

f_2	d	ϵ	$a \cdot \epsilon_1$	$b \cdot d_1$
0,00192	0,8781	2,3084	13,50	1,58
0,00335	0,8799	2,3279	13,55	1,43
0,00484	0,8818	2,3581	15,65	1,39
0,00954	0,8875	2,4132	13,70	1,30
0,01478	0,8929	2,4836	13,61	1,50

$$\begin{aligned} \overline{a \cdot \epsilon_1} &= 13,6 & P_\infty &= 282,3 \text{ cm}^3 & P_A + P_O &= 186,2 \text{ cm}^3 \\ \overline{b \cdot d_1} &= 1,43 & P_E &= 96,1 \text{ cm}^3 & \mu &= 2,97 \text{ D} \end{aligned}$$

Die Mikroanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Frl. Dr. M. Schaeerer) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Es wurden die Dipolmomente von 12 Derivaten des Diphenyltrichloräthans gemessen.

Aus den Dipolmomenten konnten qualitative Angaben über die Winkel in der Trichlormethylgruppe und über die Winkel am Brückenkohlenstoff gemacht werden. Es wurde gezeigt, dass bei o-substituierten Diphenyltrichloräthanen die freie Drehbarkeit der Phenylkerne aufgehoben ist.

Aus den wissenschaftlichen Laboratorien
der *J. R. Geigy AG.*, Basel.

71. Nachweis des Ytterbiums in Gemischen Seltener Erden

von G. Beck.

(22. II. 46.)

Unter den 17 Seltenen Erden liegen bis jetzt für Sc¹), La²), Ce und Eu³) spezifische Nachweismethoden vor. Ein Nachweis für Ytterbium ist um so erwünschter, als es nicht wie andere Erden im sichtbaren Spektralbereich Absorptionsbanden aufweist. Während der Nachweis des Cers auf dessen Oxydierbarkeit zur vierwertigen Stufe beruht, gelingt er beim Europium auf Grund seiner Reduzierbarkeit zur zweiwertigen Stufe, in welcher Kakothelin tiefviolett gefärbt wird. Ytterbium lässt sich, wenn auch viel schwieriger, zu Yb²⁺ reduzieren. Dies ist nicht möglich mit Zink wie beim Europium, weshalb der Nachweis mit Kakothelin nicht gelingt. Die Reduktion erfolgt jedoch mit Magnesium oder besser mit Natriumamalgam.

¹) G. Beck, Mikroch. Acta **2**, 9 (1937).

²) D. Krüger und E. Tschirch, B. **62**, 2776 (1929).

³) G. Beck, Mikroch. Acta **3**, 141 (1938).

Das hohe Reduktionspotential des Yb^{2+} -Ions lässt sich für einen Nachweis des Elementes verwenden, denn es gelingt damit, in gewissen organischen Säuren die Carboxyl- zu Aldehydgruppen zu reduzieren, die sich leicht durch Farbreaktionen nachweisen lassen. Oxalsäure wird in diesem Fall zu Glyoxylsäure reduziert, die durch Kondensation mit Naphtoresorcin an der auftretenden Rosafärbung sehr empfindlich nachgewiesen werden kann.

Für den Nachweis des Yb in Gemischen seltener Erden gießt man 1—2 cm^3 der zu untersuchenden Lösung, am besten als Sulfate in verdünnter Schwefelsäure, in einen kleinen Scheidetrichter, fügt zur Kühlung ein kleines Stück Eis hinzu, darauf ca. 0,5 cm^3 Natriumamalgam. (Dieses kann man leicht bereiten, indem man in ein Reagensglas 3—4 cm^3 Quecksilber einfüllt und ein etwa 0,5 cm^3 grosses Stück Natrium an einen dicken Glasstab befestigt und in das Quecksilber eintaucht. Die Vereinigung vollzieht sich meist nach dem Zerdrücken des Natriums unter leichtem Aufzischen.) Nach beendeter Reduktion wird das Amalgam abgelassen, dann gibt man sofort 3—4 Tropfen gesättigter und ausgekochter Oxalsäurelösung hinzu. Die Lösung soll noch soviel Säure enthalten, dass höchstens eine schwache Trübung entsteht. Darauf gießt man in ein Reagensglas, fügt eine Messerspitze Naphtoresorcin hinzu und das gleiche Volumen rauchender Salzsäure und erhitzt 1—2 Minuten zum Sieden, kühlt ab, verdünnt mit Wasser und extrahiert mit 1—2 cm^3 Äther. Eine Rosafärbung zeigt Ytterbium an. Europium gibt die Reaktion nicht, da dessen Reduktionspotential zu gering ist, um Oxalsäure in Glyoxylsäure überzuführen. Negativ verläuft die Reaktion mit folgenden Elementen, die zu den bezeichneten Ionisationsstufen reduziert werden: Ti^{2+} , Cr^{2+} , Mo^{3+} , Zr, Ta. Positiv fällt die Reaktion aus mit V^{2+} , U^{3+} , Nb^{3+} und Re^{3+} . Undeutlich ist die Reaktion mit Molybdän, da hier Nebenreaktionen eintreten und der Äther sich bräunlichrot färbt, und beim Wolfram, das nur schlecht reduziert wird. Oxydierende Säuren, wie Salpetersäure, stören die Reduktion mit Amalgam. Das Yb^{2+} -Ion ist sehr instabil und wird durch katalytische Einflüsse der Schwermetalle leicht oxydiert, selbst unter Luftabschluss¹⁾. Es tritt in diesem Fall Wasserstoffentwicklung ein. Deshalb müssen das Amalgam und die übrigen Reagentien sehr rein sein. Statt mit Naphtoresorcin und Salzsäure kann man die Reaktion auch mit Pyrogallol und Schwefelsäure ausführen, dagegen ist die Reaktion mit Tryptophan und Schwefelsäure weniger empfindlich. Nach der oben beschriebenen Reaktion lassen sich noch 1—2 γ Oxalsäure an der Rosafärbung des Äthers erkennen. Diese Menge würde im günstigsten Fall 3 γ Ytterbium entsprechen, doch wird wegen der oben erwähnten Schwierigkeiten diese Grenze kaum erreicht. Ist die Reaktion mit Kakothelin nach der Reduktion mit Zink und Salzsäure negativ, so ist der beschriebene Nachweis für Yb spezifisch.

Statt Oxalsäure kann man auch Phtalsäure-anhydrid verwenden, das in Phtalaldehydsäure übergeführt wird, und sich mit Naphtoresorcin ebenfalls zu einem roten Farbstoff kondensiert.

Bei der Prüfung von Ceriterden und einer Yttriumfraktion vom mittleren Atomgewicht 108 verlief der Nachweis für Ytterbium negativ, eine Gadoliniumfraktion mit wenig Erbinerden ergab ein schwach positives Resultat, sehr deutlich war der Nachweis, wie zu erwarten war, in den handelsüblichen Erbiumpräparaten.

Der *Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der bernischen Hochschule* spreche ich für die Gewährung ihrer Mittel meinen besten Dank aus.

Bern, Mediz.-chem. Institut der Universität.

¹⁾ A. Brukl, Z. angew. Ch. 50, 25 (1937).