

Die Reduzierbarkeit von Erdenchloriden durch Wasserstoff

Von Dr. habil. LUDWIG HOLLECK
Institut für physikalische Chemie
der Universität Freiburg i. Br.

Eingeg. 16. März 1938

Inhalt: A. Experimenteller Teil. 1. Reduktion eines Gemisches der Chloride sämtlicher Erden unter vergleichbaren Bedingungen. a) Verwendetes Erdenpräparat; b) Versuchsanordnung; c) Durchführung der Entwässerung und der Reduktion; d) Ergebnis dieses Versuchs. 2. Ergänzende Versuche mit anderen Erdenpräparaten. — B. Theoretischer Teil. 1. Energetische Betrachtungen. 2. Kinetische Betrachtungen. — C. Diskussion von Ergebnissen anderer Autoren. — Zusammenfassung.

Vor kurzem wurde in dieser Zeitschrift¹⁾ über die Ausarbeitung einer Methode berichtet, die gestattet, aus wäßriger Lösung auch von jenen Erden mehr oder minder beständige Verbindungen der zweiten Wertigkeitsstufe herzustellen, von denen man solche bisher nicht kannte. Daß außer Europium, Samarium und Ytterbium auch die übrigen Erden in wäßriger Lösung einen meßbaren Stabilitätsbereich in der zweiten Valenzstufe aufzuweisen haben, war bereits aus einer Arbeit von Noddack u. Brukl²⁾ über die Reduktionspotentiale der dreiwertigen Erden hervorgegangen.

Bei den älteren Versuchen zur Gewinnung von Erden(II)-chloriden hatte man die wasserfreien (III)-chloride durch Wasserstoff bei höheren Temperaturen reduziert. So war es Matignon u. Cazes³⁾ gelungen, das Samarium(II)-chlorid darzustellen, Urbain u. Bourion⁴⁾ gewannen das Europium(II)-chlorid, Jantsch, Skalla u. Jawurek⁵⁾ und Klemm u. Schüth⁶⁾ das Ytterbium(II)-chlorid. In der Folge konnte auch die Bildung von (II)-sulfaten bei elektrolytischer Reduktion von Europium- und Ytterbiumsulfatlösungen an Hg-Kathoden durch Yntema u. Ball⁷⁾, sowie Prandtl⁸⁾ festgestellt werden, worauf Brukl⁹⁾ und Kapfenberger¹⁰⁾ Methoden zur präparativen Abtrennung von Europium, ferner Brukl¹¹⁾ auch von Ytterbium aus Erdengemischen entwickelten.

Versuche, durch Reduktion im Wasserstoffstrom zwischen 650° und 900° auch andere Erdenchloride zur zweiten Wertigkeitsstufe zu reduzieren, sind von Jantsch, Skalla u. Grubitsch¹²⁾ angestellt worden. Sie erhielten hierbei keine (II)-chloride, sondern nur wechselnde Mengen Erdmetall, die dem Gold des verwendeten Schiffchens¹³⁾ zugelegt waren. Da sie bei der Reduktion des Thuliums relativ die größten Metallmengen bekamen, zogen sie den Schluß, daß diese Erde nach dem Samarium bevorzugt befähigt sein sollte, in der zweiten Wertigkeitsstufe Verbindungen zu bilden, in ihrem Falle Thulium(II)-chlorid, das bei den angewandten Temperaturen durch Disproportionieren Metall liefert. Dieser Befund sollte auch mit einer Systematik der seltenen Erden, die von Klemm¹⁴⁾ aufgestellt wurde, übereinstimmen und galt weiterhin als eine besondere Stütze dieser Systematik¹⁵⁾.

Eine bevorzugte Bildung von Thulium(II)-verbindungen gegenüber einer besonderen Stabilität der Cassiopeium(III)-verbindungen — wie es von der Systematik verlangt wird und von Jantsch und Mitarbeitern aus ihren Versuchen abgeleitet wurde — steht nicht in Übereinstimmung mit den

von Noddack u. Brukl gemessenen Stabilitätsbereichen der zweiten Wertigkeitsstufe und mit der eingangs erwähnten Darstellung von (II)-verbindungen fast aller Erden aus wäßriger Lösung.

In der vorliegenden Arbeit sollte dieser Gegensatz zwischen unseren Ergebnissen in wäßriger Lösung und den aus den Jantschschen Reduktionsversuchen abgeleiteten Folgerungen zum Gegenstand der Untersuchung gemacht werden. Die Reduktion der wasserfreien Chloride durch Wasserstoff sollte bei geeigneter Temperatur mit sämtlichen Erden unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt werden.

A. Experimenteller Teil.

1. Reduktion eines Gemisches der Chloride sämtlicher Erden unter vergleichbaren Bedingungen.

Will man aus den Ergebnissen von Reduktionsversuchen mit einzelnen Erden Aussagen über die Reduzierbarkeit der Erden machen, so ist hierzu die erste Voraussetzung, daß die Reduktionsbedingungen bei allen Versuchen vollkommen gleich gehalten werden. Bei einer heterogenen Reaktion, wie sie diese Erdenreduktion darstellt, ist dies nicht leicht durchzuführen. Neben der Temperatur, der Einwirkungsdauer, in geringerem Maße der Wasserstoff-Strömungsgeschwindigkeit, ist auch das Ausmaß der Grenzflächen Wasserstoff/Erdenchlorid und Erdenchlorid/Schiffchenmaterial von Einfluß. Ferner ist noch zu berücksichtigen, daß die Schmelzpunkte der Erdenchloride verschieden sind — TbCl₃ schmilzt bei 588°¹⁶⁾ und CpCl₃ bei 892°¹⁷⁾ —, so daß bei dazwischenliegenden Reduktionstemperaturen einige Erdenchloride geschmolzen, andere hingegen fest vorliegen. Diese Einflüsse machen die Jantschschen Reduktionsversuche an einzelnen Erdenchloriden, die bei wechselnden Temperaturen durchgeführt wurden, nicht unmittelbar vergleichbar.

Eine Möglichkeit, vergleichbare Werte zu erlangen, war gegeben durch die in folgendem beschriebene Reduktion eines Erdenpräparates, das sämtliche Erden enthält, so daß also die Reduktion für alle Erden unter denselben Versuchsbedingungen gleichzeitig erfolgt. Wichtig für die Durchführung eines solchen Versuchs war die einwandfreie quantitative Bestimmbarkeit der Erden des Gemisches. Zu entscheiden war weiter, ob sich die Erden bei der Reduktion im Gemisch anders verhalten, als wenn man sie einzeln der Reduktion unterwirft¹⁸⁾.

a) Verwendetes Erdenpräparat.

Zur Durchführung des Versuchs wurde ein Präparat I hergestellt, in dem sämtliche Erden von Lanthan bis Cassiopeium, sowie Scandium und Yttrium möglichst gleichmäßig vertreten sind; es wurden röntgenspektroskopisch analysierte Erdenpräparate und Reinerden in geeignetem Verhältnis

¹⁾ Holleck u. Noddack, diese Ztschr. **50**, 819 [1937].

²⁾ Noddack u. Brukl, ebenda **50**, 362 [1937].

³⁾ Matignon u. Cazes, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **142**, 83 [1906].

⁴⁾ Urbain u. Bourion, ebenda **153**, 1155 [1911].

⁵⁾ Jantsch, Skalla u. Jawurek, Z. anorg. allg. Chem. **201**, 207 [1931].

⁶⁾ Klemm u. Schüth, ebenda **184**, 352 [1929].

⁷⁾ Yntema, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2782 [1930]; Ball u. Yntema, ebenda **52**, 4264 [1930].

⁸⁾ Prandtl, Z. anorg. allg. Chem. **209**, 13 [1932].

⁹⁾ Brukl, diese Ztschr. **49**, 159 [1936].

¹⁰⁾ Kapfenberger, Z. analyt. Chem. **105**, 199 [1936].

¹¹⁾ Brukl, diese Ztschr. **50**, 25 [1937].

¹²⁾ Jantsch, Skalla u. Grubitsch, Z. anorg. allg. Chem. **216**, 75 [1933].

¹³⁾ Die Verwendung von Gold als Schiffchenmaterial für Erdenreduktionsversuche empfahlen Prandtl u. Kögl, ebenda **172**, 265 [1928].

¹⁴⁾ Klemm, ebenda **184**, 345 [1930], **187**, 30 [1930], **209**, 321 [1932].

¹⁵⁾ Jantsch u. Klemm, ebenda **215**, 80 [1933].

¹⁶⁾ Bourion, Ann. Chim. Physique [8] **20**, 549 [1910], **21**, 49 [1910].

¹⁷⁾ Jantsch, Skalla u. Grubitsch, l. c.

¹⁸⁾ Jantsch, Grubitsch, Hoffmann u. Alber, Z. anorg. allg. Chem. **185**, 64 [1929], nahmen ein abweichendes Verhalten der Chloride der Erden in Gemischen an, da sie in Übereinstimmung mit Klemm u. Rockstroh, Z. anorg. allg. Chem. **176**, 181 [1928], bei Reduktion reinen Neodymchlorids durch Wasserstoff keine niederwertigen Chloride nachweisen konnten, während Jantsch, diese Ztschr. **39**, 1190 [1926], glaubte, in Erdengemischen auch niedere Chloride der Ceriterdenelemente erhalten zu können.

gemischt¹⁹⁾. Nachdem diese Mischung einer nochmaligen Reinigung von geringen Nichterdenbestandteilen unterzogen worden war, ergab die röntgenspektroskopische Untersuchung die in Tabelle 1 verzeichnete Zusammensetzung.

Tabelle 1.
Zusammensetzung des Erdenpräparates I.

	Atomgewicht	Atom-%	Gewichts-% (errechn.)
		Summe Erdmetall = 100	
21 Sc	45,10	9,0	2,89
39 Y	88,92	6,7	4,23
40 Zr	91,22	4,0	2,59
57 La	138,92	4,5	4,44
58 Ce	140,13	2,5	2,49
59 Pr	140,92	6,7	6,71
60 Nd	144,27	6,7	6,88
62 Sm	150,43	5,0	5,34
63 Eu	152,0	3,0	3,24
64 Gd	156,9	8,0	8,92
65 Tb	159,2	5,5	6,23
66 Dy	162,46	6,7	7,74
67 Ho	163,5	5,0	5,81
68 Er	167,24	6,7	7,98
69 Tu	169,4	6,0	7,22
70 Yb	173,04	8,0	9,83
71 Cp	174,98	6,0	7,46

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, ist die gleichmäßige Verteilung sämtlicher Erden weitgehend erreicht. Der Zirkon-gehalt war nicht beabsichtigt, kam aber durch ein Cerpräparat hinein; auf seine Entfernung wurde kein Wert gelegt, da er das angestrebte Ergebnis nicht beeinflussen konnte. Nach Überführen in Chlorid wurde die Probe über geschmolzenem Kaliumhydroxyd vorgetrocknet.

¹⁹⁾ Die hierzu erforderlichen Erden stellte mir freundlicherweise Frau Dr. Noddack aus ihrer Sammlung zur Verfügung.

b) Versuchsanordnung.

Da die Erdenchloride stark hygroskopisch sind und beim Trocknen leicht in Oxychlorid übergehen (insbes. die schwächer basischen Erden), ferner wasserfreie Chloride in der Hitze durch Feuchtigkeits- und Sauerstoffspuren sofort Oxychloride ergeben, die dann die Reduktion, wenn nicht verhindern, so zumindest beeinträchtigen, mußten der Entwässerungsprozeß und die darauffolgende Reduktion unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen erfolgen. Es wurde eine aus Quarzglas bestehende Apparatur benutzt, wie sie für Atomgewichtsbestimmungen verwendet worden war²⁰⁾ (Abb. 1).

Diese Apparatur gestattet, das Salz im Chlorwasserstoffstrom zu entwässern und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu reduzieren und das so erhaltene Produkt ohne Öffnen der Apparatur entweder in einer inerten Gasatmosphäre oder im Vakuum in das Wägegglas einzuschließen. Dadurch wird eine nachträgliche Oxydation einer niederen Wertigkeitsstufe oder Wasseraufnahme durch die sehr hygroskopischen Trichloride sicher vermieden.

Der Hauptteil A, der mit den Abschlußstücken B und C versehen ist, kann durch einen Quarzhahn k unterteilt werden, in das Reduktionsrohr e und das mit einer Ausbauchung versehene er-

²⁰⁾ Holleck, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 111 [1938].

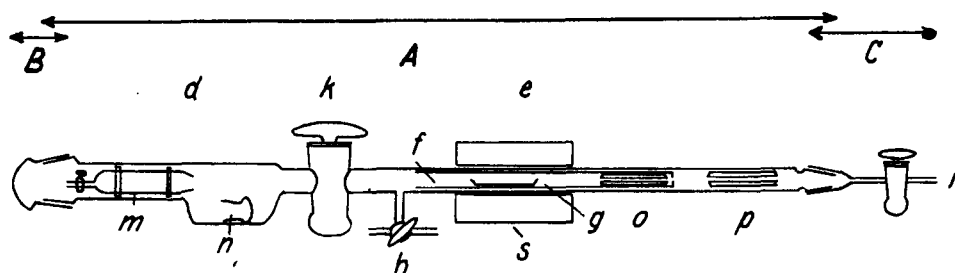


Abb. 1. Apparatur zur Entwässerung und Reduktion der Erdenchloride.

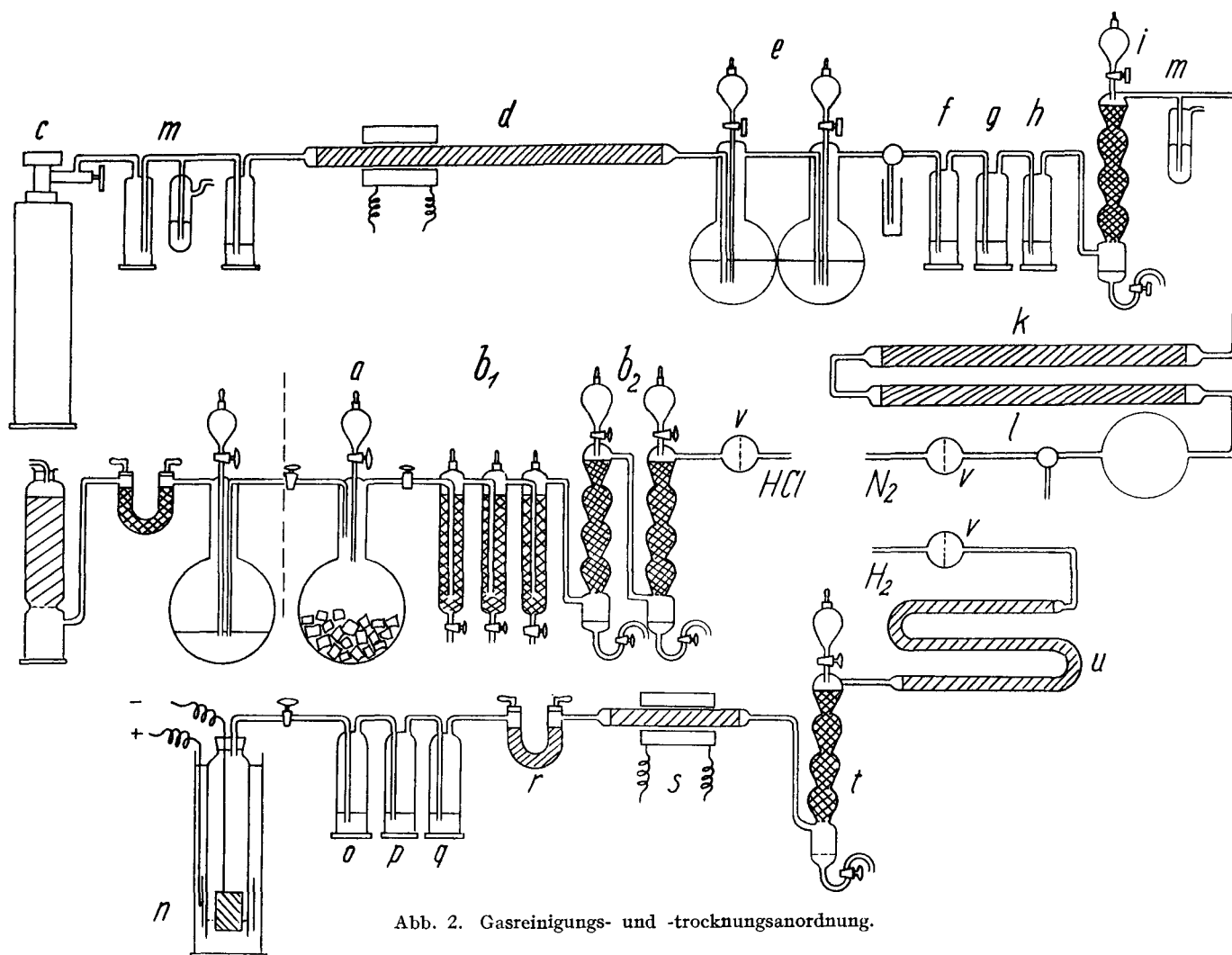


Abb. 2. Gasreinigungs- und -trocknungsanordnung.

weiterte Rohr d, das zur Aufnahme des Wägeglasses m und der Wägegaskappe n bestimmt ist. Die Bohrung des Hahnes ist so groß gehalten, daß im geöffneten Zustand das in einem engeren Einschubrohr f befindliche Schiffchen g durchgeführt und so an die Öffnung des Wägeglasses herangebracht werden kann. Die Einführung des Schiffchens in das Wägeglas und das Einschließen in dasselbe erfolgt mit Hilfe eines Elektromagneten durch die Eisenkerne enthaltenden Schiebekörper o und p. Das Trennen der beiden Apparaturteile hat den Vorteil, daß das Verdrängen des Chlorwasserstoffs, der während der Trocknung durch das Rohr geleitet wird, durch Stickstoff oder Wasserstoff relativ rasch und vollkommen erfolgen kann. Bei diesen Versuchen befindet sich der Gaseintritt bei i, der Gasaustritt in die Restabsorptionsanlage, die der Chlorwasserstoffabsorption dient, und die Evakuierungsöffnung bei h. Die Erhitzung geschieht durch den elektrischen Ofen s, die Temperaturmessung durch ein geeichtes Pt-PtRe-Thermoelement.

Ein besonderes Augenmerk ist der Reinigung der verwendeten Gase, insbes. der Entfernung des Sauerstoffs, und der Trocknung zuzuwenden, da die geringsten Feuchtigkeitsanteile zu oberflächlicher Bildung von schwer reduzierbarem Oxychlorid führen. Eine Bildung von Oxychlorid gibt sich beim Auflösen des Reduktionsproduktes durch seine Schwerlöslichkeit zu erkennen. Die Reinigung und Trocknung der drei Gasströme Chlorwasserstoff, Stickstoff und Wasserstoff erfolgt unter Ausnutzung der von *Hönigsmid* bei Atomgewichtbestimmungen gemachten Erfahrungen in der in Abb. 2 skizzierten Weise.

In der Reinigungs- und Trocknungsapparatur werden Gummiverbindungen vermieden; alle Verbindungen sind, soweit nicht verschmolzen, durch Glasschliffe hergestellt²¹⁾.

Der Chlorwasserstoff wird im Kolben durch Zutropfen konzentrierter Schwefelsäure zu Ammonchlorid p. a. in Würfelform entwickelt und in 5 Waschtürmen b durch Schwefelsäure getrocknet.

Der Stickstoff wird einer Stahlflasche c entnommen und durch ein mit Kupferspänen gefülltes, auf 250° erhitztes Rohr d und anschließend durch zwei mit salzsaurer Chromochloridlösung beschickte Waschkolben e geleitet und so vom Sauerstoff befreit; er geht weiterhin durch 3 Waschflaschen mit Kalilauge (f), alkalischer Plumbitlösung (g), Schwefelsäure (h), einen Schwefelsäurewaschturm i und durch Rohre, die mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd (k) und Phosphorpentoxyd (l) gefüllt sind. Zum Ausgleich in der Apparatur etwa auftretender Überdrucke sind Überdruckventile m in die Gasreinigungsanlage eingeschaltet.

Der Wasserstoff wird durch Elektrolyse einer Sodalösung an Nickelelektroden (n) erhalten und wie folgt gereinigt: Der Gasstrom passiert Waschflaschen, die mit Schwefelsäure (o), alkalischer Plumbitlösung (p) und abermals Schwefelsäure (q) gefüllt sind, ferner ein U-Rohr mit Silberspänen r und zur Entfernung von Sauerstoffanteilen ein mit Platinasbest beschicktes, auf 180° erhitztes Rohr s, anschließend einen Schwefelsäurewaschturm t und ein Trockenrohr u mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd.

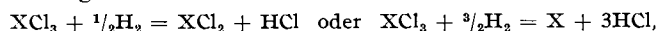
Die so gereinigten und getrockneten Gase werden der Entwässerungs- und Reduktions-Apparatur (Abb. 1) nach Zwischenschaltung von Gasfiltern v zugeführt.

c) Durchführung der Entwässerung und der Reduktion.

Das im Vakuumexsiccator vorgetrocknete Erdenchloridpräparat I wurde in einem Goldschiffchen in die Apparatur eingeführt. Das Schiffchen war ziemlich starkwandig (etwa 1 mm) hergestellt, um einem Durch- oder Anschmelzen infolge Legierungsbildung vorzubeugen; bei einem Gewicht von 16 g betrug die Länge 48 mm, die Breite 5,7 mm, der Boden war besonders verstärkt. Nach Evakuieren und darauffolgendem Füllen der Apparatur mit trockenem Stickstoff wurde das Reduktionsrohr gegen den Wägeglasbehälter abgesperrt. Die vollkommene Entwässerung der Trichloridhydrate erfolgte durch stufenweises Erhitzen im Gebiet der einzelnen Hydratumsandlungstemperaturen, wodurch ein Niederschmelzen des Salzes im Hydratwasser und die Bildung von schwer in Chlorid überführbarem Oxychlorid hintangehalten wird. Diese Trocknung geschah in einem Chlorwasserstoff-Stickstoff-Strom, die letzte Entwässerungsstufe bei 450° in reinem Chlorwasserstoff, und erforderte insgesamt etwa 20 h. Nach Verdrängung des Chlorwasserstoffs durch Stickstoff wurde die Reduktion im Wasserstoffstrom unter Steigerung der Temperatur auf 800° angeschlossen.

Das Einsetzen und der Verlauf der Reduktion ließen sich in der Weise verfolgen, daß der aus der Apparatur austretende Wasserstoff nach Passieren eines Glasperlen und Schwefelsäure enthaltenden U-Rohrs durch eine $\frac{n}{50}$ Silbernitratlösung geleitet wurde. Bei 450° setzte bereits die Silberchloridfällung ein. Die auftretende Chlorsilbermenge, die teils maßanalytisch,

teils gravimetrisch bestimmt wurde, gab ein Maß für den jeweiligen Stand der Reduktion gemäß den Reaktionsgleichungen:



je nachdem, ob Bildung von (II)-chlorid oder Metall erfolgt. Die starke Silberchloridfällung dauerte so lange an wie die Reduktion der vorhandenen Europium-, Samarium- und Ytterbium(III)-chloride zu (II)-chloriden, die weitere Fällung erfolgte langsam und verstärkte sich proportional der Versuchsdauer.

d) Ergebnis dieses Versuchs.

Nach 14stündiger Einwirkung des Wasserstoffs bei 800°, Abkühlung des Heizrohres und Entnahme des in das Wägeglas eingeschlossenen Schiffchens aus der Apparatur wurde zur Untersuchung der Reaktionsprodukte geschritten. Der nicht niedergeschmolzene Schiffcheninhalt war durch das vorhandene SmCl_2 dunkelrotbraun gefärbt, eine teilweise Reduktion von Erdenchlorid zu Metall unter Bildung einer Goldlegierung war deutlich an der silbergrauen Färbung des Schiffchens zu erkennen. Die Konzentrationsfolge der Erden wurde sowohl im Schiffcheninhalt als auch in der Goldlegierung ermittelt.

Die Chloride wurden durch schwach angesäuertes Wasser aus dem Schiffchen herausgelöst und ergaben nach Fällung der Erden durch Ammoniak eine Oxydmenge von 0,6490 g. Nach Auflösen des Goldschiffchens in Königswasser und Ausfällen des Goldes aus der Lösung ließen sich aus dieser durch Ammoniak 0,0448 g Erdoxyde fällen²²⁾. Die röntgenspektroskopische Untersuchung ergab in den beiden Teilen die Erdenverteilungen der Tabelle 2.

Tabelle 2.
Erdenzusammensetzung der Reduktionsprodukte.

	Ausgangs- präparat I	Erden, dem Gold zulegiert	Schiffcheninhalt	Anreicherungs- faktor bei Reduktion zu Metall
	Atom-% (Summe Erdmetall = 100)			
Sc	9,0	27,0	7,7	3,0
Y	6,7	2,7	7,0	0,40
(Zr)	4,0	11,0	3,5	(2,75)
La	4,5	0,3	4,8	0,07
Ce	2,5	0,2	2,7	0,08
Pr	6,7	1,3	7,1	0,19
Nd	6,7	1,8	7,0	0,27
Sm	5,0	0,6	5,3	0,12
Eu	3,0	nicht nachweisbar	3,2	
Gd	8,0	4,5	8,3	0,56
Tb	5,5	4,9	5,5	0,89
Dy	6,7	6,5	6,7	0,97
Ho	5,0	5,7	5,0	1,14
Er	6,7	8,3	6,6	1,24
Tu	6,0	9,0	5,8	1,50
Yb	8,0	0,5	8,5	0,06
Cp	0,0	15,7	5,3	2,62

In der ersten Zahlenreihe ist zum Vergleich nochmals die Zusammensetzung des Ausgangspräparates gebracht. Die Erdenzusammensetzung des Schiffcheninhalts (vorletzte Spalte) hat sich bei der Reduktion nur wenig gegenüber dem Ausgangspräparat verschoben, da nur ein kleiner Teil der beim Versuch verwendeten Erdenmenge zu Metall reduziert und dadurch abgezweigt wurde. Bemerkenswert ist aber die Zusammensetzung des zu Metall reduzierten Anteiles (mittlere Spalte), in dem kein Europium und nur sehr wenig Samarium und Ytterbium nachgewiesen wurden. Im übrigen steigt die Reduzierbarkeit zu Metall vom Lanthan bis zum Cassiopeium an; Scandium wird noch leichter reduziert als Cassiopeium. (Zirkon, als nicht zu den Erden gehörig, wird nicht berücksichtigt.) Man kann diese Reduktionsverhältnisse durch zahlenmäßigen Vergleich der Zusammensetzung des metallischen Anteiles mit derjenigen des Ausgangspräparates zum Ausdruck bringen. In der letzten Spalte ist als Anreicherungs faktor für die einzelnen Elemente der Quotient aus den beiden ersten Zahlenreihen angegeben. Man ersieht hier deutlich die Sonderstellung von Samarium,

²¹⁾ Herrn Dr. A. Brukl danke ich für die Hilfe beim Zusammenstellen der Gasreinigungsapparatur.

²²⁾ Die zulegierte Erdmetallmenge ergab sich auch aus der Differenz der Schiffchengewichte vor und nach dem Versuch.

Europium und Ytterbium bei dem sonstigen Anstieg der Reduzierbarkeit.

Europium, Ytterbium und Samarium werden zwar leicht zur zweiten Wertigkeitsstufe reduziert, hingegen schwerer, als ihrer Stellung in der Reihe der Erden entspricht, zu Metall. Auf die weiteren Folgerungen wird in einem späteren Abschnitt eingegangen.

2. Ergänzende Versuche mit anderen Erdenpräparaten.

Aus dem vorstehend beschriebenen Versuch lassen sich Angaben über die Reduzierbarkeit der Erden(III)-chloride zu Metall machen. Es geht jedoch aus ihm nicht hervor, ob nach der Reduktion im Schiffcheninhalt neben Samarium, Europium und Ytterbium noch andere Erden, vielleicht in geringer Menge, zweiwertig vorliegen. Bei dem hohen Gehalt des Gemisches an diesen drei Elementen waren zusätzliche geringe Mengen anderer zweiwertiger Erden, etwa aus dem Verhältnis Erdmetall:Chlor, nicht festzustellen. Hierzu mußten Proben herangezogen werden, die möglichst wenig oder nichts von den genannten drei Erden enthalten. Da auf Grund der Stabilitäten in wäßriger Lösung das Auftreten von (II)-chlorid auch bei trockener Reduktion am ehesten beim Gadolinium zu erwarten war, wurden solche Reduktionsversuche noch mit den Präparaten II und III (Tabelle 3) angestellt.

Tabelle 3.
Zusammensetzung der Erdenpräparate II und III.

	Präparat II	Präparat III
	Atom-% (Summe Erdmetall = 100)	
Y	—	82,1
Sm	0,4	—
Eu	0,5	—
Gd	94,2	11,2
Tb	4,7	1,7
Dy	0,2	5,0

Probe II ist ein hochprozentiges Gadolinium mit nur geringen Anteilen seiner Nachbarelemente, Probe III besteht vorwiegend aus Yttrium mit Gadolinium und seinen beiden Folgeelementen Terbium und Dysprosium. Diese beiden Präparate wurden analog dem Hauptversuch einer 14stündigen bzw. 16stündigen Wasserstoffeinwirkung bei 800° unterworfen, wobei auch hier das Einsetzen und der Fortgang der Reaktion an den Silberchloridfällungen in der Vorlage verfolgt wurden. Bei Präparat II gab sich gleich anfänglich — im Gegensatz zu Präparat III — die Reduktion der 0,9% Samarium + Europium zu (II)-chlorid zu erkennen, anschließend erfolgte dann die langsam fortschreitende Reduktion der übrigen Erden.

Da bei diesen Versuchen die Erfassung von (II)-Chloridanteilen angestrebt war, kleine Gehalte an ihnen aber durch die vorgesehene Bestimmung des Verhältnisses Chlor:Erdenmetall schwer einwandfrei nachzuweisen sind, wurde auch ein direkter Weg zur Ermittlung von etwa gebildetem (II)-chlorid eingeschlagen. Das nach beendeten Versuch in der evakuierten Apparatur in das Wägegglas eingeschlossene Schiffchen wurde nach Wägung²³⁾, Einlassen von trockenem Stickstoff in das Wägegglas und Öffnen des letzteren unter Stickstoffdurchleiten sofort in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Ferrisulfatlösung eingebracht. Nach Herauslösen des Inhalts kam das legierte Schiffchen unter denselben Wägebbedingungen zur Rückwägung, die Lösung zur Titration mit $\frac{n}{20}$ KMnO_4 .

Bei dem Reduktionsversuch mit Präparat II war der bei etwa 610° schmelzende Schiffcheninhalt durch das Samarium(II)-chlorid bereits dunkelbraun gefärbt, die Lösung zeigte einen Reduktionswert, der der Summe von 0,9% Europium + Samarium als (II)-chlorid entspricht. Die nach

²³⁾ Die Bestimmung des Gewichtes der Chloridschmelze wurde zur Kontrolle der Analysenwerte (Chlor + Erden) vorgenommen. Die Wägung erfolgte unter Verwendung eines gleichgearteten Wägeglasses als Gegengewicht und nur zusätzlicher Benutzung von Gewichten, wodurch sich Gewichtskorrekturen für Auftriebsunterschiede der Wägekörper erübrigen.

der Wasserstoffeinwirkung ungefärbte Schmelze von Präparat III zeigte keinen Reduktionswert.

Das Verhältnis Chlor:Erden, das durch Analyse der titrierten Lösung bestimmt wurde, bestätigte den Befund, daß im Endprodukt von Versuch III nur (III)-chloride vorlagen, während das Endprodukt von Versuch II nur die geringen Anteile an Samarium und Europium zweiwertig enthielt.

Die Verteilung der Erden in den Ausgangs- und Endprodukten wurde bei den Versuchen II und III wie beim Hauptversuch auf röntgenspektroskopischem Wege bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4.
Zusammensetzung der reduzierten Proben II und III.

	Präparat II		Präparat III	
	Erdmetall im Gold	Schiffcheninhalt	Erdmetall im Gold	Schiffcheninhalt
	Atom-% (Summe Erdmetall = 100)			
Y	—	—	69,4	85,8
Sm	0,06	0,48	—	—
Eu	nicht nachweisbar	0,55	—	—
Gd	88,8	96,10	15,3	9,6
Tb	10,5	2,80	3,4	1,3
Dy	0,6	0,07	11,9	3,3

In gleicher Weise wie bei Versuch I ist ein Ansteigen der Reduzierbarkeit zu Metall mit sinkender Basizität — die in zweiwertige Form übergehenden Elemente Sm, Eu und Yb ausgenommen — feststellbar.

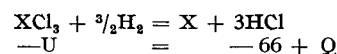
Da die Reduktion des Gadoliniums, das in wäßriger Lösung einen verbreiterten Stabilitätsbereich der zweiwertigen Stufe aufzuweisen hat, kein (II)-chlorid ergab, bei den übrigen Erden aber die Reduktion zu Metall in der Hitze vollkommen parallel der elektrolytischen Abscheidung aus wäßriger Lösung geht, so erscheint die Folgerung berechtigt, daß außer Samarium, Europium und Ytterbium kein anderes Element der Erdenreihe befähigt ist, unter den angewandten Reduktionsbedingungen ein beständiges (II)-chlorid zu bilden, und zwar entgegen der Annahme von Jantsch auch dann nicht, wenn man ein Gemisch der Erden verwendet.

B. Theoretischer Teil.

Die im Abschnitt A geschilderten Reduktionsversuche mit genau bekannten Gemischen der seltenen Erden ergaben einen so regelmäßigen und reproduzierbaren Gang der Reduktion durch die Reihe der Erden, daß der Gedanke nahelag, diese Ergebnisse einmal in Verbindung mit anderen quantitativen Messungen zu benutzen, um in thermochemischer und reaktionskinetischer Hinsicht ein Gesamtbild dieser Reduktionsvorgänge zu gewinnen — soweit dies heute möglich ist.

1. Energetische Betrachtungen.

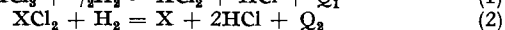
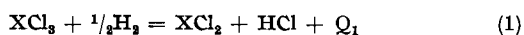
Daß die Erdenchloride, die aus den sehr unedlen Erdmetallen und Chlor mit großer Wärmeentwicklung entstehen, überhaupt in der Hitze durch Wasserstoff zu Metall reduziert werden können, ist überraschend und nicht ohne weiteres einzusehen. Eigentlich sollte eine derartige Reduktion, die sich thermochemisch durch die Gleichung



darstellen läßt, nur dann ablaufen, wenn die Bildungswärme U des Erdenchlorides nicht wesentlich größer als 66 kcal ist. Nun haben aber die Erdenchloride — wie wir noch weiterhin sehen werden — Bildungswärmen, die insgesamt weit über 200 kcal liegen. Demnach müssen entweder die Bildungswärmen der Erdenchloride einen außerordentlich großen negativen Temperaturkoeffizienten haben, so daß die Reduktion durch Wasserstoff bei Rotglut möglich wird, oder es müssen außergewöhnliche Umstände eintreten, die die Bildung von Erdmetall gestatten.

Man kann den gesamten Reduktionsvorgang durch folgende Teilreaktionen darstellen:

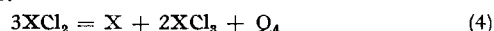
a) durch direkte stufenweise Reduktion



wobei sich die gesamte Reduktion als Summe von (1) und (2) zu



ergibt. Andererseits kann auch das nach (1) gebildete Dichlorid unter Entstehung von Trichlorid und Metall disproportionieren:



Alle diese vier Reaktionen sind mehrfach als möglich angegeben worden, es liegt aber bisher kein Versuch vor, die Wärmetönung der einzelnen Reaktionen zu berechnen, um so zu entscheiden, auf welchem Wege die Entstehung von Erdmetall vor sich gehen könnte.

Zur Ermittlung der Wärmetönungen Q der Einzelreaktionen braucht man die Bildungswärmen der Trichloride (U_3), der Dichloride (U_2) und des gasförmigen HCl (+ 22 kcal).

Über die Bildungswärmen der festen Trichloride liegen einige Daten vor, und zwar für ScCl_3 (+ 202 kcal), YCl_3 (+ 231 kcal), LaCl_3 (+ 253 kcal) und NdCl_3 (+ 250 kcal)²⁴⁾. Von den Dichloriden der Erden ist bisher keine Bildungswärme bestimmt worden, obwohl derartige Messungen bei EuCl_2 und YbCl_2 keine großen Schwierigkeiten bieten sollten.

Dagegen führten *W. Noddack* und *A. Brukl* genaue Messungen der Reduktions- und Amalgamierungspotentiale sämtlicher Erden in wäßriger Lösung aus. Diese Messungen sollen im folgenden zur Abschätzung der Bildungswärmen aller Tri- und Dichloride verwendet werden. Der Gedankengang ist dabei folgender: Könnte man eine umkehrbare galvanische Kette von der Form

Cl-Gas / Erdenchlorid (fest) / Erdmetall (fest)

herstellen, so würde die elektromotorische Kraft dieser Kette E ein Maß der freien Energie A der Erdenchloridbildung aus den Elementen sein auf Grund der Gleichung

$$A = n \cdot E \cdot F \cdot 0,239 \text{ cal} \quad (I)$$

wobei n die Zahl der Elementarladungen der Erdionen und $F=96\,500$ Coulombs sind. Bestimmt man weiterhin den Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft $\frac{dE}{dT}$, so hat man damit auch den Temperaturkoeffizienten der freien Energie $\frac{dA}{dT}$ und erhält die Wärmetönung der Erdenchloridbildung U nach der Gleichung von *Helmholtz-Gibbs* als

$$U = A - T \frac{dA}{dT} \quad (II)$$

Bei den soeben erwähnten Untersuchungen von *Noddack* und *Brukl* wurden nicht die elektromotorischen Kräfte derartiger Ketten $\text{Cl}_2 / \text{XCl}_3$ fest / Erdmetall (fest) gemessen, sondern die Reduktions- bzw. Amalgamierungspotentiale der Erden in bezug auf die Normal-Kalomel-elektrode bestimmt. Aus diesen Daten lassen sich aber leicht die elektromotorischen Kräfte der Ketten

$\text{Cl}_2\text{Gas} / \text{Erden-trichlorid (gelöst)} / \text{Erdenamalgam}$
und $\text{Cl}_2\text{Gas} / \text{Erden-dichlorid (gelöst)} / \text{Erdenamalgam}$

berechnen, wenn man zu den auf molare Lösungen bezogenen Potentialen (Tabelle 5, Spalten 1, 2 u. 4) den Wert des Chlorpotentials von 1,07 V (bezogen ebenfalls auf die Kalomelelektrode) addiert. Aus den so errechneten elektromotorischen Kräften erhält man nach Gl. (I) die freien Energien bei der Bildung der gelösten Erdenchloride.

²⁴⁾ *Roth u. Becker*, Z. physik. Chem. Abt. A. **159**, 1 [1932].

Will man von den „Lösungsketten“ einen Schluß auf die „festen“ Ketten machen, so muß man berücksichtigen, daß sich die Erdenchloride mit einer gewissen positiven Wärmetönung in Wasser lösen und daß sich die Erdmetalle an der Quecksilberkathode viel leichter abscheiden als an einer Kathode, mit der sie keine Verbindung eingehen. Man muß also von der gemessenen freien Energie die Lösungswärme L abziehen und die Amalgamierungswärme a addieren. Für die Bildungswärmen der festen Tri- und Dichloride erhält man so im Sinne der Gl. (II) die folgenden Gleichungen:

$$U_3 = A_3 - L_3 + a - T \cdot \frac{dA_3}{dT} \quad (III)$$

$$U_2 = A_2 - L_2 + a - T \cdot \frac{dA_2}{dT} \quad (IV)$$

Im folgenden sollen die Bestimmungsgrößen dieser Gleichungen $T \frac{dA}{dT}$, L und a einer kurzen Betrachtung unterzogen werden.

1. Der Temperaturkoeffizient der freien Energie. Diese Größe dürfte neben der freien Energie selbst die Hauptrolle bei der Berechnung der Bildungswärmen der Erdenchloride spielen. $\frac{dA}{dT}$ liefert auch die Abnahme der Affinität mit steigender Temperatur und zeigt, oberhalb welcher Temperaturen eine Reduktion der Erdenchloride durch Wasserstoff überhaupt möglich ist.

Eine genaue Messung der Verschiebung der Reduktions- und Amalgamierungspotentiale wurde beim Ytterbium in 0,01 molarer Lösung vorgenommen. Bei Temperaturen zwischen +20 und +60° ergab sich für die Reduktion des dreiwertigen zu zweiwertigem Ion

$$\frac{dE}{dT} = 2,32 \cdot 10^{-3} \text{ V/Grad, also } \frac{dA}{dT} = 53,5 \text{ cal/Grad}$$

und für die Reduktion des dreiwertigen Ions zu amalgamiertem Metall:

$$\frac{dE}{dT} = 2,94 \cdot 10^{-3} \text{ V/Grad, also } \frac{dA}{dT} = 135,5 \text{ cal/Grad;}$$

für die gesamte Reduktion von dreiwertigem Ion zu amalgamiertem Metall, daher

$$\frac{dE}{dT} = 2,73 \cdot 10^{-3} \text{ V/Grad, also } \frac{dA}{dT} = 189 \text{ cal/Grad.}$$

Aus diesen Zahlen ergibt sich der Ausdruck $T \cdot \frac{dA}{dT}$ bei +20° für die gesamte Reduktion von dreiwertigem Ytterbium zu Amalgam zu 55,4 kcal und für die Reduktion von zweiwertigem zu Amalgam zu 39,7 kcal.

Es sei sogleich bemerkt, daß die hier bestimmten $\frac{dA}{dT}$ -Werte ungewöhnlich groß sind, größer als bei den meisten bisher gemessenen galvanischen Ketten. Er erscheint bereits ohne genauere Rechnung als durchaus möglich, daß die mit steigender Temperatur rasch abnehmende Affinität zur Reduzierbarkeit der Erdenchloride durch Wasserstoff führen kann.

Da das Reduktionspotential beim Ytterbium langsamer edler wird ($2,32 \cdot 10^{-3}$ V/Grad) als das Amalgamierungspotential ($2,94 \cdot 10^{-3}$ V/Grad), muß es eine Temperatur geben, bei der beide Potentiale zusammenfallen. Beim Ytterbium liegt der Punkt bei 950°. (Die Potentialdifferenz bei 20° in 0,01 molarer Lösung ist bei Ytterbium 0,575 V.) Für die Auswertung der Gleichungen (III) und (IV) müßte man eigentlich den Temperaturkoeffizienten der freien Energie der „festen“ Ketten kennen. Da aber derartige Messungen bisher nicht ausgeführt werden konnten und es auch nicht wahrscheinlich ist, daß sich solche Ketten überhaupt verwirklichen lassen, wurde für die folgenden Rechnungen das $\frac{dA}{dT}$ der „flüssigen“ Kette gleich dem der „festen“ Kette gesetzt.

Wie bereits angegeben, wurde eine genaue Messung der $\frac{dE}{dT}$ -Werte bisher nur beim Ytterbium vorgenommen. Übersichtsmessungen bei den andern Erden ergaben aber bereits,

daß die $\frac{dE}{dT}$ -Werte bei allen andern Erden ähnliche Beträge haben. Es soll daher (bis zur Ausführung genauer Messungen) angenommen werden, daß $\frac{dE}{dT}$ und damit auch $\frac{dA}{dT}$ für alle Erden die beim Yb ermittelten Zahlenwerte besitzen. Ebenso wird für die vorliegende Rechnung angesetzt, daß der Temperaturkoeffizient der freien Energie in dem hier betrachteten Gebiet konstant ist.

Schließlich erhebt sich die Frage nach den Gründen für die ungewöhnliche Größe des $\frac{dA}{dT}$. Messungen von Jaeger, Bottema u. Rosenbohm²⁵⁾ haben ergeben, daß die spezifischen Wärmen einiger Erdmetalle in dem Bereich von 20° bis 800° einen sehr starken Anstieg besitzen. Es erscheint daher möglich, daß die Atome der Erden — durch Veränderungen ihrer inneren Energieniveaus — mit steigender Temperatur in einen energiereicheren Zustand übergehen.

2. Die Lösungswärmen. Über die Lösungswärmen der Erdtrichloride liegen nur Messungen an LaCl_3 (+36 kcal) und an NdCl_3 (35,4 kcal) vor. Jackson u. Rienäcker²⁶⁾ haben die Lösungswärmen einiger Erdensulfate bestimmt und gefunden, daß diese Wärmen meist sehr kleine positive Werte haben. Das Minimum liegt in der Gegend Eu und Gd, dort werden die Lösungswärmen schwach negativ. Diese Messungen gestatten noch keinen Rückschluß auf die Lösungswärmen der Erdtrichloride. Da i. allg. Löslichkeit und Lösungswärme parallel laufen und da alle Erdtrichloride eine große Löslichkeit besitzen, wollen wir vorläufig ansetzen, daß die Lösungswärmen L_3 bei allen Erden den beim Nd gemessenen Betrag von 35,4 kcal haben.

Bei den Lösungswärmen L_2 der Erdendichloride ist man zurzeit noch vollkommen auf indirekte Abschätzung angewiesen. Ein Vergleich der Lösungswärmen der Erdalkalichloride zeigt eine Proportionalität der Lösungswärmen mit der Löslichkeit. Im Einklang hiermit wurde die Lösungswärme der Erdendichloride L_2 zu 25 kcal angesetzt.

3. Die Amalgamierungswärme. Die Erdmetalle scheiden sich an der Quecksilberkathode — unter Amalgambildung — erheblich leichter ab als an einer nicht legierbaren Kathode. Die Amalgamierungswärme wird also einen erheblichen Betrag besitzen. Für den Fall des Nd läßt sich diese Amalgamierungswärme a mit Hilfe der Gleichung (III) berechnen, wenn man für U_3 den gemessenen Wert von 250 kcal einsetzt und für $T \cdot \frac{dA}{dT}$ und L_3 die in den Abschnitten 1 und 2 angesetzten Zahlen. Dann ergibt sich $a = 28$ kcal. Bei den andern Erdmetallen wird a nicht ganz denselben Betrag haben. So wird z. B. das stark basische La wahrscheinlich eine etwas größere Amalgamierungswärme haben als das schwächer basische Cp. Aber auch hier wollen wir aus Mangel an direkten Daten vorläufig eine Vereinfachung treffen und die Amalgamierungswärme für alle Erden konstant gleich der des Nd zu +28 kcal setzen.

Tabelle 5. Bildungswärmen der Erdenchloride, aus den Reduktions- und Amalgamierungspotentialen errechnet.

	Reduktions- und Amalgamierungspotentiale (in molarer Lösung bezogen auf n-Kalomel- elektrode) in Volt				Bildungswärmen der Erdenchloride (errechnet) in kcal	
	$E_3 \rightarrow 2$	$E_2 \rightarrow 0$ amalg.	Σ	$E_3 \rightarrow 0$ amalg.	U_{XCl_3}	U_{XCl_2}
Sc	-1,51	-1,73	4,97	-1,66	—	—
Y	-1,68	-1,82	5,32	-1,77	—	—
La	-1,82	-1,98	5,78	-1,93	255	183,1
Ce	-1,79	-1,95	5,69	-1,90	253	181,7
Pr	-1,76	-1,93	5,62	-1,87	252	181,4
Nd	-1,75	-1,90	5,55	-1,85	250	179,7
Sm	-1,60	-1,95	5,50	-1,83	249	182,2
Eu	-0,59	-2,45	5,49	-1,83	249	205,4
Gd	-1,69	-1,90	5,49	-1,83	249	180,1
Tb	-1,71	-1,87	5,45	-1,82	248	178,6
Dy	-1,68	-1,85	5,38	-1,79	246	177,3
Ho	-1,67	-1,83	5,33	-1,77	245	176,5
Er	-1,65	-1,82	5,29	-1,76	244	176,0
Tu	-1,65	-1,79	5,23	-1,74	243	175,0
Yb	-1,31	-1,95	5,21	-1,74	242	181,8
Cp	-1,64	-1,76	5,16	-1,72	241	173,2

²⁵⁾ Jaeger, Bottema u. Rosenbohm, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam Proc., 39, 912, 921 [1936], 40, 481 [1937].

²⁶⁾ Jackson u. Rienäcker, J. chem. Soc. London 1930, 1687.

Mit Hilfe der Daten von $T \cdot \frac{dA}{dT}$, L_3 , L_2 und a sind wir jetzt in der Lage, die Bildungswärmen der Erdtrichloride U_3 und die der Erdendichloride U_2 aus den Gleichungen (III) und (IV) in erster Annäherung abzuschätzen. Die so berechneten Zahlen stehen in Tabelle 5 in den Spalten 6 und 7. Die Berechnung für die Erden Sc und Y wurde nicht ausgeführt, da bei diesen Elementen die $T \cdot \frac{dA}{dT}$ -Werte andere zu sein scheinen.

Die U_3 -Werte sinken vom La (255 kcal) bis zum Cp (241 kcal). Bei den U_2 -Werten ist die hohe Bildungswärme des EuCl_2 (205 kcal) bemerkenswert.

Wir kommen nun zu einem Hauptproblem dieser thermochemischen Betrachtung, zur Berechnung der Reaktionswärmen Q_1 , Q_2 , Q_3 und Q_4 , wie sie sich aus den Gleichungen (1), (2), (3) und (4) im Anfang dieses Abschnittes ergeben. Setzt man in diese Gleichungen die Zahlen für U_3 , U_2 und für (HCl) ein, so erhält man bei Zimmertemperatur (20°) die Werte von Q , die in Tabelle 6 in den

Tabelle 6. Wärmetönungen der Reduktionsreaktionen 1—4.

	Für Zimmertemperatur			
	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4
La	-49,9	-139,1	-189	-39,3
Ce	-49,3	-137,7	-187	-39,1
Pr	-48,6	-137,4	-186	-40,2
Nd	-48,3	-135,7	-184	-39,1
Sm	-44,8	-138,2	-183	-48,6
Eu	-21,6	-161,4	-183	-118,2
Gd	-46,9	-136,1	-183	-42,3
Tb	-47,4	-134,6	-182	-39,8
Dy	-46,7	-133,3	-180	-39,9
Ho	-46,5	-132,5	-179	-39,5
Er	-46,0	-132,0	-178	-40,0
Tu	-46,0	-131,0	-177	-39,0
Yb	-38,2	-137,8	-176	-61,4
Cp	-45,8	-129,2	-175	-37,6

Spalten 1—4 wiedergegeben sind. Man erkennt aus diesen Zahlen, daß alle Reduktionen durch Wasserstoff stark endotherm verlaufen würden. Man kann also mit Hilfe von molekularem Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur aus den Erdtrichloriden weder Dichloride noch Metall herstellen.

Das Bild ändert sich ganz erheblich, wenn man die Reduktion nicht bei +20°, sondern, wie es experimentell geschah, bei 800° vor sich gehen läßt. Dann entstehen, wie im Teil A gezeigt wurde, bei den meisten Erden Metalle, es muß also das Q_3 in allen diesen Fällen bereits positive oder doch sehr kleine negative Werte besitzen. Bei einigen Erden (Eu, Yb und Sm) lassen sich bei dieser Temperatur Dichloride darstellen. Demnach müssen die Q_1 -Werte für diese Elemente ebenfalls stark nach der positiven Seite gegenüber denen bei Zimmertemperatur verschoben sein.

Es wäre eine interessante Aufgabe, das thermochemische Verhalten der Erden bei 800° in derselben Weise durchzurechnen, wie es soeben für 20° geschehen ist. Leider läßt sich eine derartige Rechnung zurzeit noch nicht durchführen, weil der Temperaturkoeffizient der freien Energie nur für ein kurzes Intervall in der Nähe von 20° gemessen wurde. Man ist aber in der Lage, sich wenigstens ein annäherndes Bild über den Verlauf der A-Werte bei den erhöhten Temperaturen über die Reihe der Erden zu machen, wenn man annimmt, daß die bei 20° gemessenen $\frac{dA}{dT}$ -Werte im Mittel über das Temperaturintervall bis zu 800° gelten.

Als Maß für die Affinität der Tri- und Dichlorid-Bildung bei Zimmertemperatur lassen sich wieder die Reduktions- und Amalgamierungspotentiale heranziehen. In Abb. 3 sind diese Potentiale, wie sie Tab. 5 in den ersten beiden Spalten bringt, graphisch dargestellt.

Kurve R verbindet die Reduktionspotentiale $\varepsilon_{3 \rightarrow 2}$, Kurve A die Amalgamierungspotentiale $\varepsilon_{2 \rightarrow 0 \text{ amalg.}}$. Gibt man für die Stabilität der Erden(II)-verbindungen die Differenz der beiden Potentialwerte an, so werden diese Stabilitätsbereiche für die einzelnen Erden durch die beiden Kurven eingegrenzt. Bei den Elementen Samarium, Ytterbium und Europium sind diese Bereiche gegenüber den

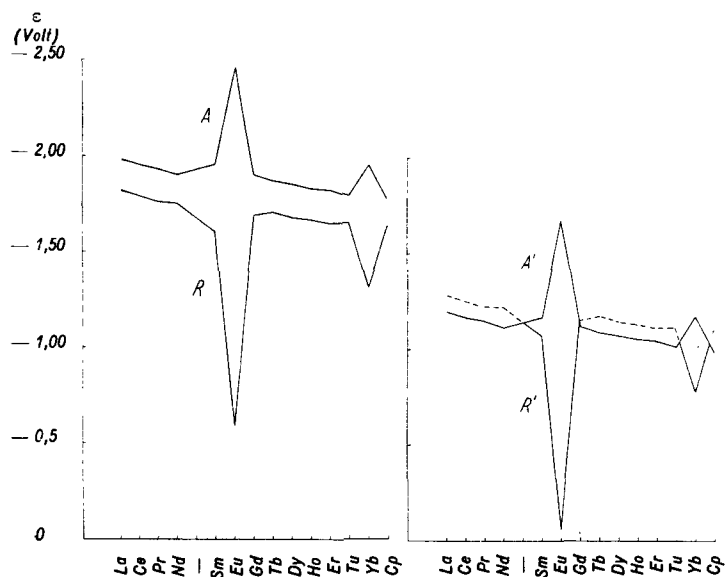


Abb. 3. Reduktions- und Amalgamierungspotentiale bei 20°.

Abb. 4. Verlagerung der Potentiale (Affinitäten) bei höheren Temperaturen.

übrigen Erden in steigendem Maße verbreitert. (Das Heranziehen der Amalgamierungspotentiale an Stelle wahrer Abscheidungspotentiale ist hier um so berechtigter, da bei der Reduktion in der Hitze ebenfalls eine Erdenlegierung erhalten wird; es liegt hier eine „Aurierung“ analog der Amalgamierung bei Abscheidung aus wäßriger Lösung vor.)

Schon bei Diskussion der Temperaturkoeffizienten $\frac{dE}{dT}$ wurde hingewiesen, daß diese für die Potentiale $\varepsilon_{3 \rightarrow 2}$ und $\varepsilon_{2 \rightarrow 0 \text{ amalg.}}$, damit auch für die Affinitäten verschieden groß sind und bei Temperaturerhöhung neben der Veredlung auch ein Zusammenrücken, schließlich ein Überlagern der Potentialwerte bewirken. Diese Verschiebung — gleichsam eine Ineinanderschachtelung der Kurven — die eine Einengung der Stabilitätsbereiche der (II)-verbindungen verursacht, ist in Abb. 4 zum Ausdruck gebracht; sie macht es verständlich, daß in diesem Temperaturgebiet nur die Europium-, Ytterbium- und Samarium(II)-chloride stabil sein können.

2. Kinetische Betrachtungen.

Faßt man das Ergebnis des Hauptversuchs mit Präparat I ins Auge, so bemerkt man eine weitgehende Parallelität der zu Metall reduzierten Anteile der einzelnen Erden (vgl. Tab. 2, Spalte 2 bzw. 4) mit den Q_2 -Werten der Tabelle 6. Da diese Q_2 -Werte letztlich aus den Amalgamierungspotentialen $\varepsilon_{2 \rightarrow 0 \text{ amalg}}$ (Tab. 5, Spalte 2) abgeleitet sind, besteht die gleiche Parallelität zwischen der Reduzierbarkeit der Erden zu Metall und ihren Amalgamierungspotentialen. Mit dem Positivwerden der Q_2 -Werte und dem Edlerwerden der Amalgamierungspotentiale verstärkt sich die Reduktion der Erden(III)-chloride zu Metall. Von diesem Gang machen auch die Elemente Samarium, Europium und Ytterbium keine Ausnahme. Es zeigt sich, daß das Samarium, dessen Amalgamierungspotential mit $-1,95$ V in gleicher Höhe mit dem des Cers und Ytterbiums liegt — die Wärmetönungen Q_2 weisen bei diesen drei Elementen ebenfalls die gleichen Zahlenwerte auf — bei Versuch I auch nahezu den gleichen Anreicherungsfaktor wie Cer

und Ytterbium zeigt. Diese Parallelität legte es nahe, die Metallbildungsgeschwindigkeit mit der Wärmetönung bzw. den Amalgamierungspotentialen in Beziehung zu bringen.

Die Geschwindigkeiten der (II)-chlorid- und Metallbildung nach den Reaktionsgleichungen (1) und (3) sollen sich — wenn die Behandlung entsprechend einer homogenen Reaktion überhaupt möglich ist — allgemein durch die Gleichungen

$$\frac{dX_{Cl_2}}{dt} = k_1 \cdot C_{XCl_2} \quad (5)$$

und

$$\frac{dX_{Au}}{dt} = k_2 \cdot C_{XCl_2} \quad (6)$$

darstellen lassen. Da nur verhältnismäßig geringe Anteile der (III)-chloride reduziert werden, läßt sich die Ausgangskonzentration daher praktisch konstant annehmen.

Die Konzentration des Wasserstoffs ist hierbei in die Konstante einbezogen. Bei den Erden Samarium, Europium und Ytterbium, deren (III)-chloride schnell oder schon bei tieferen Temperaturen zu (II)-chloriden reduziert werden, wird jedenfalls die Reaktion (2) für die Geschwindigkeit der Metallbildung maßgebend sein. Bei den Erden ohne merklichen Stabilitätsbereich der (II)-chloride muß hingegen die Reaktion (1) geschwindigkeitsbestimmend sein. Der experimentelle Befund, daß eine annähernde Gleichheit der Anreicherungs faktoren von Cer einerseits und Samarium, Ytterbium andererseits vorliegt, zeigt jedoch, daß durch eine einheitliche Behandlung sämtlicher Erden durch Beziehen der Metallbildungsgeschwindigkeit auf die zweite Reaktionsstufe [Gleichung (2)] in diesem Temperaturgebiet, wo auch die Q_1 - und Q_2 -Werte annähernd gleiche Größe annehmen, kein großer Fehler begangen wird.

Setzt man in der Gleichung (7) für die Metallbildung $k_2 = k' \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$, darin $q = a \cdot (Q_{1,2} + d)$, da ja das q der Wärmetönung $Q_{1,2}$ parallel geht, dann nimmt diese Gleichung die folgende Form an:

$$\frac{dX_{Au}}{dt} = c \cdot k'' \cdot e^{-\frac{aQ_{1,2}}{RT}} \quad (7)$$

Wird die Metallbildung bei konstanter Temperatur betrachtet und die Wärmetönung auf das Amalgamierungspotential zurückgeführt, d. h. $Q_{1,2} = f(\varepsilon_{2 \rightarrow 0 \text{ amalg}})$ gesetzt, so gelangt man zu dem Ausdruck:

$$\frac{dX_{Au}}{dt} = c \cdot k''' \cdot e^{-b\varepsilon_{2 \rightarrow 0 \text{ amalg}}} \quad (8)$$

In dieser Gleichung stellt c die Konzentration der Erde, $\varepsilon_{2 \rightarrow 0 \text{ amalg}}$ ihr Amalgamierungspotential dar²⁷⁾, k''' und b sind Konstanten, die unter gleichen Versuchsbedingungen für die ganze Erdenreihe gelten.

Für die Überprüfung dieser Beziehung eignet sich besonders der Versuch mit Präparat II, das fünf Erden in sehr verschiedenen Konzentrationen enthält; hier liegen auch vollkommen übereinstimmende Reduktionsbedingungen (homogene Schmelze) vor. In Tabelle 7 sind die Daten, die der Konstantenberechnung zugrunde liegen, zusammengestellt.

Tabelle 7.
Auswertung der Reduktionsergebnisse von Präparat II zur Berechnung der Konstanten der Reduktionsgleichung.

	Zusammensetzung des Ausgangspräparates	Zusammensetzung des zu Metall reduzierten Anteiles (77,4 mg Erdenmetall in 14 h)	In 1 h bei 800° reduzierte Metallmenge		Amalgamierungspotential in molarer Lösung
			Gramm	Mol	
	Atom-%	Atom-% \approx Gewichts-%			Volt
Sm	0,4	0,06	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$0,0219 \cdot 10^{-6}$	-1,95
Eu	0,5	—	—	—	—
Gd	94,2	88,8	$4910 \cdot 10^{-6}$	$31,3 \cdot 10^{-6}$	-1,90
Tb	4,7	10,5	$580 \cdot 10^{-6}$	$3,64 \cdot 10^{-6}$	-1,87
Dy	0,2	0,6	$93 \cdot 10^{-6}$	$0,203 \cdot 10^{-6}$	-1,85

²⁷⁾ Der Absolutwert der Potentiale ist hier ohne Belang, er ist mit der aus experimentellen Daten bestimmten Konstante k''' mitberücksichtigt.

Die erste Spalte enthält in Atomprozenten ausgedrückt die Konzentrationen (c) der einzelnen Erden im Ausgangspräparat, in der zweiten folgt die Zusammensetzung des während der 14stündigen Versuchsdauer bei 800° zu Metall reduzierten Anteils von 0,0774 g. Daraus werden die pro h (hier als Zeiteinheit angenommen) reduzierten Mengen Erdmetall ermittelt, deren Zahlen, in Gramm und Mol ausgedrückt, die Spalten 3 und 4 enthalten. In der letzten Spalte stehen die Amalgamierungspotentiale als Maß für die entsprechenden Reaktionswärmen.

Werden die Zahlenwerte für Gadolinium und Terbium in die obige Gleichung eingesetzt, so folgt

$$\text{für Gd: } 31,3 \cdot 10^{-6} = 94,2 \cdot k''' \cdot e^{-1,90b} \\ \text{für Tb: } 3,64 \cdot 10^{-6} = 4,7 \cdot k''' \cdot e^{-1,87b}$$

Die daraus errechneten Werte der Konstanten sind $b = 28,2$ und $k''' = 5,75 \cdot 10^{16}$. Rechnet man nun mit diesen Konstanten die Metallmengen für die beiden übrigen Elemente Samarium und Dysprosium aus, so kommt man zu $0,032 \cdot 10^{-6}$ Mol/h Samarium und $0,27 \cdot 10^{-6}$ Mol/h Dysprosium in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis.

Ermittelt man nach diesem Ansatz und unter Annahme gleicher Reduktionsbedingungen für die einzelnen rein (100%ig) vorliegenden Erdenchloride die pro h durch Reduktion entstehenden Metallmengen aller Erden, so gelangt man zu den in Tabelle 8 wiedergegebenen Zahlen.

Tabelle 8.
Berechnung der reduzierten Metallmenge unter vergleichbaren Bedingungen auf Grund der aufgestellten Beziehung.

	Amalgamierungs- potential in molarer Lösung (20°)	Metallbildung pro h		
		log X	Mol	Gramm
La	-1,98	-5,45	$3,55 \cdot 10^{-6}$	0,00049
Ce	-1,95	-5,11	$7,75 \cdot 10^{-6}$	0,00109
Pr	-1,93	-4,84	$1,45 \cdot 10^{-5}$	0,00204
Ne	-1,90	-4,59	$2,57 \cdot 10^{-5}$	0,00370
Sm	-1,95	-5,11	$7,75 \cdot 10^{-6}$	0,00117
Eu	-2,45	-11,24	$5,75 \cdot 10^{-12}$	$8 \cdot 10^{-10}$
Gd	-1,90	-4,59	$2,57 \cdot 10^{-5}$	0,00403
Tb	-1,87	-4,12	$7,58 \cdot 10^{-5}$	0,0109
Dy	-1,85	-3,87	$1,35 \cdot 10^{-4}$	0,0220
Ho	-1,83	-3,64	$2,29 \cdot 10^{-4}$	0,0375
Er	-1,82	-3,51	$3,09 \cdot 10^{-4}$	0,0518
Tu	-1,79	-3,14	$7,24 \cdot 10^{-4}$	0,123
Yb	-1,95	-5,11	$7,75 \cdot 10^{-6}$	0,00134
Cp	-1,76	-2,78	$1,66 \cdot 10^{-3}$	0,290

Die danach zu erwartenden Erdmetallmengen steigen von 0,00049 g beim Lanthan auf 0,290 g beim Cassiopeium an, während vom Europium in der gleichen Zeit nur $8 \cdot 10^{-10}$ g zu erhalten sein sollten. Trägt man die Logarithmen der errechneten Metallmengen (drittletzte Spalte der Tabelle) graphisch auf, so erhält man eine den Amalgamierungspotentialen und damit auch den Wärmetönungen Q_2 analoge Kurve, wie sie Abb. 5 zeigt.

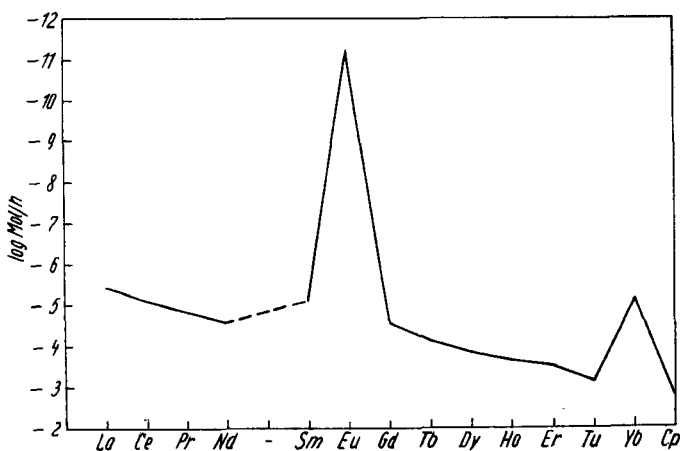


Abb. 5. Reduzierte Metallmengen, errechnet auf Grund der aufgestellten Gleichung für die Reduktionsgeschwindigkeit.

Praktisch läßt sich die bei der Errechnung die Zahlen zur Voraussetzung gemachte Gleichheit der Reduktionsbedingungen für sämtliche Erden nicht ganz realisieren. So sind bei 800° die Chloride der ersten und letzten Elemente der Erdenreihe noch nicht geschmolzen, wodurch die Reduktion und Legierungsbildung beeinträchtigt wird. Das Ergebnis des Hauptversuches zeigt, daß der experimentell festgestellte Gang der Reduzierbarkeit zu Metall innerhalb der Erdenreihe ausnahmslos in gleichem Sinne wie die Rechnung verläuft. Daß die Absolutbeträge der erhaltenen Metallmengen bei diesem Versuch tiefer liegen, ist im wesentlichen dadurch bewirkt, daß die zu reduzierenden Chloride nicht geschmolzen vorliegen. Bei den leicht reduzierbaren Erden am Cassiopeium-Ende bleiben im Verhältnis zu den schwer reduzierbaren Erden die tatsächlich reduzierten Anteile etwas zurück, da sich in der Grenzschicht Erdenchlorid/Gold infolge der stärkeren Metallbildung eine Verarmung an diesen Erden einstellt.

Für Scandium (O.-Z. 21) und Yttrium (O.-Z. 39), die außerhalb der Reihe Lanthan bis Cassiopeium (O.-Z. 57—71) liegen, sind die Rechnungen hier nicht durchgeführt. Der experimentelle Befund zeigt aber, daß das Scandium entsprechend seinem edelsten Amalgamierungspotential am leichtesten zu Metall reduziert wird, bei Scandium liegt der größte Anreicherungsfaktor vor. Das Yttrium weist ein zwischen Lanthan und Scandium liegendes Verhalten auf, wie auch sein Amalgamierungspotential zwischen diesen Elementen liegt.

C. Diskussion von Ergebnissen anderer Autoren.

Auf Grund der hier gewonnenen Erkenntnisse lassen sich die Versuchsergebnisse von Jantsch, Skalla und Grubitsch²⁸⁾ erklären. Diese Autoren haben bei ihren Reduktionsversuchen an einigen Erdenchloriden Wert darauf gelegt, möglichst reine Erden — eine Angabe über geringe Gehalte von Begleitelementen ist nicht gemacht — zu verwenden, und erhielten nach zehnstündiger Reduktion bei 880—920° eine starke Reduktion von $TuCl_3$ zu Metall, was in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit steht. Daß sie aus dieser Metallbildung eine gewisse Stabilität von Thulium(II)-verbindungen ableiten — $TuCl_2$ soll auch bei der angewandten Reduktionstemperatur noch nachweisbar und „tief dunkel“ gefärbt sein²⁹⁾ —, erscheint nicht berechtigt. Bei den Erden Samarium, Europium und Ytterbium, deren (II)-chloride einen merklichen Stabilitätsbereich aufweisen, ist im Gegenteil die Metallbildung geringer als bei den Nachbar-elementen. Nach Jantsch u. Mitarb. soll ferner $CpCl_3$ schwerer reduzierbar sein als $TuCl_3$; unter ähnlichen Versuchsbedingungen erhielten sie eine geringere Metallbildung, die in ihrer Stärke der des Gadoliniums gleichkommen soll³⁰⁾. Dieser Befund steht nicht in Einklang mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Danach ist die von Jantsch gefundene geringere Metallbildung des Cassiopeiums darauf zurückzuführen, daß die Bedingungen, unter denen die Versuche durchgeführt wurden, die Werte für Thulium und Cassiopeium nicht vergleichbar machen. Die Autoren bestimmten selbst die Schmelzpunkte für Thulium- und Cassiopeiumchlorid zu 821 und 892° und reduzierten im Falle des Cassiopeiums nur 5 h bei 920°, weitere 5 h wegen starker Sublimation bei 870°; sie waren demnach die halbe Zeit

²⁸⁾ Jantsch, Skalla u. Grubitsch, Z. anorg. allg. Chem. **212**, 65 [1932], **216**, 75 [1932].

²⁹⁾ Jantsch, Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 223 [1937].

³⁰⁾ In der ersten der vorzitierten Arbeiten sind für Thulium und Cassiopeium die zu Metall reduzierten Anteile mit 0,0699 und 0,0323 g angegeben, in der zweiten wird 0,699 g für Thulium angegeben, was offenbar im letzteren Fall einen Druckfehler im Stellenwert bedeutet.

unter dem Schmelzpunkt des Cassiopeiumchlorids, jedoch bei den zur Thuliumreduktion angewandten Temperaturen von 880—920° reichlich über dem Schmelzpunkt des Thuliumchlorids. Solche Unterschiede in den Versuchsbedingungen beeinflussen die Metallbildung bzw. die Aufnahme des Metalls durch das Gold des Schiffchens derart, daß sich damit ohne weiteres die Abweichung des *Jantsch*-schen Befunds von dem der vorliegenden Untersuchung erklären läßt. Vergleicht man seine übrigen Befunde hinsichtlich Reduktion zu Metall, so kommt man zu dem Schluß, daß bei diesen Reduktionen prinzipiell kein Unterschied im Verhalten der Erden in reiner Form und im Gemisch wahrzunehmen ist.

In der von *Jantsch* angenommenen bevorzugten Reduzierbarkeit des Thuliums, die als Folge sowohl einer begünstigten (II)-chloridbildung als auch einer gewissen Stabilität von Thulium(II)-chlorid angenommen wurde, haben *Jantsch* u. *Klemm*³¹⁾ eine besondere Stütze der *Klemmschen* Erdensystematik gesehen. Auf Grund der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen ist die Voraussetzung hierfür nicht gegeben.

Zusammenfassung.

Die Reduzierbarkeit der (III)-chloride der 16 Erden Lanthan bis Cassiopeium, Scandium und Yttrium durch Wasserstoff bei 800° wurde vergleichend untersucht. Entwässerung und Reduktion erfolgten unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen. Die entwässerten Chloride wurden 14 h im Wasserstoffstrom erhitzt. Ein Teil der Chloride reduzierte sich dabei zu Metall, das sich mit dem Gold des verwendeten Schiffchens legierte; die Hauptmenge blieb als Salz im Schiffchen und wurde auf ihren Gehalt an (II)-chloriden hin untersucht. Die Erdenverteilung wurde jeweils sowohl im Ausgangsmaterial als auch in den beiden Endprodukten — Goldlegierung und Schiffchen-

³¹⁾ *Jantsch* u. *Klemm*, 1. c.

inhalt — röntgenspektroskopisch bestimmt. Die Versuchsergebnisse lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

1. Die Reduzierbarkeit zu Metall nimmt in der Reihe der Erden von Lanthan bis zum Cassiopeium hin zu, desgleichen von Lanthan über Yttrium zum Scandium. Ausnahmen hiervon bilden Samarium, Europium und Ytterbium.

2. Die Elemente Samarium, Europium und Ytterbium, die sich schwerer als die übrigen Erden zu Metall reduzieren lassen, werden zu (II)-chloriden reduziert und liegen nach der Wasserstoffbehandlung als solche im Chloridgemisch vor.

3. Beim Gadolinium als jenem Element, das auf Grund seines Verhaltens in wäßriger Lösung nächst den vorgenannten drei Erden befähigt sein sollte, (II)-chlorid zu bilden, kann ein solches nicht nachgewiesen werden. Bei den zur Reduktion durch Wasserstoff anzuwendenden Temperaturen haben offenbar nur die Erden Samarium, Europium und Ytterbium einen Stabilitätsbereich in der zweiten Wertigkeitsstufe.

4. Auf Grund energetischer Berechnungen läßt sich zeigen, daß die Reduktion der Erdenchloride zu Metall, bzw. legiertem Metall, die an sich erstaunlich erschien, dem außergewöhnlich großen Temperaturkoeffizienten der freien Energie der Reduktionsreaktionen in Verbindung mit der exothermen Reaktion der Legierungsbildung zuzuschreiben ist.

5. Kinetische Betrachtungen sprechen dafür, daß bei den vorliegenden Versuchen primär entstehende (II)-chloride im Falle von Sm, Yb und Eu auf direktem Wege zu Metall reduziert werden, während bei den übrigen Erden die Metallbildung der bei den in Betracht kommenden Reduktionstemperaturen bereits instabilen (II)-chloride auch durch Disproportionierung erfolgen können.

Für die quantitative Auswertung der Röntgenspektrogramme bin ich Frau Dr.-Ing. *I. Noddack* sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. *W. Noddack* danke ich für wertvolle Anregungen und sein förderndes Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte. [A. 23.]

NEUE BÜCHER

Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf. Herausgegeben von Friedrich Körber. Band XIX, Lieferung 1—22. Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf 1937. Preis geh. RM. 30,—; geb. RM. 33,—.

Der vorliegende Band XIX der „Mitteilungen“ enthält in 22 Lieferungen mit insgesamt 24 Abhandlungen (316—339) die Produktion des Jahres 1937 des Düsseldorfer Eisenforschungsinstitutes. Es erübrigt sich eigentlich, über Inhalt und Ausstattung der Hefte Worte des Lobes zu sagen, bilden doch die Arbeiten des Kaiser Wilhelm-Institutes seit langem die Grundlage der wissenschaftlich-technischen Forschung der Eisenindustrie und damit den Grundstock der Bücherei jedes deutschen eisenerzeugenden und eisenverarbeitenden Betriebes. Klar ist in jedem Falle die Problemstellung, bemerkenswert deutlich die Sprache und bewundernswert die experimentelle Durchführung der Versuche.

In 4 Abhandlungen werden analytisch chemische Dinge und Fragen der Schädigung von Stählen durch Wasserstoffaufnahme (*Bardenheuer* u. *Ploum*, Abh. 338) behandelt. *Thanheiser* u. *Maaßen* (Abh. 317) prüfen die Anwendbarkeit des polarographischen Verfahrens¹⁾ im Eisenhüttenlaboratorium an der Bestimmung von Cu, Ni und Co im Stahl. Wenngleich die Brauchbarkeit des Polarographen für die besonderen Aufgaben der Stahlanalyse anerkannt wird, so dürfte doch zu seiner Verwendung im Betriebslaboratorium die Ausarbeitung weiterer Arbeitsvorschriften nützlich sein. Um die Nachteile bei der Verwendung photographischer Platten in der quantitativen Spektralanalyse zu vermeiden, arbeiten *Thanheiser* u. *Heyes* (Abh. 325) für die Bestimmung von Mn

¹⁾ Vgl. *Maaßen*, diese Ztschr. 50, 375 [1937].

und Cr ein Verfahren aus, bei dem die Intensität der Spektrallinien²⁾ unmittelbar mit Hilfe einer Photozelle und eines Elektrometers gemessen wird. Bei der Methode zur Bestimmung der Gase im Stahl durch Heißextraktion ersetzen *Thanheiser* u. *Ploum* (Abh. 324) die bisher gebräuchliche Explosionspipette wegen der Mitverbrennung von Stickstoff durch eine Platincapillare.

Eine wesentliche Bereicherung erfährt die Thermochemie der Legierungen durch das in Düsseldorf entwickelte und inzwischen an vielen Systemen erprobte Verfahren, die Bildungswärmen der Legierungen unmittelbar durch die Reaktionswärme beim Zusammengießen der flüssigen Metalle zu bestimmen. So kühn dieser Gedanke zunächst erscheinen mochte, hat er sich trotz mancher Skepsis doch glänzend bewährt, und das Düsseldorfer Mischungsverfahren weist heute wohl den einfachsten Weg, um rasch und ohne kostspielige Apparaturen zu zuverlässigen Werten über die Bildungswärmen von intermetallischen Phasen und über die Mischungswärmen von Legierungsschmelzen zu gelangen. Der vorliegende Band enthält 3 Arbeiten zur Thermochemie der folgenden Legierungssysteme: Co—Si, Fe—, Co—, Ni—, Cu—Al, Zn—Sb (*Oelsen* u. *Middel* (Abh. 316); Fe—Co—Al, Fe—Ni—Al, Cu—Ni—Al, Fe—Al—Si, Cu—Mn—Al (Schnitt 2 Cu·Mn—Al) *Körber*, *Oelsen* u. *Lichtenberg* (Abh. 328); Fe—, Co—, Ni—Sb, Co—, Ni—, Cu—Sn, Cu—Zn *Körber* u. *Oelsen* (Abh. 332).

In 5 Abhandlungen werden Erfahrungen über die Bestimmung elastischer Spannungen nach dem röntgenographischen Verfahren mitgeteilt. Zur Ausschaltung systematischer Fehler wurde die Wiederholbarkeit der Ergebnisse von zwei Laboratorien (K. W. I. Düsseldorf, Röntgenlaboratorium der T. H. Stuttgart) unabhängig voneinander mit bestem

²⁾ Vgl. *Heyes*, diese Ztschr. 50, 871 [1937].