

Zur Reindarstellung von Ytterbiumoxyd

Von

A. Brukl und Helga Auer-Welsbach

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut
der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 14. September 1960)

Es wird eine präparative Methode zur Abtrennung von Ytterbium aus angereicherten Erdpräparaten mittels Elektrolyse an Quecksilberkathoden beschrieben. Für die Ytterbiumelektrolyse wurde bei einem Verhältnis von 1 Ln_2O_3 zu 4 Mol Citronensäure und Einstellung von $\text{pH} = 7,0$ ein geeigneter Elektrolyt gefunden. Ytterbium zeigt ein wesentlich anderes Verhalten als Samarium und Europium; die bei der Elektrolyse dieser beiden Elemente erhaltenen Ergebnisse sind daher nur bedingt anwendbar.

In der Reihe der Seltenen Erden bilden Samarium, Europium und Ytterbium stabile zweiwertige Oxydationsstufen; demzufolge ist eine elektrolytische Reduktion zum Metall an Quecksilberkathoden sowie eine anschließende Abtrennung von den übrigen Erdmetallen leicht durchzuführen. Für Sm und Eu wurde eine solche Trennung und Reindarstellung auch in halbertechnischem Ausmaße durchgeführt¹. Yb dagegen ist lediglich im Hinblick auf grundsätzliche Möglichkeiten untersucht worden, eine ähnliche Reinigung wird jedoch in der Literatur bisher nicht beschrieben. Die zweiwertigen Ceriterden Sm und Eu stehen durch Ionenradius und chemisches Verhalten dem Strontium sehr nahe, während zweiwertiges Yb zufolge der Lanthanidenkontraktion weitgehend dem Calciumion entspricht. An dieser Stelle sei deshalb auch das unterschiedliche Verhalten von Ca und Sr an Quecksilberkathoden bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen erwähnt.

¹ Senta Schois, Diss. Universität Wien, 1957.

Das relativ schwer lösliche Ytterbium(II)-sulfat kann zu einer Reindarstellung auf elektrolytischem Wege herangezogen werden². Die Reduktion von Yb mittels Na-Amalgam wurde von *Marsh*³ beschrieben, der unbeständiges Yb-Amalgam durch 2 Min. langes Schütteln einer Erdacetatlösung mit Na-Amalgam darstellen konnte. Nach diesem Autor⁴ ist auch eine elektrolytische Reduktion von Yb über Na-Amalgam aus essigsaurer Lösung möglich; sie führt jedoch zu unbefriedigenden Ausbeuten. Nach übereinstimmenden Angaben von *Marsh*³, *McCoy* und *Hammond*⁵ sowie *Möller* und *Kremers*⁶ ist bei derartigen Reduktionen nur das Acetation verwendbar.

Nach *Vickery*⁷ ist Yb-Amalgam reaktionsfähiger und elektropositiver gegen derartige Lösungen als Sm- und Eu-Amalgam; innerhalb der Reihe der Seltenen Erden nimmt demzufolge die Amalgambildung ab.

Die nachstehend ausgeführten Untersuchungen deuten darauf hin, daß es bei der Umsetzung von Yb-Salzen in Gegenwart von Na-Ionen mit Amalgam unmöglich ist, Yb aus essigsaurer Lösung zu entfernen. Die Umsetzung von Na-Amalgam mit Ytterbium(III)-acetat allein geht jedoch bevorzugt vor sich.

Zur Reinigung von Ytterbiumoxyd wurden deshalb ähnliche Versuche wie für die Gewinnung von Europium- und Samariumoxyd durchgeführt. Vorversuche zur elektrolytischen Abtrennung von Yb zeigten, daß essigsaure Lösungen, deren pH durch Zugabe von Natriumcarbonat auf 6,5 gebracht worden war, nicht zu einer gewünschten Ausbeute führen, da bereits eine Bildung von Hydroxyden an der Kathode einsetzt. Es wurde daher versucht, den pH-Bereich durch Citratlösungen, welche Yb komplex in Lösung halten, zu vergrößern.

Bei dieser Elektrolyse handelt es sich um die Umladung von Ionen (Reduktion von Yb^{2+} zu Yb^{3+}) sowie um die Abscheidung von Erd- bzw. Alkaliionen. Die Potentiale dieser Vorgänge sind gegen eine gesättigte Kalomelelektrode gemessen (Tab. 1).

Tabelle 1. Redox- und Abscheidungspotentiale

Redoxpotentiale	Abscheidungspotentiale
$\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ — 1,17 V	$\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^0$ — 2,05 V
	Na (K) — 2,15 V
	Li — 2,35 V

² A. Brukl, *Angew. Chem.* **50**, 28 (1937).

³ J. K. Marsh, *J. Chem. Soc. [London]* **1937**, 1367.

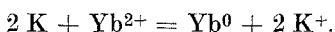
⁴ J. K. Marsh, *J. Chem. Soc. [London]* **1943**, 8.

⁵ McCoy und R. Ph. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1009 (1942).

⁶ Th. Moeller und H. E. Kremers, *Ind. Engng. Chem., Anal. Ed.* **17**, 798 (1945).

⁷ R. C. Vickery, „Chemistry of the Lanthanons“, New York **1953**, S. 139, 173.

Nach *Noddack* und *Brühl*⁸ führt die Reduktion von Sm, Eu und Yb über zweiwertige Zwischenstufen, wobei die Potentialwerte von Konzentration, Anion, pH und Leitsalz abhängen. Bei genügend großer Stromdichte erfolgt bei niedrigem pH ca. 70% des Stromtransportes durch die Wasserstoffentladung, bei höherem dagegen durch die Abscheidung der Metalle. Obwohl die Alkalimetalle unedlere Abscheidungspotentiale aufweisen als Yb, bildet sich während der Elektrolyse zuerst ein Alkali-amalgam; demnach wird Yb^{2+} reduziert gemäß:



Die Annahme, daß Alkaliionen bei der Elektrolyse von Yb eine Rolle spielen, wird durch Versuche von *Yntema*⁹ bestätigt. Eine elektrolytische Reduktion zu Metall ist ohne Anwesenheit von Alkaliionen im Elektrolyten nicht durchführbar; was die Annahme obiger Reaktion bestätigt.

Im folgenden sollen nun Versuche zu einer vollständigen präparativen Abtrennung von Yb aus Erdgemischen beschrieben werden.

Für diese Untersuchungen standen vorgereinigte Yttererdenpräparate aus der Präparatensammlung von Dr. C. Auer von Welsbach zur Verfügung, deren Zusammensetzung auf röntgenspektrographischem Wege ermittelt wurde.

Abb. 1 zeigt schematisch die Versuchsapparatur. Die zu elektrolysierende Lösung 1 befand sich in einem ca. 500 ml fassenden Gefäß I, das mit einem Doppelmantel versehen war, durch den Kühlwasser geleitet werden konnte. Als Anode 2 diente ein Platinplättchen, Durchmesser 11 mm, während die Kathode Quecksilber war (Oberfläche ca. 27 cm²). Die Stromzuführung erfolgte durch einen eingeschmolzenen Platindraht 3. Der Rührer 4 durchmischte die Lösung und bewegte das Amalgam 5. Nach Beendigung des jeweiligen Versuches konnte das gebildete Amalgam durch Öffnen der beiden Hähne in das niedriger gelegene Zersetzungsgefäß II abgelassen werden, wobei die Zerlegung des Amalgams mit einem Metallrührer (V₂A-Stahl) in Essigsäure erfolgte.

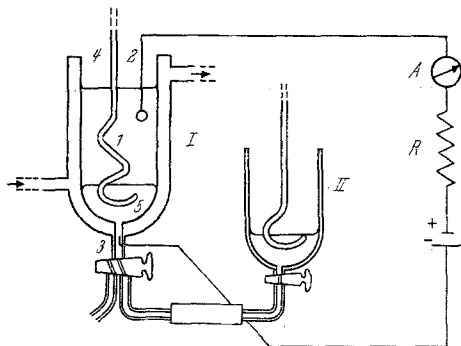


Abb. 1. Versuchsapparatur für die Ytterbium-elektrolyse

Für die Vorversuche diente eine Lösung von 15 g Erdoxyd (60% Yb, 20% Lu, Rest Tm und Er), 15 g Essigsäure, 30 g K₂CO₃ und 250 ml Wasser. Bei einer Stromdichte von 0,077 A/cm² konnte auch bei langer Elektrolyse (einige Std.) keine Bildung von Yb-Amalgam beobachtet werden.

Ein gleicher Ansatz mit 10 g LiOH statt 30 g K₂CO₃ zeigte ebenfalls keine Yb-Amalgambildung.

⁸ W. Noddack und A. Brühl, *Angew. Chem.* **50**, 362 (1937).

⁹ L. F. Yntema, *J. Amer. Chem. Soc.* **52**, 2782 (1930).

Da sich bei obigen Ansätzen ein $\text{pH} = 4,5$ gemäß dem Acetatpuffergleichgewicht einstellt, lassen sich diese negativen Ergebnisse durch Erreichen eines zu kleinen pH -Wertes deuten. Nach Ansicht verschiedener Autoren soll ein möglichst hoher pH -Wert für die Yb-Amalgambildung notwendig sein. Es lag daher auf der Hand, den pH -Wert durch erhöhte Mengen Alkali hinaufzusetzen. Bei $\text{pH} = 6,5$ beginnt jedoch Ytterbiumhydroxyd auszufallen. Dennoch erweist sich ein $\text{pH} = 7,0$ günstig für die Yb-Amalgambildung, sofern nicht alles in Form von Ytterbiumhydroxyd ausgefallen ist.

Für einen weiteren Versuch wurde daher ein von *McCoy*¹⁰ zur Trennung von Sm und Eu verwendeter Elektrolyt in etwas veränderter Form übernommen.

30 g Erdoxyde wurden als Acetate eingesetzt, mit 100 ml 25proz. Essigsäure aufgenommen und diese Lösung mit einer zweiten aus 120 g Citronensäure und 96 g Na_2CO_3 in 400 ml Wasser vereint; mit Natriumcarbonatlösung wurde dann $\text{pH} = 7,0$ eingestellt. Die Elektrolytlösung wurde solange auf dem Wasserbad stehen gelassen, bis sie kohlenstofffrei war. Nach 10 Stdn. konnte mit diesem Ansatz die Bildung von Yb-Amalgam beobachtet werden, wobei eine deutliche Gelbfärbung des Elektrolyten die Reduktionsstufe der $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ -Ionen an der Kathode anzeigt. Für die Dauer der Elektrolyse erwies sich ein Quecksilberwechsel von 10 bis 15 Min. am günstigsten. Das gebildete Yb-Amalgam wurde in das Zersetzungsgefäß abgelassen, mit ca. 50proz. Essigsäure unter Rühren zersetzt und der Elektrolyt wieder mit frischem Quecksilber beschickt. Nach etwa 50 Stdn. war die Yb-Amalgambildung beendet; aus den 30 g Erdoxyd konnten 18 g erdfreies Yb_2O_3 gewonnen werden.

Mittels weiterer Versuche sollte jenes Alkaliion gefunden werden, welches zu einer maximalen Stromausbeute führt.

1. Elektrolyse über Lithiumsalz.

Der hierfür verwendete Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

10 g Erdoxyde (ca. 50% Er, 25% Yb, 10% Tm, Rest Ho) in 60 ml 25proz. Essigsäure gelöst, 40 g Citronensäure, 24 g LiOH und 166 ml Wasser.

Nach 23 Stdn. war die Elektrolyse beendet. Es konnten 2 g erdfreies Yb_2O_3 und 8 g Restoxyde mit ca. 1—2% Yb gewonnen werden. Die maximale Stromausbeute betrug 1,4%.

2. Elektrolyse über Kaliumsalz.

Die Zusammensetzung des Elektrolyten:

10 g Erdoxyde (ca. 50% Er, 25% Yb, 10% Tm, Rest Ho) in 60 ml 25proz. Essigsäure gelöst, 40 g Citronensäure, 46 g K_2CO_3 und 166 ml Wasser.

Die Gesamtdauer der Elektrolyse betrug 27 Stdn. Es konnten wiederum 2 g erdfreies Yb_2O_3 und 8 g Restoxyde der gleichen Zusammensetzung wie vorhin gewonnen werden. Die maximale Stromausbeute lag für Kaliumsalz bei 1,2%.

¹⁰ H. N. McCoy, Inorg. Synth. II, 67 (1956).

3. Elektrolyse über Natriumsalz.

Es wurde ein Elektrolyt folgender Zusammensetzung verwendet:

10 g Erdoxyde (ca. 30% Tm, 30–40% Yb, 30% Lu, Rest Er) in 60 ml 25proz. Essigsäure gelöst, 40 g Citronensäure, 32 g Na_2CO_3 und 166 ml Wasser.

Nach $23\frac{1}{2}$ Stdn. war die Elektrolyse beendet. In diesem Falle betrug die Ausbeute 4 g erdfreies Yb_2O_3 und 6 g Restoxyde mit 1–2% Yb; die Berechnung ergab für die maximale Stromausbeute einen Wert von 2,8%.

Die hier angegebenen Zahlen sind die Mittelwerte der Stromausbeute über die gesamte Elektrolysendauer. Da fast bis zur vollständigen Entfernung des Yb elektrolysiert wurde und die Stromausbeute im Laufe der Zeit mit sinkender Konzentration des abzuscheidenden Ions stark abnimmt, sind die kleinen Zahlenwerte ohne weiteres zu verstehen; außerdem wurden die Elektrolysen mit einem etwa vierfachen Citronensäureüberschuß durchgeführt.

Bei einer entsprechenden Trennung von Sm und Eu verbleibt Yb beim Sm, während Eu ein Amalgam bildet¹¹. Es kann daher angenommen werden, daß die auftretende Komplexbildung bei zu großem Citronensäureüberschuß ein zu unedles Abscheidungspotential nach sich zieht, so daß die Gleichgewichtseinstellung $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ sowie die Reduktion zum Metall nicht mehr stattfindet, selbst wenn der pH-Wert bei der Elektrolyse stets auf 7,0 gehalten wird. Demnach setzt erst nach weitgehender Oxydation des Anions die Amalgambildung ein. Außerdem dürfen keine Fremdmetalle (z. B. Blei) vorhanden sein, da durch diese die Überspannung herabgesetzt und die Reduktion des Yb verhindert wird. Die Yb-Amalgambildung ist weit weniger konzentrationsabhängig als die Eu-Amalgambildung, eine genaue pH-Einstellung erwies sich jedoch auch für diese Versuche als notwendig.

Jedenfalls geht aus diesen Versuchen eindeutig hervor, daß die Ytterbiumabscheidung über Na-Amalgam weitaus am günstigsten verläuft. Scheinbar liegt aber bei der Yb-Amalgambildung eine gewisse Selektivität in bezug auf das Alkaliion vor, während die Amalgambildung bei Sm und Eu mit allen drei genannten Alkalimetallen Na, K und Li gleich leicht, aber nicht mit demselben Reinheitsgrad vor sich geht.

Um eine vollständige Abscheidung von Yb zu erreichen und das pH von 7,0 aufrecht zu erhalten, ist eine Zugabe von Alkaliion *während* der Elektrolyse erforderlich. Eine mehrmalige Zugabe von zusammen 10 g Alkalicarbonat erwies sich bereits bei den beschriebenen kurzzeitigen Elektrolysen als unbedingt notwendig.

Darüber hinaus wurde versucht, die maximale Stromausbeute durch Verringerung der Citronensäurekonzentration im Elektrolyten zu verbessern. Eine Elektrolyse von Seltenen Erden mit zweifachem Citronen-

¹¹ K. Rossmanith, Diss. Universität Wien, 1957.

säureüberschuß wird in einer Arbeit von *Onstott*¹² beschrieben. Hier wurde auch eine genaue Bestimmung der Stromausbeute durchgeführt.

10 g Ytterbiumoxyd wurden als Acetat eingesetzt und mit einer Lösung von 10 g Natriumcarbonat und 20 g Citronensäure versetzt. Der Elektrolyt wurde mit Na_2CO_3 auf $\text{pH} = 7,0$ gebracht; sein Volumen war 200 ml. Elektrolisiert wurde bei den bereits angegebenen Bedingungen. In Tab. 2 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt:

Tabelle 2. Stromausbeute in Abhängigkeit von der Elektrolysendauer

Zeit	Menge an Na_2CO_3	Menge an Yb_2O_3	Stromausbeute
1. Stde.	—	0,00 g	0,00%
2. Stde.	—	0,01 g	0,16%
3. Stde.	—	0,01 g	0,16%
4. Stde.	2 g	0,02 g	0,32%
5. Stde.	2 g	0,39 g	6,37%
6. Stde.	2 g	0,41 g	6,66%
7. Stde.	2 g	0,47 g	7,63%
8. Stde.	2 g	0,68 g	11,04%
9. Stde.	2 g	0,70 g	11,37%
10. Stde.	2 g	0,61 g	9,91%
weitere 14 ½ Stdn. .	29 g	5,58 g	6,25%
Restelektrolyt	—	1,04 g	—

Die Gesamtdauer der Elektrolyse betrug 24 ½ Stdn., es wurden insgesamt 8,88 g Ytterbiumoxyd abgeschieden; daher ergibt sich für die mittlere Stromausbeute ein Wert von 5,88% (bei dieser Elektrolyse wurde auf vollständige Entfernung von Yb aus dem Restelektrolyten kein Wert gelegt).

Zwei weitere gleich geführte Versuche zeigten übereinstimmende Ergebnisse. Die Stromausbeute steigt langsam an, erreicht nach ca. 9 Stdn. ein Maximum und fällt dann wieder langsam ab. Dieser Verlauf der Stromausbeute unterscheidet sich wesentlich von den Verhältnissen bei Sm und Eu, die sofort mit einer hohen Ausbeute reduziert werden.

Schließlich wurde eine Elektrolyse mit einem technischen Yttererdenpräparat durchgeführt: 30 g Erdoxyd (ca. 20% Y, 20% Dy, 7% Ho, 20% Er, 30% Yb, Spuren Tm, Gd und Lu) wurden wieder als Acetate eingesetzt und mit einer Lösung von 60 g Citronensäure und 30 g Natriumcarbonat versetzt. Der Elektrolyt wurde mit einer Natriumcarbonatlösung auf $\text{pH} = 7,0$ gebracht und bis auf etwa 500 ml eingedampft. Es ist anzunehmen, daß Spuren von Schwermetallen und Ca zugegen waren, so daß es ungefähr 10 Stdn. dauerte, bis Yb-Abscheidung zu beobachten war. Nach 30 Stdn. konnten 8 g Yb_2O_3 mit Spuren von Ho, Dy und Gd

¹² E. J. Onstott, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4451 (1959).

erhalten werden; eine längere Elektrolyse war infolge Zersetzung des Elektrolyten nicht mehr möglich.

Für die Aufarbeitung des abgetrennten Ytterbiums ist zu beachten, daß infolge der großen Mengen von mitelektrolysiertem Alkali eine Hydroxydfällung mit Ammoniak vor der Oxalatfällung notwendig ist, da bei Anwesenheit derartiger Alkalimengen in der essigsauren Lösung lösliche Natrium-Ytterbium-Oxalato-Komplexe eine quantitative Fällung unmöglich machen.

Auch der Restelektrolyt muß gesondert aufgearbeitet werden, da eine Oxalatfällung der Yttererden aus citronensaurer Lösung nicht möglich ist. Es erwies sich am einfachsten, den Elektrolyten zur Trockene einzudampfen; anschließend wurde der organische Anteil bei möglichst niedriger Temperatur verglüht, um ein Sintern und Schmelzen des Alkalicarbonats zu verhindern.

Eine präparative elektrolytische Reindarstellung von Yb aus angereicherten Präparaten (durch Ionenaustausch oder fraktionierte Kristallisation) ist jedenfalls mit einigermaßen befriedigenden Ausbeuten möglich. Ein Verhältnis von 1 Ln_2O_3 zu 4 Mol Citronensäure gibt einen geeigneten Elektrolyten. Es muß allerdings die etwas langwierige Aufarbeitung des Restelektrolyten in Kauf genommen werden.