

Die Reduktionspotentiale der dreiwertigen Erden

Von Prof. Dr. W. NODDACK und Dr.-Ing. A. BRUKL

Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br.

Eingeg. 30. April 1937

I. Problemstellung.

Die dreiwertigen seltenen Erden zeigen in ihrem chemischen Verhalten eine Gleichförmigkeit, die ihre chemisch-analytische und präparative Behandlung erschwert. Während die analytische Erfassung einzelner Erden in einem Erdengemisch heute durch die Anwendung der physikalischen Nachweismethoden, vor allem der Röntgenspektroskopie, keine Schwierigkeiten mehr bietet, war für die präparative Trennung der einzelnen Glieder der Erdenreihe bis vor kurzem nur die fraktionierte Kristallisation oder Fällung brauchbar. Eine Ausnahme bildete das Cer, dessen leichte Überführung in die vierte Wertigkeitsstufe seine schnelle Abtrennung von den übrigen Erden ermöglichte.

Nun haben aber die Untersuchungen über das Verhalten der wasserfreien Erdenchloride gegenüber Wasserstoff in der Hitze gezeigt, daß drei Erden, und zwar Samarium, Europium und Ytterbium, außer ihrer dritten Valenzstufe auch noch zweiwertige Verbindungen bilden können. Die schon seit längerer Zeit bekannte Zweiwertigkeit dieser Erden wurde aber erst vor kurzem zu ihrer präparativen Darstellung ausgenutzt. A. Brukl¹⁾ zeigte im Anschluß an Versuche von Yntema²⁾, daß man aus europiumhaltigen Erdgemischen das Europium durch Elektrolyse an der Kathode nahezu quantitativ abscheiden kann. Auf diese Weise läßt sich die langwierige fraktionierte Kristallisation vermeiden, und es konnten in kurzer Zeit merkliche Mengen von sehr reinem Europiumoxyd gewonnen werden. Mit dem gleichen Erfolg wandte Brukl¹⁾ die elektrolytische Trennungsmethode auf ytterbiumhaltige Erdgemische an. Auch hier läßt sich das Ytterbium als schwerlösliches Ytterbium-2-sulfat an der Kathode niederschlagen. Wenn die Gehalte der Erdgemische an Europium oder Ytterbium zu gering sind, gelingt es nicht mehr, die Sulfate der zweiwertigen Form dieser Erden als feste Niederschläge an der Kathode zu erhalten. Durch einen Kunstgriff wurde aber auch dann noch die Gewinnung beider Elemente möglich gemacht: Setzt man dem Elektrolyten während des Stromdurchganges Strontiumsulfat zu oder läßt man das Strontiumsulfat im Elektrolyten entstehen, so tritt während der Elektrolyse ein Teil des Eu oder Yb aus der Lösung in das Gitter des Strontiumsulfats ein.

Nachdem die Versuche zur selektiven Abscheidung des Eu und Yb erfolgreich verlaufen waren, wurde auch versucht, das Samarium, das ja gleichfalls in zweiwertiger Form auftreten kann, auf demselben Wege abzutrennen. Es zeigte sich, daß man tatsächlich auch dieses Element — wenigstens teilweise — aus Erdgemischen abtrennen kann, wenn man, wie geschildert, dem Elektrolyten Strontiumsulfat zusetzt. Durch die Beimischung des Samarium-2-sulfats wird das Strontiumsulfat orange bis rot gefärbt.

Gelegentlich dieser Versuche legten wir uns die Frage vor, ob wirklich nur die drei Erden Sm, Eu und Yb in der Lage sind, zweiwertige Verbindungen zu bilden, oder ob sie vielleicht nur in besonderem Maße eine Eigenschaft zeigen, die allen Erden eigentümlich ist.

Da die Versuche zur Reindarstellung einzelner Erden durch Elektrolyse wäßriger Lösungen vorlagen, lag der Gedanke nahe, den Vorgang der Elektrolyse einmal bei den einzelnen reinen Erden messend zu verfolgen, d. h. die

Strom-Spannungskurven aufzunehmen. Auf diese Weise mußte es sich entscheiden lassen, ob auch noch andere Erden als Sm, Eu und Yb aus Erdgemischen selektiv abtrennbar sind.

II. Die Erdenpräparate.

Eine Voraussetzung für die genaue Untersuchung der Strom-Spannungskurven an den einzelnen Erden war das Vorhandensein möglichst reiner Erdenpräparate, denn man durfte erwarten, daß die Abscheidungspotentiale der einzelnen Erden wegen ihrer großen chemischen Ähnlichkeit einander sehr nahe liegen würden. Eine Verunreinigung der einzelnen untersuchten Erden durch andere Erden konnte eine merkliche Unschärfe in die Gestalt der Strom-Spannungskurve hineintragen und mußte zu Unsicherheiten in den Werten der Abscheidungsspannung führen. Wir konnten für unsere Untersuchungen die meisten Erden im Zustande großer Reinheit anwenden. Im folgenden sollen die benutzten Erden nach ihrer Herkunft und nach dem Grade ihrer Reinheit geschildert werden. Im voraus sei bemerkt, daß alle untersuchten Erden röntgenspektroskopisch auf ihren Gehalt an fremden Erden und andern Elementen untersucht wurden und daß der Ausdruck „röntgenspektroskopisch rein“ besagt, daß in der betreffenden Erde nicht mehr als 0,05% von jeder andern Erde oder sonstigen störenden Elementen vorhanden war.

1. Scandium.

Das Scandium wurde in größerer Menge von I. und W. Noddack aus dem Scandiummineral Thortveitit hergestellt. Die schwach basischen Erden Yttrium und Cassiopeium, die sich im Thortveitit neben dem Scandium vorfinden, wurden von diesem durch fraktionierte Fällung der Kaliumdoppelfluoride getrennt. Das auf diesem Wege schließlich gewonnene Oxyd erwies sich als röntgenspektroskopisch rein.

2. Yttrium.

Das benutzte Yttriumoxyd wurde von W. Feit vor 40 Jahren zum Zwecke einer Atomgewichtsbestimmung dargestellt. Von dem reinsten Oxyd waren nur wenige Gramm vorhanden. Es war röntgenspektroskopisch rein.

3. Lanthan.

Das Lanthan erhielten wir in Form von Lanthanoxyd von der *AuerGesellschaft*, es zeigte innerhalb der röntgenspektroskopischen Empfindlichkeit keine Verunreinigung.

4. Cer.

Das Präparat stammte ebenfalls von der *AuerGesellschaft* und war röntgenspektroskopisch rein.

5. Praseodym.

Eine größere Menge von Praseodymnitrat erhielten wir von der *AuerGesellschaft*, das aus ihm dargestellte Oxyd war röntgenspektroskopisch rein.

6. Neodym.

Das Neodymoxyd wurde von W. Feit für O. Höning Schmid zum Zweck einer Atomgewichtsbestimmung gereinigt. Die röntgenspektroskopische Prüfung erwies seine Reinheit.

7. Samarium.

Das Samariumpräparat erhielten wir vor längerer Zeit von A. Peters von der *AuerGesellschaft*, es besaß ebenfalls röntgenspektroskopische Reinheit.

8. Europium.

Das Europium wurde von A. Brukl¹⁾ durch mehrfache Elektrolyse aus Samarium-Mutterlaugen der *AuerGesellschaft* in einer Menge von 12 g dargestellt. Seine Reinheit betrug 99,4%, als Verunreinigung waren vorhanden: Sm 0,5%, Gd 0,03%, Yb 0,02%.

9. Gadolinium.

Das Gadoliniumpräparat wurde von W. Noddack durch fraktionierte Kristallisation von Samarium-Mutterlaugen der *AuerGesellschaft*

¹⁾ Diese Ztschr. 49, 159 [1936], 50, 25 [1937].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 52, 2782, 4264 [1930].

schaft gewonnen. Sein Reinheitsgrad betrug 96,5%, als Verunreinigungen waren vorhanden: Sm 0,4%, Eu 0,02%, Tb 2,2%, Dy 0,9%.

10. Terbium.

Das Terbiumoxyd wurde von W. Feit im Verlauf einer noch nicht beendeten Fraktionierungsreihe dargestellt. Seine Zusammensetzung war folgende: Tb 80%, Sm 1%, Gd 15%, Dy 4%.

11. Dysprosium.

Eine größere Menge eines Dysprosiumpräparates, die von W. Feit hergestellt worden war, besaß einen Reinheitsgrad von 95,5%, sie enthielt außerdem: Gd 0,5%, Tb 1%, Ho 3%.

12. Holmium.

Das Holmiumpräparat wurde ebenfalls von W. Feit hergestellt. Da seine Fraktionierung, die zur Darstellung von reinem Holmium führen soll, noch nicht beendet war, mußten wir uns bis jetzt mit einem noch unreinen Präparat begnügen. Die Zusammensetzung war folgende: Ho 70%, Dy 17%, Er 5%, Y 8%.

13. Erbium.

Das Erbiumpräparat entstammte einer Menge von Erbiumoxyd, die W. Feit für O. Hönigsmid zum Zweck der Atomgewichtsbestimmung dargestellt hatte^{*)}. Der Reinheitsgrad des Oxyds betrug 99,75%; als Beimengungen waren enthalten: Y 0,20%, Tu 0,05%.

14. Thulium.

Das Thuliumpräparat wurde von A. Brukl gelegentlich seiner Versuche zur Reindarstellung größerer Mengen von Ytterbium als Nebenprodukt gewonnen. Die Zusammensetzung war folgende: Tu 93%, Yb 3%, Cp 4%.

15. Ytterbium.

Das verwendete Ytterbium war von A. Brukl durch mehrfache Elektrolyse eines Erdgemisches, das hauptsächlich Ytterbium, Thulium und Cassiopeium enthielt, gewonnen und gereinigt worden. Es war röntgenspektroskopisch rein¹⁾.

17. Cassiopeium.

Das Cassiopeium entstammte einem Ytterbium-Cassiopeium-Gemisch von W. Feit, aus dem A. Brukl das Ytterbium durch Elektrolyse weitgehend entfernt hatte. Das Präparat hatte die folgende Zusammensetzung: Cp 90%, Yb 9%, Tu 1%.

Wie sich aus der Übersicht ergibt, lagen die meisten Erden im Zustande großer Reinheit vor. Unrein waren besonders die Präparate von Holmium und Terbium. Bei ihnen dürften die Fehler in der Bestimmung der Knickpunkte der Strom-Spannungskurve daher etwas größer sein als bei den übrigen Erden. Während wir i. allg. mit einem Fehler von $\pm 2,5$ mV rechnen, wird er beim Ho und Tb etwa 5 mV betragen.

Zur Herstellung der Erdsulfatlösungen wurden die trocknen Oxyde mit konz. Schwefelsäure übergossen, die Lösung zur Trockne geraucht und zur Entfernung von überschüssiger Säure vorsichtig geglüht. Dann wurde mit Wasser aufgenommen und die Lösung filtriert. Die gewünschte Molarität wurde durch Verdünnen hergestellt.

III. Prinzip der Untersuchungsmethode.

Wie in Abschnitt I gesagt, sollte bei den einzelnen Erden der Verlauf der Strom-Spannungskurve verfolgt werden. Da die Erden als unedle Elemente bei ihrer Abscheidung aus wäßriger Lösung sehr hohe Abscheidungspotentiale besitzen und die kathodisch abgeschiedenen Metalle mit dem Wasser reagieren und so Veranlassung zu Inhomogenitäten innerhalb der Lösung geben, wurde als Kathode die Quecksilbertropfkathode gewählt. So wurde durch die Amalgamierungsarbeit das Abscheidungspotential etwas erniedrigt und für eine immer wieder erneuerte Kathodenfläche gesorgt. Als Anode diente eine im Verhältnis zur Kathode sehr große ruhende Quecksilberfläche, deren Eigenpotential durch Vergleich mit der Normal-Kalomelelektrode bestimmt wurde.

^{*)} Vgl. O. Hönigsmid, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 113 [1937].

Die mathematische Gestalt der Strom-Spannungskurve läßt sich auf Grund folgender Überlegungen ermitteln:

Befindet sich in wäßriger Lösung ein Salz, dessen Metallkationen die Konzentration c und die elementare Ladung n haben, und werden die Metallkationen durch den Strom an einer Quecksilberfläche entladen, so ist das Potential x der amalgamierten Kathode nach der Gleichung von Nernst:

$$x = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C \cdot L}{c'} \quad (1)$$

In dieser Gleichung stellen neben den bekannten thermodynamischen Größen R , T und F die Größen L den molaren Lösungsdruck der amalgamierten Metallatome, C ihre Konzentration in der Quecksilberoberfläche und c' die Konzentration der Metallionen in der unmittelbaren Umgebung der Kathode dar.

Da i. allg. die Konzentrationen der amalgamierten Metallatome und der Metallionen an der Kathodenfläche nicht bekannt sind, ist es vorteilhaft, diese Größen durch andere, bekannte zu ersetzen.

Dies läßt sich in folgender Weise erreichen: Im stationären Zustande ist die durch das Gefäß fließende Stromstärke y durch das Ionengefälle $c-c'$ vom Innern der Lösung nach der Kathode gegeben. Es besteht also die Beziehung:

$$y = k(c - c'),$$

wobei k eine Apparatkonstante ist, deren Größe von der Diffusionskonstante und den Dimensionen der Kathode abhängt. Andererseits ist aber auch die Stromstärke y der Konzentration der amalgamierten Metallatome C proportional, so daß sich die Gleichung ergibt:

$$y = k' C,$$

in der k' eine ähnliche Größe wie oben k darstellt. Mit Hilfe dieser beiden letzten Gleichungen kann man aus der Gleichung 1 die Größen C und c' eliminieren und erhält so für x die folgende Gleichung:

$$x = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{L \cdot y}{k' \cdot \frac{y}{k}} \quad (2)$$

Stellt man diese Beziehung zwischen der Stromstärke und der Spannung als Exponentialfunktion graphisch dar und wählt die Spannung als Abscisse und die Stromstärke als Ordinate, so erhält man die Kurve I in Abb. 1.

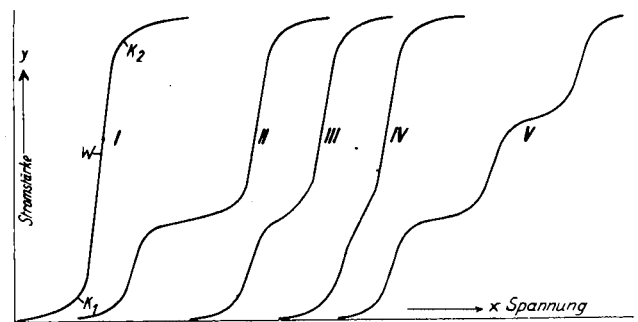


Abb. 1. Formen der Strom-Spannungskurve.

Die Kurve ist symmetrisch in bezug auf den Wendepunkt W und hat zwei Punkte größter Krümmung bei K_1 und K_2 . Ihr oberer horizontaler Verlauf ist gegeben durch die Grenzstromstärke, bei der durch die Diffusion ebensoviel Ionen an die Kathode geschafft werden, wie dort abgeschieden werden (Diffusionsgrenzstrom).

Bei der Ableitung der Gleichung 2 wurde angegeben, daß die Metallionen die n -fache Elementarladung tragen, und es wurde stillschweigend die Annahme gemacht, daß die Entladungsarbeiten für jede dieser n Elementarladungen einander gleich sind. Diese Forderung ist aber bei den mehrfach geladenen Metallionen durchaus nicht immer erfüllt.

Man beobachtet häufig, daß bei mehrfach geladenen Metallionen die Abgabe einer Ladung bei geringerer Spannung erfolgt und daß der Rest der Ladungen dann zusammen bei höherer Spannung abgegeben wird (vgl. Kurve 2 in Abb. 1). Für jede der Einzelentladungen gilt dann Gleichung 2, nur sind die Konstanten verschieden, und an die Stelle der amalgamierten Atome treten bei teilweiser Entladung die niederwertigen Ionen in der Grenzschicht zwischen Lösung und Kathode. Ein Beispiel für eine derartige stufenweise Entladung bietet das Eisen, dessen Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} bei +0,15 V vor sich geht, während die Entladung von Fe^{2+} zu Fe bei -1,11 V stattfindet.

Bei verschiedenen Metallen sind die Entladungsarbeiten meist verschieden, und auf der Beobachtung der dabei entstehenden „Stufen“ beruht ja die Methode der sog. Polarographie.

Sind die in Gleichung 2 vorkommenden Konstanten bekannt, so kann man aus der Beziehung zwischen Stromstärke und Spannung die Konzentration der Ionen in der Lösung berechnen⁴⁾. Da diese Konstanten für die meisten Metalle von ähnlicher Größe sind, vermag man sogar aus der Höhe einer Stufe, die einem Metall von bekannter Konzentration entspricht, Schlüsse auf unbekannte Konzentrationen anderer Metalle zu ziehen, wie dies in der Polarographie geschieht.

Ebenso ist man in der Lage, aus der Breite der Stufen mit Hilfe der Gleichung 2 zu entscheiden, ob nur eine oder mehrere Ladungen abgegeben werden. Liegen die verschiedenen Entladungsstufen eines mehrfach geladenen Ions einander sehr nahe, so kann die Strom-Spannungskurve Formen annehmen, wie sie in Abb. 1 in den Kurven III und IV wiedergegeben sind. Aber auch dann ist eine mathematische oder graphische Trennung der einzelnen Stufen noch immer möglich, vorausgesetzt, daß genügend viel Beobachtungspunkte vorliegen und daß die Stufen einander nicht so nahe liegen, daß ihre Einzelheiten in den Schwankungen der Strom-Spannungskurve verschwimmen.

Wendet man die hier geschilderten Überlegungen auf den Fall der dreiwertigen Erden an, so darf man folgendes erwarten: Lösungen von stark dissoziierten Salzen der dreiwertigen seltenen Erden werden eine Strom-Spannungskurve zeigen, die der Kurve I in Abb. 1 gleicht, wenn die Entladungsarbeiten für die drei Elementarladungen der Erdenionen einander genau gleich sind. Sind diese Abscheidungsarbeiten nicht gleich, wird z. B. eine Ladung früher abgegeben und die beiden andern zusammen später, so wird eine Strom-Spannungskurve von der Form II entstehen. Sind die Abscheidungsarbeiten zwar verschieden, aber einander ähnlich, so können sich die Formen III oder IV ergeben.

Sind zur Entladung der dreifach geladenen Ionen sogar drei verschiedene Arbeiten notwendig, so müßte eine Kurve mit drei Stufen, wie V in Abb. 1, entstehen.

Da die Strom-Spannungskurve bei geeigneter Meßtechnik außerordentlich kleine stoffliche Änderungen an der Grenze zwischen Elektrolyt und Kathode wahrnehmbar machen kann, mußte es möglich sein, auch sehr instabile niederwertige Formen der Erden zu fassen und ihre Abscheidungspotentiale zu messen.

IV. Aufnahme und Auswertung der Strom-Spannungskurven.

Die Strom-Spannungskurven wurden mit Hilfe eines Apparates aufgenommen und registriert, der im Prinzip dem Polarographen von Heyrovsky gleicht⁵⁾. Durch eine Reihe von Änderungen, die eine Erhöhung der Genauigkeit bezweckten, wurde er dem vorliegenden Zweck angepaßt⁶⁾. In Abb. 2 ist ein Schema des Apparates wiedergegeben. Die Spannung einer Stromquelle A von 2–3 Akkumulatoren lag an den Enden des Drahtes einer Walzenbrücke B.

⁴⁾ Eine Untersuchung über die Form der Strom-Spannungskurve soll demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden.

⁵⁾ Vgl. Phys. Methoden der analyt. Chemie, II. Teil, S. 261, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936.

⁶⁾ Über Einzelheiten der Konstruktion soll in der in Anmerkung 4 angekündigten Arbeit berichtet werden.

Der Draht bestand aus Platin-Iridium, alle Kontakte aus Platin. Von einem Ende des Drahtes und von einem Rollkontakt wurde die Spannung für das Elektrolysegefäß C abgenommen.

Aus diesem Stromkreis wurde der Strom für das Spiegelgalvanometer D abgezweigt. Als Strommesser diente ein schnell-schwingendes Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit 10^{-8} A pro Millimeter auf 1 m Abstand, ganze Schwingungsdauer 0,5 s). Der Leuchtfaden einer Glühlampe E bildete sich durch ein Linsenfenster des Galvanometers auf dem Bromsilberpapier ab, mit dem

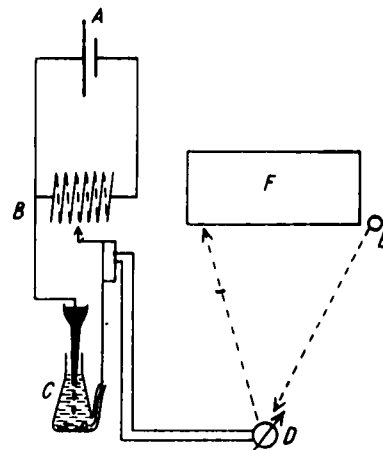


Abb. 2. Apparat zur Aufnahme der Strom-Spannungskurven.

die Registrierwalze F bespannt war. Wenn die Walzenbrücke durch einen Synchronmotor gedreht wurde, drehte sich die Registriertrommel 10mal langsamer mit, und die Strom-Spannungskurve zeichnete sich auf dem photographischen Papier auf. Der nutzbare Umfang der Walze betrug 50 cm, so daß bei einem Spannungsbereich von 2 V die Strecke von 1 mm auf dem Papier 4 mV entsprach⁷⁾.

Als Elektrolyte wurden Lösungen der Erdensulfate benutzt, deren Molarität für die vergleichenden Messungen 0,01 war (vgl. Abschnitt II). Die Lösungen befanden sich in Glasgefäßen von Erlenmeyer-Form (Inhalt 30 cm³). Die Quecksilberanode bedeckte den Boden des Gefäßes, die anodische Stromzuführung geschah mit Hilfe eines eingeschmolzenen Platindrahtes. Als Kathode diente eine Quecksilbertropfkathode.

Es wurde eine Reihe von Tropfkathoden hergestellt und nacheinander benutzt. Ihre Tropfzeiten lagen zwischen 0,1 und 10 s. Vor jedem Versuch wurden die Lösungen in den Gefäßen auf dem Wasserbad 1 h auf 100° erhitzt, während dieser Zeit wurde Wasserstoff durch die Lösung geleitet. Durch diese Behandlung sollte die Luft aus der Lösung entfernt werden, und es sollte der Anode ein definiertes Potential gegeben werden. Nach dem Erhitzen wurden die Gefäße unter Wasserstoffdurchfluß gekühlt und die Messungen bei 20° ausgeführt.

In einer Reihe von Fällen wurde das Bodenpotential der Anode direkt bestimmt. Zu diesem Zweck wurde das Elektrolytgefäß durch einen Heber mit einer Normalkalomelektrode verbunden und die Potentialmessung in der üblichen Weise nach der Kompensationsmethode mittels eines Quadrantelektrometers ausgeführt.

Bei vielen Messungen benutzten wir als Bezugspunkte für die Potentiale die bekannten Abscheidungspotentiale des Cadmiums und Zinks, deren Werte noch einmal kontrolliert wurden. Den Erdenlösungen wurden dann nach dem Auskochen kleine Mengen Cadmium- und Zinksulfat zugegeben. Da die Möglichkeit bestand, daß die Erden in ihren Sulfatlösungen mit den genannten Metallen Komplexe bilden und da so eine Verschiebung und Verschmierung ihrer Reduktionspotentiale eintreten konnte, wurde vor jeder Messung mit Metallzusätzen eine Messung ohne Zusatz vorgenommen. Im allg. zeigten die zugesetzten Metalle bei den geringen Konzentrationen keine merkliche Komplexbildung mit den Erden; inwieweit dies bei höheren Konzentrationen der Fall ist, soll noch näher untersucht werden.

Zur Auswertung wurden die entwickelten, fixierten, gewässerten und getrockneten Bromsilberpapierblätter auf ein Brett gespannt, die Ausmessung wurde mit einem Millimeterstab vorgenommen. Als Reduktions- und Abscheidungspunkte benutzten wir die Kurvenpunkte größter Krümmung, da sich diese am besten definieren und aufsuchen ließen. Man hätte auch irgendwelche andern gut definierten Kurvenpunkte benutzen können; Vorbedingung für eine vergleichende Messung war nur, daß in allen Fällen Punkte derselben Art benutzt wurden. Die Punkte größter Krüm-

mung ließen sich auf den Kurven, bei denen die Stufen weit auseinander lagen (vgl. Abb. 1, Kurve II), mit einem Fehler von $\pm 0,5$ mm festlegen, so daß der Meßfehler etwa 2,0 mV betrug. Bei den Kurven, deren Stufen sehr nahe beieinander lagen, wurden die Photogramme 5mal vergrößert und zahlreiche Punkte der Kurve ausgemessen. Mit Hilfe der Gleichung 2 konnten dann auch zwei teilweise übereinander liegende Stufen getrennt und ihre Punkte maximaler Krümmung festgelegt werden. Bei diesem Verfahren war der mittlere Meßfehler 1 mm und entsprechend 4 mV.

Von jeder Erde wurden mindestens drei Aufnahmen gemacht, und aus den Messungen wurde das Mittel genommen.

V. Die Versuchsergebnisse.

Wenn man die Photogramme der Strom-Spannungskurven der einzelnen Erden betrachtet, so ergibt sich folgendes Bild: Alle Erden, bei denen bereits die Existenz einer zweiwertigen Stufe nachgewiesen wurde, zeigen in ihrer Strom-Spannungskurve deutlich zwei Reduktionsstufen, und zwar entspricht die Höhe der Stufen, gemessen an der Stufenhöhe von zugesetzten bekannten Metallkonzentrationen, der Eigenkonzentration der Erden. Aus der Stufenbreite geht hervor, daß die erste Stufe bei niedriger Spannung der Entladung des dreiwertigen zum zweiwertigen Ion entspricht. Die zweite, höher gelegene Stufe ist doppelt so hoch und stellt die Entladung des zweiwertigen Ions zu Metall (in Amalgamform) dar.

Am größten ist der Unterschied zwischen beiden Stufen beim Europium. Hier liegt der erste Knick bei $-0,71$ V, der zweite bei $-2,51$ V. Nach dem Europium hat den größten Abstand Ytterbium, dessen Reduktion zur zweiten Stufe bei $-1,43$ V erfolgt, während die Reduktion zu Metall bei $-2,005$ V liegt. Beide Elemente besitzen Strom-Spannungskurven, deren Gestalt etwa der Form II in Abb. 1 gleicht. Erheblich höher liegt das Reduktionspotential des Überganges X^3 zu X^2 beim Samarium, dessen Strom-Spannungskurve der Form III ähnelt. Das Reduktionspotential dieses Elements liegt bei $-1,72$ V, die Amalgamierungsspannung bei $-2,01$ V.

Aber auch alle andern Erden, von denen zweiwertige Verbindungsformen bisher unbekannt waren und bei denen man die Existenz derartiger niederwertiger Stufen auf Grund spekulativer Überlegungen verneint hatte, zeigen Strom-Spannungskurven mit zwei Stufen. Keine Erde weist den glatten Verlauf der Kurvenform I in Abb. 1 auf. Die Formen der Strom-Spannungskurven liegen immer zwischen III und IV.

In Tabelle 1 sind die gemessenen Werte der Knickpunkte, bezogen auf das Potential der Normal-Kalomel-elektrode, wiedergegeben. Spalte 1 enthält die Ordnungszahl, Spalte 2 die chemischen Symbole der Erden. In Spalte 3 stehen die Reduktionspotentiale, in 4 die Potentiale der Metallbildung. Zur besseren Übersicht des Abstandes zwischen Reduktion und Amalgamation sind in Spalte 5 die Differenzen zwischen den Spalten 4 und 3 angegeben.

Tabelle 1.

Reduktions- und Abscheidungspotentiale der Erden.

1	2	3	4	5	6
21	Sc	$-1,630$	$-1,790$	$0,160$	$5,210$ V
39	Y	$-1,795$	$-1,880$	$0,085$	$5,555$ V
57	La	$-1,935$	$-2,040$	$0,105$	$6,015$ V
58	Ce	$-1,905$	$-2,010$	$0,105$	$5,925$ V
59	Pr	$-1,875$	$-1,990$	$0,115$	$5,855$ V
60	Nd	$-1,870$	$-1,960$	$0,090$	$5,790$ V
62	Sm	$-1,720$	$-2,010$	$0,290$	$5,740$ V
63	Eu	$-0,710$	$-2,510$	$1,800$	$5,730$ V
64	Gd	$-1,810$	$-1,955$	$0,145$	$5,720$ V
65	Tb	$-1,830$	$-1,925$	$0,095$	$5,680$ V
66	Dy	$-1,800$	$-1,905$	$0,105$	$5,610$ V
67	Ho	$-1,790$	$-1,885$	$0,095$	$5,560$ V
68	Er	$-1,770$	$-1,875$	$0,105$	$5,520$ V
69	Tu	$-1,770$	$-1,850$	$0,080$	$5,470$ V
70	Yb	$-1,430$	$-2,005$	$0,575$	$5,440$ V
71	Cp	$-1,755$	$-1,820$	$0,065$	$5,395$ V

Die Zahlen dieser Spalte geben ein Abbild von der Stabilität der zweiwertigen Stufen. Europium, dessen zweiwertiges Sulfat gegen Wasser ziemlich stabil ist, besitzt eine Differenz von $1,800$ V. Ytterbium, das die demnächst stabilsten zweiwertigen Verbindungen zu bilden vermag, hat $0,575$ V Differenz. Samarium, das dritte Erd-element, von dem bisher zweiwertige Verbindungen dargestellt wurden, hat eine Differenz von $0,290$ V.

Die übrigen Erden haben einen weit kleineren Bereich der Stabilität der zweiwertigen Stufe. Unter ihnen ragen Scandium mit $0,160$ und Gadolinium mit $0,145$ V hervor. Es erscheint durchaus möglich, daß diese beiden Elemente unter geeigneten Bedingungen auch präparativ in zweiwertiger Form darstellbar sind. Versuche hierzu werden zurzeit ausgeführt.

Die vorliegenden Messungen wurden an Sulfatlösungen von $m = 0,01$ ausgeführt. Der Grund hierfür lag in der Schwerlöslichkeit der Sulfate von Sm, Eu und Gd. Da es aber von Interesse schien, auch die Reduktionspotentiale für molare Lösungen kennenzulernen, wurden von dem leichtlöslichen Ytterbiumsulfat auch stärkere Lösungen untersucht. Theoretisch sollte das Reduktionspotential einer einwertigen Ionenentladung bei Erhöhung der Konzentration um eine Zehnerpotenz um $0,058$ V nach der positiven Seite rücken. Wir fanden bei den Ytterbiumlösungen, daß der Betrag pro Zehnerpotenz $0,061$ V betrug. Rechnet man mit Hilfe dieses Wertes die Reduktionspotentiale der einzelnen Erden für größere Konzentrationen aus, so ist man in der Lage, abzuschätzen, bei welchen Erden noch eine vorteilhafte Anreicherung durch elektrolitische Abscheidung zu erreichen ist. Auf diese Frage und auf einige Schlüsse, die sich aus den Zahlenwerten der Reduktions- und Abscheidungspotentiale ergeben, soll in einer weiteren Untersuchung eingegangen werden.

Nur ein Befund soll hier noch kurz erwähnt werden: Die in den Spalten 3 und 4 der Tabelle 1 angegebenen Potentiale stellen ein Maß der elektrischen Arbeiten dar, die notwendig sind, um die Ionen zu amalgamierten Atomen zu entladen. Wenn man nun von der verhältnismäßig geringen und wahrscheinlich für alle Erden ähnlichen, negativ zu rechnenden, Amalgamierungsarbeit absieht, so stellen diese Entladungsarbeiten ein Maß für die Basizität dar. Um diese Basizitätsreihe zu gewinnen, muß man die Zahlen der Spalte 3 (bei der eine Ladung abgegeben wird) zu den doppelt gerechneten Zahlen der Spalte 4 (bei der zwei Ladungen abgegeben werden) addieren. Die so erhaltenen Werte stehen in Spalte 6.

Diese Zahlen zeigen einen nahezu linearen Abfall von der am stärksten basischen Erde, dem Lanthan, bis zum Neodym, und einen ähnlichen Abfall vom Terbium bis zum Cassiopeium. Zwischen diesen beiden Reihen liegen die drei Elemente Samarium, Europium und Gadolinium, bei denen die Entladungsarbeiten einander sehr ähnlich sind. Das Yttrium hat fast dieselbe Entladungsarbeit wie das Holmium. Es ergibt sich also für den Verlauf der gesamten Entladungsarbeiten durch die Reihe der Erden ein ähnliches Bild, wie wir es auch von anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Elemente kennen: Der Zerfall in drei Gruppen. Die erste reicht vom Lanthan bis zum Neodym, die zweite umfaßt die drei Erden Samarium, Europium und Gadolinium und die letzte enthält die Erden vom Terbium bis zum Cassiopeium.

In dem Gang der Unterschiede zwischen Reduktions- und Entladungspotentialen machen sich allerdings spezifische Eigenschaften bemerkbar, die noch eines weiteren Studiums bedürfen. [A. 60.]