterbiums, besteht eine größere Neigung, durch hydrolytische Spaltung basische Fällungen zu geben. Besonders bei der Entfernung geringer Mengen von Ytterbium durch Strontiumsulfat muss auf die Azidität des Elektrolyten geachtet werden. An der Färbung der Lösung während der Reduktion erkennt man leicht den Neutralpunkt, denn die grüne Farbe des Ytterbium-II-Ions schlägt in ein schwaches Violett um. Bei der Ytterbium-Thulium-Trennung wird an der Zusammensetzung der im Strontiumsulfat enthaltenen seltenen Erden wenig geändert; bei der Ytterbium-Cassiopeium-Trennung hingegen muss sofort die Elektrolyse unterbrochen, das Strontiumsulfat abfiltriert und nach Ansäuern die Reduktion von neuem begonnen werden. Solche Niederschläge enthalten kaum 20% Yb₂O₃.

An Ausbeute aus den Präparaten 1 bis 7 wurde in 27 Arbeitstagen gewonnen:

Tabelle 5.
bestehend aus:

Oxyde g	Tu ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Cp ₂ O ₃
156,5	93 %	3 %	4 %
55	10 %	90 %	0,5 %
40	1 %	9 %	90 %
20	0,5 %	90 %	9,5 %
232			Yb ₂ O ₃ röntgenspektroskopisch rein.

Zusammenfassung.

- Durch die Elektrolyse von ytterbiumreichen Fraktionen der Yttererden gelang es leicht, röntgenspektroskopisch reines Ytterbium in größeren Mengen herzustellen.
- Es wurde die Löslichkeit des Ytterbium-II-sulfates in Schwefelsäure verschiedener Konzentration bestimmt.
- In Erdgemischen, die geringe Mengen Ytterbium enthalten, lässt sich dieses Element nach vorangegangener elektrolytischer Reduktion durch Titration quantitativ erfassen.
- Aus Erdfraktionen, die neben Ytterbium vorzugsweise je eines der Nachbarelemente Thulium und Cassiopeium enthalten, wurden durch weitgehende elektrolytische Entfernung des Ytterbiums Thulium- und Cassiopeium-präparate von verhältnismäßig großer Reinheit gewonnen.

Herrn Prof. Dr. W. Noddack bin ich für die Anregung und für die Möglichkeit der Durchführung dieser Untersuchung zu Dank verpflichtet. [A. 153.]

¹²⁾ H. N. M. Coy, J. Amer. chem. Soc. 58, 1577 [1936].