

## Eine neue Methode zur Darstellung von Verbindungen zweiwertiger Erden

Von Dr.-Ing. habil. L. HOLLECK

und Prof. Dr. W. NODDACK

Institut für physikalische Chemie

der Universität Freiburg i. B.

Eingeg. 27. Juli 1937

Inhalt: I. Einleitung und Prinzip der Methode. — II. Darstellung des Strontiumamalgams. — III. Ausführung der Reduktionsversuche. — IV. Reduktionsversuche an einzelnen Erden: 1. Samarium, 2. Ytterbium, 3. Europium, 4. Scandium, 5. Gadolinium, 6. Cer, 7. Praseodym, 8. Neodym, 9. Neodym + Samarium. — V. Zusammenfassung.

### I. Einleitung und Prinzip der Methode.

Bis vor kurzem waren aus der Reihe der seltenen Erden nur drei bekannt, die in der Lage sind, außerhalb der allen Erden charakteristischen dritten Valenzstufe auch noch zweiwertig Verbindungen zu bilden. Es waren dies die Elemente Samarium, Europium und Ytterbium. Aus den Arbeiten von Matignon und Cazes<sup>1)</sup> über Samarium, von Urbain und Bourion<sup>2)</sup> über Europium und von Jantsch<sup>3)</sup> und Klemm<sup>4)</sup> über Ytterbium wissen wir, daß die Trihalogenide dieser Erden sich bei Rotglut durch Wasserstoff zu Dihalogeniden reduzieren lassen. Yntema<sup>5)</sup>, Marsh<sup>6)</sup> und Prandtl<sup>7)</sup> konnten später zeigen, daß bei den drei genannten Erden eine derartige Reduktion zur zweiten Wertigkeitsstufe auch in wäßriger Lösung, und zwar bei der Elektrolyse eintreten kann. Brukl<sup>8)</sup> benutzte die Entstehung des zweiwertigen Europiums und Ytterbiums bei kathodischer Reduktion zur selektiven Abtrennung dieser beiden Erden aus Erdengemischen. Von den Verbindungen der zweiwertigen Erden Samarium, Europium und Ytterbium sind nur die des Europiums gegenüber Wasser einigermaßen stabil. Die Verbindungen des zweiwertigen Ytterbiums und Samariums oxydieren sich in Gegenwart von Wasser rasch zur dreiwertigen Stufe<sup>9)</sup>.

Bei allen anderen Erden lagen keine Anhaltspunkte für die Entstehung niederwertiger Verbindungen vor. Nun wurden an dieser Stelle vor einiger Zeit Messungen über die Reduktionspotentiale der dreiwertigen Erden veröffentlicht<sup>10)</sup>. Aus diesen Messungen ergab sich der unerwartete Befund, daß an der Quecksilber-Tropfkathode alle Erden in wäßriger Lösung — wenigstens vorübergehend — zweiwertig auftreten können. Aus der Lage und der Gestalt der gemessenen Stromspannungskurven folgte deutlich, daß es sich bei der Reduktion um zweiwertige Formen der Erden handelte. Bei höherer Spannung werden diese zweiwertigen Erden zu Metallamalgam entladen. Die Stabilität der zweiwertigen Formen ließ sich aus dem Unterschied von Entladungs- und Reduktionspotential berechnen (vgl. Tab. 1, Spalte 5, der Arbeit von Noddack u. Brukl). Den größten Stabilitätsbereich unter allen Erden besitzt das Europium. In  $\frac{1}{100}$  molarer Lösung hat dieser Bereich eine Breite von 1,800 V, dann folgt das Ytterbium mit einem Bereich von 0,575 V, hierauf das Samarium mit

0,290 V. Dann kommen vor allen anderen Erden die Elemente Scandium und Gadolinium mit 0,160 und 0,145 V. Bei den übrigen Erden liegen die Stabilitätsbereiche zwischen 0,11 und 0,065 V.

Aus dem Nachweis eines meßbaren Stabilitätsbereichs bei sämtlichen Erden zogen wir den Schluß, daß es unter geeigneten Versuchsbedingungen möglich sein müßte, alle Erden auch präparativ in zweiwertiger Form zu gewinnen.

Eine Andeutung hierfür hatte sich schon aus den Versuchen von Brukl<sup>11)</sup> bei der Abscheidung des Europiums aus gadoliniumreichen Erdengemischen ergeben; wie sich aus einer Tabelle seiner Arbeit zeigt, haftet dem kathodisch ausgeschiedenen Europium neben Samarium auch Gadolinium hartnäckig an. Man könnte sich dieses Mitgehen des Gadoliniums in das Elektrolysat so erklären, daß auch Gadolinium vorübergehend zweiwertig wird, sich dann allerdings leicht oxydiert, aber mit dem Europium und Samarium zusammen in dem Kristallgitter des von Brukl verwendeten Strontiumsulfats hängenbleibt.

Es lag daher der Gedanke nahe, die Elektrolyse zum Studium der Entstehung zweiwertiger Erdenverbindungen zu verwenden. Zu diesem Zweck wurden Erdengemische hergestellt, in denen alle 16 Erden in annähernd gleicher Konzentration enthalten waren. Diese Erden wurden als Sulfate in schwefelsaurer Lösung elektrolysiert (vgl. die Anordnung von Brukl). Über der Quecksilberkathode befand sich eine Schicht von Strontiumsulfat. Nach Beendigung der Elektrolyse wurden die im Strontiumsulfat befindlichen Erden ausgezogen und röntgenspektroskopisch analysiert. Es zeigte sich in mehreren Fällen eine deutliche Verschiebung der Zusammensetzung des im Strontiumsulfat befindlichen Erdengemisches gegenüber der Zusammensetzung der Erden in der Lösung. Die erhaltenen Anreicherungen einzelner Erden (mit Ausnahme von Europium, Ytterbium und Samarium) erwiesen sich aber zu gering, als daß die Elektrolyse für eine wirksame selektive Abtrennung anderer Erden brauchbar wäre. Im allg. zeigte die chemische Untersuchung der nach der Elektrolyse in dem kathodischen Strontiumsulfat enthaltenen Erden, daß diese (wiederum mit Ausnahme von Samarium, Europium, Ytterbium) nicht zweiwertig, sondern dreiwertig vorliegen. Auch in diesen Fällen ist ebenso wie in dem vorher geschilderten Fall des Gadoliniums wohl daran zu denken, daß einzelne Erden zweiwertig in das Gitter des Strontiumsulfats eintreten, sich aber dann in Berührung mit Wasser oxydieren. Diese elektrolytischen Versuche sollen noch fortgesetzt werden. Aus den bisherigen Untersuchungen ergab sich, daß man erheblich rascher arbeiten mußte, als dies bei der Elektrolyse möglich war, wenn man die abgeschiedenen Erden wirklich zweiwertig erhalten wollte.

Nun hat das Strontium in 1 n-Lösung ein Amalgamationspotential von  $-2,09$  V; dieses Potential ist unedler als die Reduktionspotentiale aller dreiwertigen Erden. Es war daher wahrscheinlich, daß sich mit Hilfe von Strontiumamalgam — wenigstens vorübergehend — alle Erden aus der dreiwertigen zur zweiwertigen Stufe reduzieren lassen.

<sup>11)</sup> A. Brukl, l. c.

<sup>1)</sup> C. Matignon u. E. Cazes, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **142**, 83 [1906].

<sup>2)</sup> G. Urbain u. F. Bourion, ebenda **153**, 1156 [1911].

<sup>3)</sup> G. Jantsch, H. Rüping u. W. Kunze, Z. anorg. allg. Chem. **161**, 215 [1927] und G. Jantsch, N. Skalla u. H. Jawurek, ebenda **201**, 207 [1931].

<sup>4)</sup> W. Klemm u. W. Schüth, ebenda **184**, 353 [1929].

<sup>5)</sup> L. F. Yntema, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2782 [1930] und R. W. Ball u. L. F. Yntema, ebenda **52**, 4264 [1930].

<sup>6)</sup> I. K. Marsh, J. chem. Soc. London **1934**, 1972.

<sup>7)</sup> W. Prandtl, Z. anorg. allg. Chem. **209**, 13 [1932].

<sup>8)</sup> A. Brukl, diese Ztschr. **49**, 159 [1936] und **50**, 25 [1937].

<sup>9)</sup> G. Jantsch, H. Grubitsch u. E. Lischka, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 293 [1937].

<sup>10)</sup> W. Noddack u. A. Brukl, diese Ztschr. **50**, 362 [1937].

Die Reaktion sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

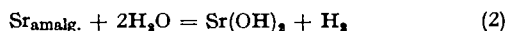


Man konnte hoffen, daß das nach dieser Gleichung entstehende Strontiumsulfat wenigstens einen Teil der zweiwertig gewordenen Erden isomorph in sein Gitter einbauen und vielleicht vorübergehend vor der Oxydation schützen würde.

Einige Vorversuche zeigten, daß man in der Tat eine Reihe von dreiwertigen Erden in schwefelsaurer Lösung durch Strontiumamalgam reduzieren kann. Es wurde daher eine Methode zur einfacheren und sicheren Darstellung zweiwertiger Erdensulfate mit Hilfe von Strontiumamalgam ausgearbeitet. In der vorliegenden Arbeit sollen einige derartige Versuche zur Reduktion der Erden Samarium, Ytterbium, Europium, Scandium, Gadolinium, Cer, Praseodym und Neodym beschrieben werden.

Ehe wir aber auf diese Versuche näher eingehen, wollen wir uns darüber klar werden, welchen Bruchteil der in Lösung vorhandenen Erden man überhaupt in reduzierter Form erwarten darf.

Bei der Einwirkung von Strontiumamalgam auf die Erdensulfatlösungen wird der obigen Gleichung (1) auch eine Zersetzung des Wassers nach der Gleichung



parallel gehen.

Die Lösung wird also immer basischer werden, und es wird sich neben dem Strontiumsulfat auch Strontiumhydroxyd auscheiden. Durch Umsetzung dieses Strontiumhydroxyds mit dem gelösten Erden(III)-sulfat werden auch Erdenhydroxyde in den Strontiumsulfat-hydroxyd-Niederschlag eingehen. Will man diese Nebenreaktion nach Möglichkeit verhindern, so muß man die Erdenlösungen schwefelsauer machen, und zwar um so mehr, je mehr Strontiumsulfat und zweiwertiges Erdensulfat man entstehen lassen will.

Die Reaktion (1) (Reduktion der dreiwertigen Erden) wird gegenüber der Reaktion (2) (Wasserzersetzung) um so wahrscheinlicher sein,

1. je größer die Konzentration des Erdensulfats in der Lösung ist,
2. je tiefer das Reduktionspotential der zu reduzierenden Erde liegt,
3. je größer der Stabilitätsbereich der zweiwertigen Stufe der behandelten Erde ist.

Zu 1. Die Konzentration der gesättigten Lösungen von Erdensulfaten, die man optimal verwenden kann, liegt zwischen 540 g im Liter bei Scandium und 25 g im Liter bei Europium.

Zu 2. Die Lage der Reduktions- und Amalgamationspotentiale steht in der bereits genannten Tab. 1 in der Arbeit von Noddack und Brukl. Da aber diese Potentiale für  $1/100$  molare Erdsulfatlösungen gemessen wurden, mußten sie für den vorliegenden Fall auf die gesättigten Erdensulfatlösungen umgerechnet werden. Diese Umrechnung wurde in folgender Weise vorgenommen:

Die Potentialabhängigkeit von der Konzentration ist durch die Gleichung

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln c$$

gegeben, wobei in dem vorliegenden Fall  $\epsilon_0$  das Potential für die  $1/100$  molare Lösung darstellt und die Konzentration  $c$  als ein Vielfaches dieser „Normal“-Konzentration der Berechnung zugrunde zu legen ist. Das Korrektionsglied ergibt theoretisch den Wert von 0,058 V pro Zehnerpotenz Konzentrationsänderung und einwertiger Entladungsstufe ( $n = 1$ ). Im Rahmen der Untersuchungen über die Stromspannungskurven wurde jedoch experimentell eine Änderung von 0,061 V für diesen Konzentrationsunterschied bestimmt. Mit letzterem Wert wurde daher auch die vorliegende Umrechnung durchgeführt. Bei den Amalgamierungspotentialen, wo es sich um eine Entladung über zwei Stufen handelt ( $n = 2$ ), ist demnach 0,030<sub>5</sub> V pro Zehnerpotenz Konzentrationsänderung anzusetzen.

Für Samarium folgen daraus die Potentiale in einer bei 20° gesättigten Sulfatlösung:

$$\epsilon_{3 \rightarrow 2} = -1,720 + 0,061 \log 4,41 = -1,681 \text{ V.}$$

$$\epsilon_{2 \rightarrow 0} = -2,010 + 0,030_5 \log 4,41 = -1,990 \text{ V.}$$

Der Stabilitätsbereich für das Sm(II)-sulfat ergibt sich zu 0,309 V.

Tabelle 1.

Element		Löslichkeit des Sulfats		Stabiles Hydrat	$\epsilon_{3 \rightarrow 2}$	$\epsilon_{2 \rightarrow 0}$	Stabilitätsbereich von XSO
		$\frac{1}{2} \text{X}_2(\text{SO}_4)_3$ in 100 cm <sup>3</sup>	Mol/l				
Sc	21	54,61	1,44	5 H <sub>2</sub> O	-1,498	-1,724	0,226
Y	39	8,90	0,191	8 H <sub>2</sub> O	-1,717	-1,841	0,124
La	57	2,60	0,0459	9 H <sub>2</sub> O	-1,895	-2,020	0,125
Ce	58	-9,85	0,176	9 H <sub>2</sub> O	-1,829	-1,972	0,143
Pr	59	11,30	0,198	8 H <sub>2</sub> O	-1,796	-1,950	0,154
Nd	60	6,55	0,117	8 H <sub>2</sub> O	-1,805	-1,927	0,122
Sm	62	2,60	0,0441	8 H <sub>2</sub> O	-1,681	-1,990	0,309
Eu	63	2,50	0,0422	8 H <sub>2</sub> O	-0,672	-2,491	1,819
Gd	64	2,81	0,0467	8 H <sub>2</sub> O	-1,769	-1,935	0,166
Tb	65	3,44	0,0568	8 H <sub>2</sub> O	-1,784	-1,902	0,118
Dy	66	4,83	0,0789	8 H <sub>2</sub> O	-1,745	-1,878	0,133
Ho	67	7,56	0,123	8 H <sub>2</sub> O	-1,724	-1,852	0,128
Er	68	13,79	0,221	8 H <sub>2</sub> O	-1,688	-1,834	0,146
Tu	69	19,8 *)	0,316	8 H <sub>2</sub> O	-1,679	-1,804	0,125
Yb	70	25,81	0,407	8 H <sub>2</sub> O	-1,332	-1,956	0,624
Cp	71	32,10	0,503	8 H <sub>2</sub> O	-1,651	-1,768	0,117

\*) Interpoliert.

In Tab. 1 haben wir die Daten für sämtliche Erden zusammengestellt.

Spalte 1 enthält die Symbole der 16 Erden und ihre Ordnungszahlen, Spalte 2 die gelöste Menge von anhydrichem Sulfat in 100 cm<sup>3</sup> Lösung bei 20°, Spalte 3 die Löslichkeit in Mol pro Liter umgerechnet, Spalte 4 die Zusammensetzung der stabilen Bodenkörper. Die Daten über die Löslichkeit wurden zumeist einer Arbeit von Jackson und Rienäcker<sup>12)</sup> entnommen. Für Thuliumsulfat wurde der Wert von uns interpoliert. Spalte 5 zeigt die Reduktionspotentiale der einzelnen Erden in ihrer gesättigten Sulfatlösung. In Spalte 6 stehen die entsprechenden Amalgamationspotentiale, Spalte 7 enthält die Stabilitätsbereiche in Volt, die sich als Differenz zwischen den Spalten 6 und 5 ergeben.

Qualitativ zeigt Spalte 7 das bereits geschilderte Bild der Stabilitätsbereiche. Europium steht bei weitem an der Spitze, dann folgen Ytterbium und Samarium, hierauf Scandium und Gadolinium und schließlich die anderen Erden.

Bei der Reduktion der dreiwertigen und Entstehung der zweiwertigen Erden sollte unter den hier gegebenen Bedingungen ein Teil der Erden(II)-sulfate in das Strontiumsulfat eingebaut werden. Man durfte aber erwarten, daß ein anderer Teil der zweiwertigen Erdensulfate, soweit sie merklich löslich sind, in die wäßrige Lösung geht und je nach der Stabilität dort längere oder kürzere Zeit nachweisbar bleibt. Es mußten daher nach der Einwirkung des Strontiumamalgams auf die wäßrige Erden(III)-sulfat-Lösung sowohl Lösung wie Niederschlag auf das Vorhandensein zweiwertiger Erden untersucht werden.

## II. Darstellung des Strontiumamalgams.

Zur Herstellung des Strontiumamalgams wurde der in Abb. 1 wiedergegebene Apparat benutzt. Die gesättigte Strontiumchlorid-Lösung befand sich in der Elektrolysenzelle a; ihr Volumen betrug etwa 300 cm<sup>3</sup>. Als Kathode b dienten 600 g reines, dest. Quecksilber, dem der Strom durch einen dicken Platindraht c zugeführt wurde. Der Anodenraum war durch ein Tondaphragma d vom Kathodenraum getrennt. Als Anode wurde ein Graphitstab e von 10 mm Dmr. benutzt; die Elektrolyse verläuft am günstigsten und mit der besten Stromausbeute bei etwa 40°. Da das Strontiumamalgam bereits bei einem Gehalt von 1,3 Gew.-% Strontium bei 40° fest wird, mußte die Elektrolyse abgebrochen werden, sobald das Amalgam eine breiige Konsistenz erlangt hatte. Im allg. wurde mit einer Stromstärke von 6,5 A, was bei 24 cm<sup>2</sup> Kathodenfläche einer Stromdichte von 0,27 A/cm<sup>2</sup> entspricht, etwa  $1\frac{1}{2}$  h elektrolysiert. Wegen der starken Erwärmung beim Stromdurchgang wurde das Elektrolysengefäß innen und außen gekühlt (Kühlschlangen f und g) und die Temperatur während der ganzen Elektrolyse auf 38–40° gehalten.

Nach beendeter Elektrolyse wurde zuerst die Elektrolytlösung abgegossen, dann das Amalgam aus der Zelle entfernt, mehrmals mit reinem Wasser geschüttelt und nach Abtrennung des Wassers mit Filterpapier getrocknet. Das Strontiumamalgam war bei

<sup>12)</sup> Jackson u. Rienäcker, J. chem. Soc. London 1930, 1687.

Zimmertemperatur fast fest, silberglänzend und ließ sich unter Luftabschluß aufbewahren. Aus Elektrolysenversuchen mit nicht ganz reinem Strontiumchlorid, das vor allem etwas Natrium und eine Spur Eisen enthielt, hatte sich ergeben, daß besonders ein Natriumgehalt des Strontiumamalgams für die Reduktion der Erden ungünstig ist. Es wurde daher das Strontiumchlorid vor der Elektrolyse mehr-

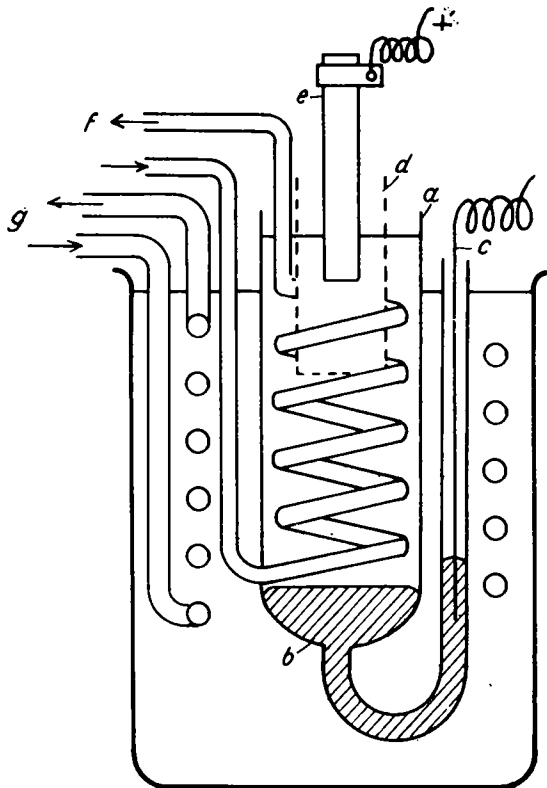


Abb. 1.

fach durch Umkristallisieren gereinigt. Ferner erwies es sich als vorteilhaft, den Strontiumchlorid-Elektrolyten beim Elektrolysieren ein wenig salzsauer zu halten. Von Wichtigkeit war auch die möglichst völlige Fernhaltung des anodisch entstehenden Chlors vom Kathodenraum. Wenn auch die konz. Strontiumsulfatlösung in der Wärme nur wenig Chlor löst, so wurde doch die Füllung des Anodenraums mit Strontiumchloridlösung nach je 15 min erneuert, um nach Möglichkeit zu verhindern, daß gelöstes Chlor durch Diffusion durch die Tonzelle in den Kathodenraum gelangte.

### III. Ausführung der Reduktionsversuche.

Das Reduktionspotential des nach Abschnitt II gewonnenen konzentrierten Strontiumamalgams ist so hoch, daß es nicht nur die dreiwertigen Erdenionen zu zweiwertigen entläßt, sondern auch die zweiwertigen Ionen zu amalgamierten Metallen reduziert. Durch Versuche konnte gezeigt werden, daß beim Schütteln konzentrierter Erdensulfatlösungen mit starkem Strontiumamalgam bei den meisten Erden Metall entsteht. Da es nicht beabsichtigt war, diese Reduktion bis zum Metall durchzuführen, und da uns Spuren von Erdenmetall bei unseren Versuchen gestört hätten, mußten wir das Reduktionspotential des Strontiumamalgams so weit herabdrücken, daß nur die Reduktion der Erdenionen zur zweiten Wertigkeitsstufe eintrat.

Wir verdünnten daher vor jedem Reduktionsversuch das Amalgam solange mit reinem Quecksilber, bis das gemessene Reduktionspotential des Amalgams unter dem Amalgamationspotential der betreffenden Erde lag (vgl. Spalte 6 in Tab. 1).

Das Amalgam wurde hierauf in eine Präparatenflasche gefüllt und mit 50 cm<sup>3</sup> der bei 0° gesättigten und schwach angesäuerten Lösung des Erdensulfats übergossen. Während 2–4 min langem Umschwenken bildete sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung eine Suspension von Strontiumsulfat, das einen Teil der zur zweiten Wertigkeitsstufe reduzierten Erdensulfate in sein Kristallgitter einbaute. In einigen Fällen war dieser Einbau durch eine mehr oder minder lebhaftere Färbung des Strontiumsulfats erkennbar. Nach dem Behandeln der Erdenlösung mit dem Amalgam wurde dieses im Scheidetrichter abgetrennt, die Suspension in ein Zentrifugenglas gegossen und 3 min lang mit 3000 Umdrehungen in der Minute zentrifugiert. Dann wurde die klare Lösung (Lösung A) abgegossen

und der am Boden des Gefäßes festhaftende Niederschlag von Strontiumsulfat in Eiswasser aufgeschwemmt und nochmals ausgeschleudert. So entstanden eine Lösung B und ein Niederschlag C. Da man, wie bereits erwähnt, annehmen konnte, daß bei eingetretener Reduktion das zweiwertige Erdsulfat sowohl in den Lösungen als auch im Niederschlag enthalten war, waren die beiden Lösungen A und B und der Niederschlag C auf ihren Gehalt an zweiwertigen Erden zu prüfen. Man konnte beobachten, daß die Lösung B, die beim Waschen des Niederschlags C entstand, in allen Fällen, wo Lösung A Erden(II)-sulfat enthielt, auch noch einen Reduktionswert aufwies.

Zur Bestimmung des Reduktionsfaktors von Lösung und Niederschlag, d. h. zur Messung des Gehalts an zweiwertigen Erden, wurden verschiedene Oxydationsmittel auf ihre Eignung hin untersucht. Nicht brauchbar zeigten sich Kaliumpermanganat und Jodlösung; dagegen erwies sich saure Ferriammonsulfatlösung als gut verwendbar. Es wurde daher mit den Lösungen A, B und dem Niederschlag C folgendermaßen verfahren: Zuerst wurden einige Kubikzentimeter angesäuerte Ferriammonsulfatlösung (frei von Ferrosalz) zugegeben — bei den Niederschlägen mit Wasser verdünnt — und die so entstandene Lösung eine Weile stehengelassen, da besonders die Oxydation des im Strontiumsulfat eingebetteten Erden(II)-sulfats meist längere Zeit erforderte. Das bei dieser Oxydation der zweiwertigen Erden entstandene Ferrosulfat wurde mit  $\frac{n}{10}$  bzw.  $\frac{n}{100}$  Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert. Da die Lösung A und auch die Waschlösung B neben den zweiwertigen Erden einen Überschuß an unreduzierten oder wieder oxydierten dreiwertigen Erden enthielt, war eine Bestimmung ihres Gesamtgehalts an Erden ohne Interesse. In einigen Fällen wurden Teile der Lösung A verschiedene Zeiten lang stehengelassen, ehe Ferriammonsulfat zugegeben wurde. Auf diese Weise erhielten wir Daten über die Stabilität des Erden(II)-sulfats in Lösung. Um einen Anhaltspunkt über die Menge und Stabilität des in Strontiumsulfat isomorph eingebauten Erden(II)-sulfats zu gewinnen, wurde der Gesamt-erdengehalt des Strontiumsulfats bestimmt.

### IV. Reduktionsversuche an einzelnen Erden.

**1. Samarium.** Wir begannen unsere Reduktionsversuche mit Samarium(III)-sulfat. Bei dem Samarium(II)-sulfat war im eingebauten Zustande, wie die Versuche von Brukl schon gezeigt hatten, eine merkliche Stabilität zu erwarten, außerdem zeichnet es sich durch eine lebhaft gelbe bis rote Färbung aus, so daß seine Entstehung schon qualitativ leicht beobachtet werden konnte. Als Ausgangspräparat diente ein röntgenspektroskopisch reines Samariumoxyd<sup>13)</sup>, das durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure in Samariumsulfat verwandelt wurde. Durch Schütteln mit Eiswasser wurde eine konzentrierte Lösung des Oktahydrats hergestellt (Ausführung der Reduktionsversuche s. Abschnitt III). Die Suspension von Strontiumsulfat färbte sich schnell gelbrot bis feuerrot, und nach dem Zentrifugieren entstand eine schwach gelbe Färbung der Lösung, die in wenigen Minuten verschwand. Durch Titration ergab sich, daß 40 cm<sup>3</sup> Lösung 1,3 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{100}$  KMnO<sub>4</sub> verbrauchten. Diese Menge entspricht 0,003 g gelöstem SmSO<sub>4</sub>. Hieraus ergibt sich, daß in 100 cm<sup>3</sup> 0,0075 g SmSO<sub>4</sub> im Augenblick der Zugabe des Ferriammonsulfats gelöst waren. Diese Löslichkeit stellt naturgemäß einen Grenzwert dar, denn die Gelbfärbung der Lösung und damit ihr Gehalt an Samarium(II)-sulfat verminderte sich in wenigen Minuten stark. Messungen über die Halbwertszeit des gelösten Samarium(II)-sulfats und eine Bestimmung seiner wirklichen Löslichkeit werden noch vorgenommen.

Der rote Niederschlag verlor seine Farbe selbst bei zweimaligem Waschen und vorsichtigem Trocknen nicht. Das in Strontiumsulfat eingebaute Samarium(II)-sulfat zeichnet sich also durch eine merkliche Stabilität aus. Mit Teilen dieses Niederschlags wurden folgende Reaktionen ausgeführt: 1. Ammoniak ergab im Laufe von mehreren Stunden keine Aufhellung der Farbe; nach einigen Tagen verblaßte diese. 2. Kalilauge zeigte ebenfalls erst nach einigen Tagen ein Verschwinden der Farbe. 3. Kaliumferrocyanidlösung zeigte in

<sup>13)</sup> Die Zusammensetzung der hier benutzten Erden entspricht der von Noddack u. Brukl, l. c., wiedergegebenen.

einigen Stunden keine Einwirkung. 4. Dinatriumphosphatlösung ergab in einigen Tagen keine Einwirkung; nach einigen Wochen jedoch war der früher gelb-rote Niederschlag rosa geworden. 5. Ammoniumsulfidlösung zeigte keine Veränderung. 6. Wasserstoffsuperoxyd (30%) entfärbte im Laufe von mehreren Tagen. 7. Konz. Salpetersäure entfärbte sehr schnell. 8. Beim Stehen unter 10%iger Natriumcarbonatlösung färbte sich der Niederschlag allmählich tiefgrün, die Reaktion trat schnell beim Erwärmen ein; durch Zentrifugieren ließ sich zeigen, daß die grüne Färbung nicht der Lösung, sondern dem Niederschlag angehört. Auch dieser grüne Niederschlag zeigte nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure gegenüber Ferriammonsulfat einen Reduktionsfaktor, der nicht merklich kleiner ist als der des aliquoten Teiles an unbehandeltem, rotem Niederschlag. Das zweiwertige Samarium übersteht also die Umwandlung des einhüllenden Strontiumsulfats in Carbonat fast ohne Oxydation.

An mehreren Proben des rotgelben Strontium-Samarium-(II)-sulfats wurde schließlich der Gehalt an Erden bestimmt. Es ergaben sich folgende Daten: Probe 1 zeigte einen Verbrauch von  $0,6 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$ , entsprechend 10,4 mg reduziertem  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  gegenüber einer analytisch bestimmten Gesamt-Samariummenge von 12,1 mg  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ; Probe 2 verbrauchte  $1,45 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$  entsprechend 25,3 mg  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  und analytisch bestimmt 33,9 mg  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ; Probe 3 verbrauchte  $3,1 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$  (54,1 mg  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) bei 87,9 mg Gesamtmenge  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ; Probe 4 benötigte  $4,3 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$  (75 mg  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) bei 108,2 mg insgesamt nachgewiesenem  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Nach den vorstehenden Analysendaten ergaben sich etwa 70% der im Strontiumsulfat, jeweils 1 bis 1,5 g  $\text{SrSO}_4$ , vorhandenen gewesenen Samariummengen als zweiwertig.

Bei dem Reduktionsversuch setzte sich ein Teil des rotgelben Samarium-(II)-haltigen Strontiumsulfats an der Innenwand der Schüttelflasche ab. Dieser Wandbelag ließ sich vielfach mit Wasser waschen und ergab bei einem Verbrauch von 1,4 und  $0,4 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$  einen besonders hohen Gehalt an Samarium-(II)-sulfat.

**2. Ytterbium.** Die nächsten Reduktionsversuche wurden mit gesättigter Ytterbium-(III)-sulfat-Lösung ausgeführt. Da Ytterbium-(III)-sulfat erheblich leichter löslich ist (vgl. Tab. 1) als Samarium-(III)-sulfat, da sein Reduktionspotential tiefer liegt und sein Stabilitätsbereich größer ist als der des Samariums, konnte man von vornherein erwarten, daß sich vom Ytterbium ein erheblich größerer Anteil reduzieren würde. In der Tat ergab sich nach dem Reduktionsversuch eine grün gefärbte Suspension, die sich beim Zentrifugieren in einen fast weißen Niederschlag und in eine lebhaft grün gefärbte Lösung A trennte. Beim Auswaschen des Niederschlags entstand eine Lösung B, die ebenfalls noch merklich grün gefärbt war. Die Titration zeigte, daß  $40 \text{ cm}^3$  der Lösung A  $11 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{100} \text{ KMnO}_4$  verbrauchten. Dieser Verbrauch entspricht  $0,074 \text{ g}$  gelöstem Ytterbium-(II)-sulfat in  $100 \text{ cm}^3$  im Augenblick der Zugabe des Ferriammonsulfats. In einer zweiten Probe,  $20 \text{ cm}^3$  einer Lösung A, wurden  $5 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{100} \text{ KMnO}_4$ -Lösung verbraucht, was der oben genannten Menge gelösten (II)-Sulfats nahe kommt. Auch diese Werte stellen nur einen unteren Grenzwert der Löslichkeit von  $\text{YbSO}_4$  dar. Die Angaben von Bruhl führen zu ungefähr 10mal größeren Zahlen. Durch Messung der Halbwertszeit des gelösten Ytterbium-(II)-sulfats soll seine Löslichkeit noch bestimmt werden. Mit dem Niederschlag von Strontium-Ytterbium-(II)-sulfat wurden bisher nur wenige qualitative Untersuchungen ausgeführt. Da sich beim Samarium-Niederschlag der lebhafte Farbwechsel von Rot in Grün beim Umwandeln des Strontiumsulfats in Carbonat gezeigt hatte, wurde diese Reaktion auch beim zweiwertigen Ytterbium untersucht. Es zeigte sich, daß der weiße Niederschlag (der aber, wie die Lösungsversuche ergeben hatten, noch merkliche Mengen grünes Ytterbium-(II)-sulfat enthielt) beim Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung eine intensiv gelbe Farbe annahm.

Die Untersuchung über den gesamten Erdengehalt des Strontium-Ytterbium-(II)-sulfats ergab folgendes: Eine Probe der zentrifugierten weißen Substanz zeigte einen Reduktionswert von  $15,9 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$ , der an der Flaschenwand anhaftende weiße Belag einen solchen von  $11,4 \text{ cm}^3$ . Eine weitere Probe ergab einen Verbrauch von  $62,1 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$ , was einer Ytterbiummenge von  $1,2236 \text{ g Yb}_2\text{O}_3$  entspricht. Die Bestimmung des Gesamterdengehalts führte zu dem Wert

$1,5310 \text{ g Yb}_2\text{O}_3$ , so daß im Zeitpunkt der Titration 80% des eingebauten Ytterbiums in zweiwertiger Form vorlagen. Die ermittelte Ytterbiummenge befand sich in  $1,3646 \text{ g SrSO}_4$  eingebaut.

**3. Europium.** Aus der Literatur ist bekannt, daß die Europium-(II)-Verbindungen in wäßriger Lösung recht stabil sind<sup>14</sup>). Da auch das Reduktionspotential dieses Elements besonders tief liegt, konnte die Darstellung seiner zweiwertigen Form mit Hilfe des Strontiumamalgams auf keinerlei Schwierigkeiten stoßen. Die nach Abschnitt III durchgeführten Reduktionen ergaben eine Lösung A, von der  $50 \text{ cm}^3$   $3,5 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{100} \text{ KMnO}_4$ ,  $23 \text{ cm}^3$   $1,8 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{100} \text{ KMnO}_4$  verbrauchten. Dieser Verbrauch entspricht im Mittel einer gelösten Menge von  $0,019 \text{ g EuSO}_4$  in  $100 \text{ cm}^3$ . Da die Reduktion des Europiums besonders leicht vor sich geht und da das Europium-(II)-sulfat in wäßriger Lösung eine große Stabilität besitzt, halten wir es für möglich, daß wir mit diesem Wert von ungefähr  $0,2 \text{ g}$  im Liter annähernd die Löslichkeit des Europium-(II)-sulfats überhaupt getroffen haben. Weitere Untersuchungen sollen folgen.

Der Strontium-Europium-(II)-sulfat-Niederschlag war rein weiß. Bei der Umwandlung in Carbonat mit Hilfe von Natriumcarbonatlösung erhielt er einen zart gelbgrünen Stich. Da das verwendete Europium einen Reinheitsgrad von 99,4% hatte und nur 0,5% Samarium enthielt, halten wir es für möglich, daß diese zart gelbgrüne Farbe, die sich auch in ihrem Farbton von der des  $\text{SmCO}_3$  unterscheidet, die Eigenfarbe des in Strontiumcarbonat eingebauten zweiwertigen Europiums ist.

Die Erdenbestimmung in verschiedenen Proben des weißen Strontium-Europium-(II)-sulfats hatte folgendes Ergebnis: Der Reduktionswert einer Probe betrug  $1,6 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$ , der einer weiteren  $3,35 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$ , wobei die Gesamt-Europiummenge zu 30,6 und 65,7 mg  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  bestimmt wurde. Der Gehalt an zweiwertigem Europium beläuft sich mithin auf 90%.

**4. Scandium.** Von besonderem Interesse erschienen Reduktionsversuche mit Scandium-(III)-sulfat-Lösung, da von diesem Element bis vor kurzem<sup>15</sup>) keine Andeutung der Existenz einer zweiwertigen Stufe vorlag. Beim Schütteln einer konzentrierten angesäuerten Scandiumlösung mit Strontiumamalgam ergab sich eine weiße Suspension, die durch Zentrifugieren in eine farblose Lösung und einen weißen Niederschlag zerlegt wurde.

Lösungen aus verschiedenen Versuchsreihen ergaben mit  $\frac{n}{100}$  Kaliumpermanganatlösung folgenden Reduktionsfaktor:  $30 \text{ cm}^3$  verbrauchten  $3,0 \text{ cm}^3$ ,  $25 \text{ cm}^3$   $1,5 \text{ cm}^3$ ,  $28 \text{ cm}^3$   $3,0 \text{ cm}^3$  und  $45 \text{ cm}^3$   $3,0 \text{ cm}^3$ . Im Mittel ergibt sich eine gelöste Menge  $\text{ScSO}_4$  von  $0,012 \text{ g}$  in  $100 \text{ cm}^3$ . Auch hier dürfte wegen der schnellen Oxydation des gelösten Scandium-(II)-sulfats der angegebene Wert noch weit unter der wirklichen Löslichkeit liegen.

Die Messungen des Reduktionswertes an den weißen Strontium-Scandium-(II)-sulfat-Niederschlägen hatten folgende Ergebnisse:  $0,4 \text{ cm}^3$ ,  $0,1 \text{ cm}^3$ ,  $0,25 \text{ cm}^3$  und  $0,3 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$ . Der besonders geringe Gehalt dieser Niederschläge an zweiwertigem Scandium dürfte z. B. auf den geringen Stabilitätsbereich des Scandium-(II)-sulfats zurückzuführen sein, hauptsächlich aber dürfte er von dessen größerer Löslichkeit herühren. Beim Behandeln des weißen Strontium-Scandium-(II)-sulfats mit Natriumcarbonatlösung zeigte sich keine Farbänderung.

**5. Gadolinium.** Auch beim Gadolinium waren bis vor kurzem keine Angaben über das Vorhandensein einer niederen Wertigkeitsstufe bekannt. Die nach Abschnitt III mit gesättigter Gadoliniumsulfatlösung und Strontiumamalgam ausgeführten Reduktionsversuche ergaben eine farblose Lösung A und einen weißen Niederschlag C. Lösung A besaß einen deutlich erkennbaren Reduktionsfaktor. Im Mittel verbrauchten  $100 \text{ cm}^3$   $1,3 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{100} \text{ KMnO}_4$ , woraus sich die Menge des gelösten  $\text{GdSO}_4$  zu  $0,0033 \text{ g}$  in  $100 \text{ cm}^3$  ergibt. Auch diese Lösung des Gadolinium-(II)-sulfats verliert schnell ihren Reduktionswert.

Bei der Umwandlung des weißen Strontium-Gadolinium-(II)-sulfats in Carbonat zeigte sich keine Farbe, dagegen hatte

<sup>14</sup>) G. Jantsch, l. c.

<sup>15</sup>) Vgl. aber W. Noddack u. A. Bruhl, l. c.

das Strontium-Gadoliniumcarbonat noch einen merklichen Reduktionsfaktor von  $0,25 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$ .

Im folgenden seien die Reduktionsfaktoren und die ihnen entsprechenden Mengen  $\text{GdSO}_4$  wiedergegeben:

Die zentrifugierten weißen Niederschläge verbrauchten 0,4, 0,6, 0,8, 0,9, 0,25 und  $0,7 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$ -Lösung, entsprechend 6,3–22,8 mg  $\text{GdSO}_4$ . Die bei den einzelnen Versuchen an der Flaschenwand sich festsetzenden Anteile hatten einen Verbrauch von  $0,05$ – $0,1 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$ .

**6. Cer.** Versuche mit konz.  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung und Sr-Amalgam zeigten, daß sich  $\text{Ce}^{\text{III}}$  leicht zu  $\text{Ce}^{\text{II}}$  reduzieren läßt. Lösung A hatte im Mittel auf  $100 \text{ cm}^3$  einen Reduktionswert von  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{100} \text{ KMnO}_4$ . Der Niederschlag C besaß eine weiße Farbe und hatte Reduktionswerte von etwa  $1,00 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$ . Da aber die nach der Reduktion zugesetzte Ferriammonsulfatlösung allmählich auch  $\text{Ce}^{\text{III}}$  zu  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  oxydiert, haben die gefundenen Reduktionswerte keine besondere Sicherheit und sollen noch verbessert werden.

**7. Praseodym.** Die grüne konz. Lösung von  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$  ergab beim Schütteln mit Sr-Amalgam einen rein weißen Niederschlag C, der zweiwertiges Praseodym enthielt und sich bei der Oxydation mit Ferriammonsulfat deutlich grün färbte. Der Niederschlag verbrauchte  $1,25 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$ , entsprechend 20,5 mg  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Der Gesamtgehalt des  $\text{SrSO}_4$ -Niederschlags an Erden betrug 382 mg Oxyd. Es waren also nur etwa 5,4% des eingeschlossenen Pr zweiwertig. Auch die Lösung A hatte einen erkennbaren Reduktionswert, im Mittel auf  $100 \text{ cm}^3$  Lösung  $2,00 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{100} \text{ KMnO}_4$ . Dieser Reduktionswert sank in 2 min auf die Hälfte. Eine Eigenfarbe der Lösung von  $\text{PrSO}_4$  war wegen der geringen Konzentration und wegen der starken Grünfärbung des noch vorhandenen  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$  nicht erkennbar.

**8. Neodym.** Die violette gesättigte Lösung von  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  ergab beim Schütteln mit Sr-Amalgam einen weißen Niederschlag, der  $1,15 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$ , entsprechend 19,3 mg  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  verbrauchte. Die gesamte eingebaute Erdenmenge betrug bei diesem Versuch 420 mg  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , so daß 4,6% des Nd in zweiwertiger Form vorhanden waren. Eine Eigenfarbe der Lösung A war wegen der starken Violett färbung des  $\text{Nd}^{\text{III}}$ -Ions nicht erkennbar, doch hatte die Lösung einen Reduktionswert von  $2,25 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{100} \text{ KMnO}_4$ , entsprechend einem Gehalt von 5,4 mg  $\text{NdSO}_4$ . Bei der Behandlung des Nd-haltigen Sr-Sulfats mit Natriumcarbonatlösung blieb der Niederschlag weiß und zeigte ebenfalls noch einen erkennbaren Reduktionswert.

**9. Neodym + Samarium.** Im Anschluß an die Versuche mit reinem Nd wurde auch ein Reduktionsversuch mit einem Nd-Sm-Gemisch von 40% Nd und 60% Sm vorgenommen. Die gesättigte Lösung hatte eine rotstichig violette Farbe. Beim Schütteln mit Sr-Amalgam trat sofort Reduktion ein. Die Lösung wurde im Gegensatz zu der reinen Nd-Lösung (vgl. oben) farblos. Der Sr-Sulfatniederschlag enthielt Sm und Nd; er besaß eine braunrote Farbe, die deutlich verschieden war von der Rotfärbung, die sich bei der Entstehung

des reinen  $\text{SmSO}_4$  zeigt. Die Lösung A und der Niederschlag C hatten merkliche Reduktionsfaktoren. Nach diesem letzten Versuch scheint es so, als wenn die Entstehung, der Einbau und die Stabilität des  $\text{NdSO}_4$  durch die Gegenwart größerer Sm-Mengen, das selbst leicht zweiwertig wird, begünstigt werden. Wir werden von dieser Beobachtung bei der Herstellung zweiwertiger Erden noch weiterhin Gebrauch machen.

## V. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Untersuchung wird eine neue Methode zur Darstellung von Verbindungen der zweiwertigen Erden beschrieben. Diese Methode beruht darauf, daß man Sr-Amalgam von bestimmtem Reduktionspotential auf wäßrige konzentrierte Erdensulfatlösungen einwirken läßt. Bei der Reaktion mit dem Sr werden die dreiwertigen Erden zu zweiwertigen reduziert. Das entstehende Sr-Sulfat schließt einen Teil der zweiwertigen Erdensulfate ein und stabilisiert sie.

In Tabelle 2 haben wir die bisherigen Ergebnisse, die wir nach der genannten Methode erreicht haben, kurz zusammengestellt. Spalte 1 enthält die Erden in der Reihenfolge der Untersuchung. In Spalte 2 ist die Farbe der gesättigten Sulfatlösung der dreiwertigen Erden angegeben. In Spalte 3 steht die Färbung der reduzierten Erdenlösung. Nur beim Yb ist hier eine Eigenfarbe — grün — zu bemerken. Ob die übrigen Erdionen in wäßriger Lösung in der zweiwertigen Form eine Eigenfarbe besitzen, ist noch nicht sichergestellt. Die in Lösung befindlichen Mengen der Erden(II)-sulfate sind, wie Spalte 4 zeigt, sehr gering; auch wird beim Pr und Nd eine eventuelle Eigenfärbung durch die starke Farbe der betreffenden dreiwertigen Ionen verdeckt. Die Farbe der in Sr-Sulfat eingebauten Erden(II)-sulfate ist — mit Ausnahme des  $\text{SmSO}_4$  — weiß (vgl. Spalte 5), selbst beim Yb, wo sich aus dem weißen Niederschlag noch eine lebhaft grüne Lösung von Yb(II)-sulfat ausziehen läßt. Ob einige der in Sr-Sulfat eingebauten zweiwertigen Erden, wie z. B. Gd, Ce, Pr und Nd, vielleicht doch eine Eigenfarbe besitzen, und die scheinbare Farblosigkeit nur wegen der geringen Menge des eingebauten Erden(II)-sulfats nicht erkennbar ist, läßt sich noch nicht entscheiden. Die Beobachtung, daß das Gemisch von Nd und Sm bei der Reduktion einen braunrot gefärbten Sr-Sulfat-Niederschlag ergibt, spricht dafür, daß  $\text{Nd}^{\text{II}}$  eine Eigenfarbe besitzt. In Spalte 6 sind die Gewichte der Sr-Niederschläge angegeben, die zwischen 0,7 und 2,5 g schwanken. Spalte 7 enthält die Gesamtmenge der in das Sr-Sulfat eingebauten zweiwertigen und der wieder zur dritten Stufe oxydierten Erden. Diese Mengen zeigen einen deutlichen Parallelismus mit der Löslichkeit der Erden(III)-sulfate (vgl. Tab. 1, Spalte 2). Nur Sc bildet eine Ausnahme. Die kleine Menge des eingebauten Sc-Sulfats dürfte sich durch die geringe

Tabelle 2.

Erde	Farbe der gesättigten Lösung von $\text{X}_2(\text{SO}_4)_3$	Mit Sr-Amalgam reduzierte Lösung		Niederschlag von $\text{SrSO}_4$ mit eingeschlossenen Erden					Farbe von $\text{SrCO}_3 + \text{XCO}_3$
		Farbe der $\text{XSO}_4$ -Lösung	$100 \text{ cm}^3$ Lösung enthalten: gelöstes $\text{XSO}_4$	Farbe	Gewicht des $\text{SrSO}_4$	Summe der eingeschlossenen Erden als $\text{X}_2\text{O}_3$	Reduzierte Erden als $\text{X}_2\text{O}_3$	Reduzierte Erde als $\text{X}_2\text{O}_3$ in % der Summe	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. Sm	gelb	farblos	7,5 mg $\text{SmSO}_4$	rot	1,04 g	108,2 mg	75,0 mg	70	grün
2. Yb	farblos	grün	70 mg $\text{YbSO}_4$	weiß	1,36 g	1531 mg	1224 mg	80	gelb
3. Eu	farblos	farblos	19 mg $\text{EuSO}_4$	weiß	0,71 g	65,7 mg	59,0 mg	90	schwach gelbgrün
4. Sc	farblos	farblos	12 mg $\text{ScSO}_4$	weiß	1,15 g	21,1 mg	6,3 mg	30	weiß
5. Gd	farblos	farblos	3,3 mg $\text{GdSO}_4$	weiß	0,88 g	32,6 mg	4,7 mg	15	weiß
6. Ce	farblos	farblos	—	weiß	2,05 g	415 mg	16,4 mg	4	—
7. Pr	grün	?	4,7 mg $\text{PrSO}_4$	weiß	1,98 g	382 mg	20,5 mg	5,4	weiß
8. Nd	violett	?	5,4 mg $\text{NdSO}_4$	weiß	2,47 g	420 mg	19,3 mg	4,6	weiß
9. Nd 40 % + Sm 60 %	rotstichig violett	farblos	—	braun	—	—	—	—	grün

Reduktionswirkung des beim Sc verwendeten sehr verdünnten Sr-Amalgams erklären. In Spalte 8 und 9 sind die reduzierten Erden in Milligramm und als Prozent der Gesamtmenge der eingeschlossenen Erden angegeben. In Spalte 9 spiegeln die Prozentsätze an zweiwertigen Erden die Stabilitätsbereiche der zweiwertigen Formen wider (vgl. Tab. 1, Spalte 7). Vom Eu mit dem größten Stabilitätsbereich des zweiwertigen Ions sind mindestens 90% der Gesamtmenge in zweiwertiger Form im Sr-Sulfat vorhanden. Ob die fehlenden 10% reoxydiert sind oder ob sie noch von der Lösung her dem Sr-Sulfat mechanisch anhaften, ist ungewiß. Vom Element mit dem nächst größten Stabilitätsbereich — dem Yb — sind 80% in Form von  $\text{Yb}^{II}$  im Sr-Sulfat enthalten. Danach folgt das Sm mit 70%,

darauf die Erden Sc und Gd, die in der Stabilität ihrer zweiwertigen Stufen zwischen Eu, Yb, Sm und den übrigen Erden stehen, mit 30 und 15%. Schließlich folgen Ce, Pr und Nd mit 4–5%. Die im Sr-Sulfat eingebauten Erden(II)-sulfate sind so stabil, daß sie meist sogar die Umwandlung des einhüllenden Sr-Sulfats in Carbonat durch Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung überstehen. Bei dieser Umwandlung treten bei einigen zweiwertigen Erden auffallende Farbreaktionen ein, die in Spalte 10 wiedergegeben sind.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß sich nach der beschriebenen Methode von allen Erden zweiwertige Formen darstellen lassen werden. Untersuchungen in dieser Richtung werden zurzeit ausgeführt. [A. 88.]

## Der Einfluß der Werkstoffumstellung auf die Pigmentfragen\*)

Von Prof. Dr. HANS WAGNER, Stuttgart

Eingeg. 2. Juli 1937

Als typisches und gleichzeitig vielleicht wichtigstes Beispiel der Werkstoffersparnis ist die Einführung der **Mennigeverschnitte** zu nennen. Theoretische Gründe sprechen sowohl dafür wie dagegen. An Quellproben kann man die Beobachtung geringerer Quellsfähigkeit der Mennige-Spat-Verschnitte machen und daraus unter Beibehaltung der heute von mancher Seite so sehr angegriffenen Seifenbildungstheorie auf eine der Filmverfestigung besonders günstige Lagerung und Art der Seifenbildung schließen<sup>1)</sup>. Als Gegenstände lassen sich einerseits die Gefahr der Störung einheitlicher Filmbildung durch die groben Spatkristalle, andererseits die erhöhte Lichtdurchlässigkeit<sup>2)</sup> anführen. Der praktische Freilagerversuch aber ergibt eine Bestätigung der für den Mennige-Spat-Verschnitt sprechenden Gründe, und zwar bis zu einem Spatzusatz von 50%. Eine zweijährige Bewitterung, die im Auftrage des Fachausschusses für Anstrichtechnik in Stuttgart, Leverkusen und Kirchmöser durchgeführt wurde, ergab für Mennige und Mennigeverschnitt 50%ig ohne Deckanstrich folgende Rostgrade:

	Stutt-gart	Lever-kusen	Kirch-möser
Mennige, rein, in Leinölfirnis . .	1	0	0
Mennige, rein, in Alkydalbinde-mittel . . . . .	0–1	1	1–2
Mennigeverschnitt in Leinölfirnis	0	0	0
Mennigeverschnitt in Alkydal-bindemittel . . . . .	0	0–1	0

Obwohl bei der Schichtdicke dieser zweimaligen Anstriche, die bei Mennige rein 40–50  $\mu$  und bei Mennigeverschnitt 60–80  $\mu$  beträgt, mit UV-Durchlässigkeit bestimmt zu rechnen ist, scheint nach diesem Ergebnis die Gefahr der Filmzerstörung und Peroxydbildung durch UV-Strahlung recht gering zu sein. Dennoch ist es vorteilhaft, an Stelle von Schwerspat Deckpigmente wie Bleischachtofenschlacke, Hammerschlag oder Siliciumcarbid oder noch einfacher einen kornfeinen Schwerspat zu verwenden, wie er heute als Emulsionsspat in den Handel gebracht wird und unten noch besprochen wird.

Beim Hammerschlag, der zur Herstellung der Mennige V 75 verwendet worden ist, ist zu unterscheiden zwischen dem diesen Namen allein mit Recht tragenden, in den Walzwerken anfallenden und durch Glühen von Fett und Kohlenstoff befreiten Werkstoff und dem natürlichen Magnetit, der irrtümlicherweise in gemahlenem

und auf magnetischem Wege unvollkommen von Gangart befreitem Zustand auch als Hammerschlag in den Handel gebracht wird. Obwohl der gegläute Hammerschlag ebenso wie der Magnetit das Spinellgitter zeigt und auch ferromagnetisch ist, sind beide anstrichtechnisch doch nicht gleichartig, und es zeigt sich, daß Hammerschlagfarben besseren Verlauf haben —, und die Filme glatter werden und eine stärkere Haftfähigkeit besitzen. Die Stabilität gegen Oxydation ist aber bei beiden dieselbe, sofern im Hammerschlag wirkliches Eisen(II, III)-oxyd und nicht nur ein Gemisch von  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vorliegt. Unter dem Einfluß der schwefligen Säure der Kurzprüfungen läßt sich aber bei Hammerschlag, Magnetit und auch Schachtofenschlacke eine allmähliche Oberflächenoxydation feststellen.

Bei Freilagerversuchen konnte das vom Verfasser allerdings noch nicht beobachtet werden, ein neuer Beweis dafür, daß die Kurzprüfung anders verläuft als die Naturbewitterung. Obwohl Verfasser selbst einen kombinierten Kurzprüfungsgang vorgeschlagen hat<sup>3)</sup>, der Haftfähigkeit, Lichtdurchlässigkeit,  $\text{pH}$ -Wert, Quellung, Passivierungswirkung und strenge Unterscheidung zwischen Eignung zum Deck- und zum Grundanstrich berücksichtigt, sowie die Heranziehung weiterer bewährter Kurzprüfmethode, z. B. der nach *Rofmann*, muß doch erneut vor einer Bewertung von Rostschutzpigmenten auf Grund der Kurzprüfung allein gewarnt werden. Bei einer Kurzprüfung, die wir anstellten und in die so ziemlich alle neuerdings angebotenen Rostschutzfarben einbezogen waren, versagten z. B. alle eisenoxydhaltigen Pigmente ohne Ausnahme nach 4– bis 6maligem Gang, während Mennige rein und Mennigeverschnitt nach 10maligem Gang noch kaum angegriffen waren, ein Ergebnis, das ganz bestimmt mit der Naturbewitterung nicht übereinstimmt und vermutlich auf die Intensivierung der  $\text{SO}_2$ -Wirkung zurückzuführen ist. Daß in der Tat einzelne Sorten von Eisenoxyden, auch ohne Zinkweißzusatz, kaum hinter Mennige zurückstehen, beweist die oben angeführte Versuchsreihe, bei der sich in Leinölfirnis folgende Rostgrade nach 2jähriger Bewitterung ergeben haben:

	Stutt-gart	Lever-kusen	Kirch-möser
Mennige, rein . . . . .	1	0	0
Mennigeverschnitt . . . . .	0	0	0
Eisenoxydrot 130 F . . . . .	0–1	2	0–1
Eisenoxydrot 222 . . . . .	0	0	0
Eisenoxydrot aus Vitriol . . . . .	0	0	1
Natürliches deutsches Eisenoxyd	1	4	4
Natürliches deutsches Eisenoxyd mit alkalischer Reaktion . . . .	2	3–4	3

Wenn man auf Grund dieser Freilagerversuche und auf Grund einer alle oben genannten Einzelproben umfassenden Kurzprüfung die hier aufgeführten Pigmente derart be-

\*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 50. Hauptversammlung des VDCh in Frankfurt (Main) am 8. Juli 1937.

<sup>1)</sup> H. Wagner in *Bücher der Anstrichtechnik I*, VDI-Verlag, Berlin 1936, S. 37; H. Wagner, Fachvorträge der 74. Hauptversammlung des VDI, Berlin 1936, S. 147.

<sup>2)</sup> H. Wagner, *Farben-Ztg.* 42, 664 [1937].

<sup>3)</sup> H. Wagner, *Korros. u. Metallschutz* 18, 297 [1937].