Elektrolyse von Lösungen seltener Erden.

Von

GERHARD KRÜSS.

I.

Mit zwei Figuren im Text.

Eine Erdchloridlösung verhält sich bei der Elektrolyse wie die Lösung eines Hydroxydes in verdünnter Salzsäure; es entwickelt sich $(\text{Cl})_2$ und $(\text{H})_2$ an den Elektroden, die Erdchloridlösung verliert mehr und mehr Salzsäure und läßt, entsprechend der Verminderung des Lösungsmittels, Hydroxyd in wachsender Menge ausfallen.

In dieser Weise kann man aus den Chloridlösungen von Gemischen seltener Erden je nach Stärke und Dauer des benutzten Stromes wechselnde Mengen von Erden entfernen, wobei zu erwarten ist, daß diejenigen Basen, welche sich Salzsäure gegenüber am schwächsten verhalten, zunächst als Hydroxyde ausfallen, sowie man einen Teil der Salzsäure durch Elektrolyse zersetzt. Die stärkeren Basen werden als beständigere Chloride noch in Lösung bleiben. — Um einer Chloridlösung seltener Erden die Salzsäure in allen Teilen der Flüssigkeit möglichst gleichmäßig¹ zu entziehen, kamen Elektroden mit großer Oberfläche zur Anwendung. Die hierbei benutzte Versuchsanordnung war die folgende:

Die möglichst neutrale² Lösung des Erdchlorides, die etwa 3 g Erde auf 200 ccm Lösung enthielt, wurde in ein Becherglas von 15 cm Durchmesser gegeben. Der inneren Peripherie des letzteren entlang erstreckte sich die negative Elektrode; dieselbe bestand aus einem Kupferdrahtnetz, in Gestalt eines Zylindermantels, und reichte vom Boden des Gefäßes bis zur Oberfläche der Flüssigkeit. Als positiver Pol diente die Kohle eines Bunsenelementes, welche, in der Axe des Glases stehend, durch Glasstäbe von der Be-

¹ Dieses ist erforderlich, um zu verhindern, daß an verschiedenen Stellen der Flüssigkeit der Salzsäuregehalt ungleich wird, und hierdurch schwache und starke Basen aus der Reihe der seltenen Erden sich aus den verschiedenen Teilen der Lösung gleichzeitig abscheiden.

² Durch Abdampfen auf dem Wasserbade zu erreichen.

rührung mit dem negativen Pol ausgeschlossen war. Den Strom lieferten vier BUNSENELEMENTE, welche hintereinander — der Zinkpol des einen mit dem Kohlepol des anderen Elementes verbunden — geordnet waren. Dabei erwärmte sich die Flüssigkeit auf 40° und schied innerhalb 10 Minuten 0.4 g Erde als schweres, dichtes Hydroxyd ab; das Aussehen der Fällung ist ein ganz anderes als dasjenige des voluminösen, leichten Niederschlages, wie man ihn durch Ammoniakfällung aus Chloridlösungen seltener Erden erhält. Die durch Elektrolyse erhaltene erste Ausscheidung wurde abfiltriert, das Filtrat abermals ungefähr 10 Minuten dem Strom in gleicher Weise ausgesetzt und so eine zweite, dritte u. s. w. Fraktion von Hydroxyd aus dem angewandten Gemische seltener Erden ausgeschieden. Um die Wirkungsweise dieses Verfahrens zu zeigen, sei ein Versuch mitgeteilt, bei welchem eine Yttererde in Chloridlösung der Elektrolyse unterworfen wurde:

Die angewandte Yttria war analysiert; aus dem Resultat der Äquivalentbestimmung berechnete sich: $R = 97.1$ für die vorliegende Erde. Sie war das zweite Glied einer Fraktionsreihe, in welche ein größeres Yttriamaterial durch Füllen von Erdchlorid mit Anilin in alkoholischer Lösung zerlegt worden war:

1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung
^{III} R = 99.58	^{III} R = 97.7	^{III} R = 102.5

Dieses, graphisch dargestellt, ergibt Fig. 1. — Durch Anilin, wie durch Ammoniak wird in der 1. Fällung im allgemeinen schwächer basisches Oxyd als in der 2. Fällung, und in der 3. Fraktion stärkere Basen als in der 2. Fällung niedergeschlagen; Bestandteile der 1., wie auch der 3. Fällung¹ müssen nach dem allgemeinen Verhalten der seltenen Erden zum Teil auch in der 2. Fällung vorhanden sein. Bei weiterer

Figur 1.

Verarbeitung der letzteren nach einer Methode, welche die Bestandteile auch dieser Fraktion (No. 2) wiederum nach ihrer Basizität ordnet, müßte sich eine ähnliche Fraktionsreihe aus Fällung No. 2 ergeben, wie sie durch oben aufgeführte Fraktionen in Fig. 1 durch das ursprüngliche Material dargestellt ist.

Die soeben charakterisierte, unreine Yttria (2. Fällung, $R = 97.7$) wurde nun in Chloridlösung der Elektrolyse unterworfen und durch

^{III}
¹ R von Fraktion 1, wie von Fraktion 3 ist im obigen Falle $> R$ von Fraktion 2.

partielle Ausscheidung von Hydroxyd in fünf Fraktionen zerlegt. — Zur Ausscheidung der einzelnen Niederschläge waren je 10 Minuten erforderlich. Nach Bestimmung des Verbindungsgewichtes der Erden berechnen sich folgende mittlere Werte für $\overset{\text{III}}{R}$ in den einzelnen Anteilen:

Abscheidungen durch Elektrolyse				
No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	Rest
107.39	93.5	105.23	107.7	137.31

was, graphisch dargestellt, Fig. 2 ergibt.

Figur 2.

Es entspricht diese Kurve vollkommen den Erwartungen, wie man sie in Bezug auf die Zerlegung des Materiales $\overset{\text{III}}{R} = 97.1$, entsprechend Fig. 1, haben konnte, ja es steigen die beiden Äste der Kurve, rechts und links vom Minimum ($\overset{\text{III}}{R} = 93.5$) jetzt noch bedeutend steiler an, als in Fig. 1.

Hiernach scheint die Elektrolyse von Lösungen seltener Erden ein geeignetes Mittel zur Verarbeitung der Erden darzubieten; die Untersuchung dieses Gegenstandes wird fortgesetzt. — Obige Versuche wurden von Herrn Assistent Dr. KARL HOFMANN durchgeführt, wofür ich demselben zu Dank verpflichtet bin.

Chemisches Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.