

Osmium. — Genaue Bestimmungen der prozentischen Häufigkeit wurden erhalten und ein neues, sehr seltenes Isotop 184 wurde entdeckt^{4).}

Quecksilber. — Elektrische Messungen lassen auf das Nichtvorhandensein der früher angenommenen Isotope 197 und 203 schließen. Für die Häufigkeit der übrigen Isotope liegen genauere Bestimmungen vor^{1).}

¹⁾ A.-O. Nier, Phys. Reviews 52, 885 [1937].

Blei. — Genaue Analysen von gewöhnlichem Blei haben zu unerwarteten Schwankungen seiner isotopen Zusammensetzung geführt. Die Werte für geologisch sehr alte Bleiproben erwiesen sich indessen als konstant und wurden in die Tabelle aufgenommen^{5).}

(14)

⁵⁾ A.-O. Nier, Bull. Amer. Phys. Soc. 13, 17 [1938].

ZUSCHRIFTEN

Zur Systematik der seltenen Erden.

Eine Bemerkung zu der Abhandlung von Prof. Dr. W. Noddack und Dr.-Ing. A. Brükl:

Die Reduktionspotentiale der dreiwertigen Erden^{1).}

Von Prof. Dr. Wilhelm Klemm, T. H. Danzig-Langfuhr.

In ihrer Mitteilung über die Reduktionspotentiale der seltenen Erden nehmen W. Noddack und A. Brükl auch zur Frage der Einteilung der seltenen Erden Stellung; sie schreiben: „Es ergibt sich ein ähnliches Bild, wie wir es auch von anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Elemente kennen: der Zerfall in drei Gruppen. Die erste reicht von Lanthan bis zum Neodym, die zweite umfaßt die drei Erden Samarium, Europium und Gadolinium, und die letzte enthält die Erden vom Terbium bis zum Cassiopeium.“ Nun ist vom Verfasser²⁾ eine Einteilung der seltenen Erden in zwei Gruppen vorgeschlagen worden, die später mit G. Jantsch³⁾ verfeinert wurde. Diese Systematik, über die bereits in dieser Zeitschrift⁴⁾ berichtet wurde, ist aus dem Verlauf der periodischen Eigenschaften, d. h. der Farbe und der magnetischen Momente der dreiwertigen Ionen und dem Auftreten zwei- und vierwertiger Verbindungen abgeleitet. Sie begründet sich theoretisch auf der Tatsache, daß nicht nur die Konfigurationen mit abgeschlossenen Elektronenniveaus (I_a^{3+} und Cp^{3+}), sondern auch die mit halbbesetztem Niveau (Gd^{3+}) besonders stabil sind. Die Zwei-

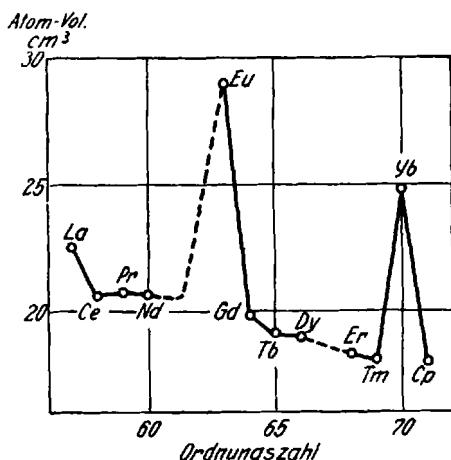
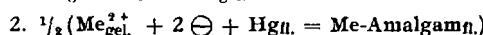
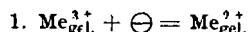


Abb. 1. Atomvolumina der Metalle der seltenen Erden.

teilung geht besonders deutlich aus Abb. 1 hervor, die die Atomvolumina der seltenen Erden nach kürzlich durchgeführten Untersuchungen von W. Klemm und H. Bonner⁵⁾ zeigt.

Zur Vermeidung späterer Unklarheiten erscheint es wünschenswert, zu erörtern, ob die von Noddack und Brükl angegebenen Potentialwerte zwingend zu einer Einteilung in drei Gruppen führen oder ob sie nicht mit einer Zweiteilung der Erden ebenfalls verträglich sind. Legt man dem Folgenden die von Noddack und Brükl zur Auswertung ihrer Spannungs-

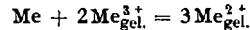
Stromstärke-Kurven benutzten Annahmen zugrunde, so ergeben die Messungen die freien Energien folgender Reaktionen:



Nimmt man mit Noddack und Brükl weiterhin an, daß die Amalgambildung bei allen Erden ungefähr das gleiche additive Glied bedingt, so gibt das Potential π_1 (Spalte 6 der Arbeit von N. u. Br.) ein Vergleichsmaß für die freie Energie der Reaktion



und π_2 (Spalte 5 der Arbeit von N. u. Br.) ein solches für die Reaktion



1. Betrachten wir zunächst die π_1 -Werte. Diese sind in Abb. 2 zusammengestellt. Die von Noddack und Brükl

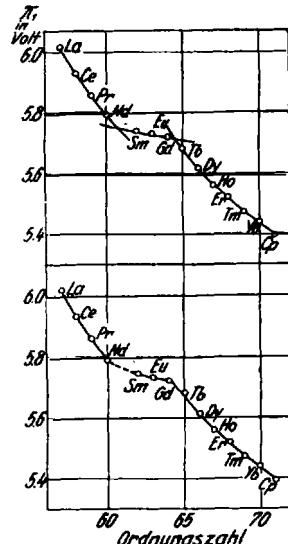


Abb. 2. Entladungsarbeiten der dreiwertigen Ionen.

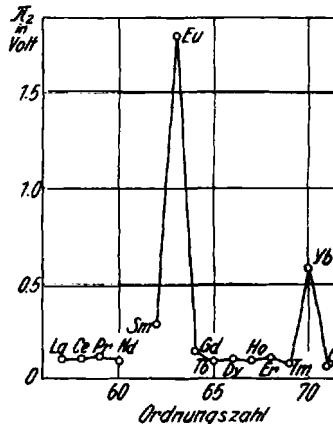


Abb. 3. Stabilität der zweiwertigen Ionen.

vorgeschlagene Einteilung in drei Gruppen stützt sich auf die 3 Kurven der Abb. 2a. Die ausgezogene Linie der Abb. 2b dagegen entspricht der Einteilung in zwei Gruppen, wie sie vom Verfasser vorgeschlagen ist. Beides ist mit dem Experiment verträglich. Man wird daher aus diesen Werten kaum einen entscheidenden Beweis für die Dreiteilung gegenüber der Zweiteilung erblicken können.

2. Der Gang der π_2 -Werte (Abb. 3), der von Noddack und Brükl für die Einteilung der Ionen der seltenen Erden gar nicht berücksichtigt wurde, spricht eindeutig gegen eine Dreiteilung und für eine Zweiteilung der 3wertigen Ionen der Lanthaniden. Der Gang ist dem der in Abb. 1 dargestellten Atomvolumina außerordentlich ähnlich. Diesen π_2 -Werten kommt für eine Systematik der 3wertigen Ionen eine viel größere Bedeutung zu als den π_1 -Werten; denn bei der Beständigkeit der zweiwertigen Ionen handelt es sich um eine Eigenschaft von ausgesprochen periodischem Charakter, bei der sich schroffe Unterschiede finden. Die π_1 -Werte, die sich auf die Entladung der 3wertigen Ionen bis zum Metall beziehen, zeigen demgegenüber ein viel weniger charakteristisches Verhalten.

Alles in allem stellen also die Messungen von Noddack und Brükl eine ausgezeichnete Bestätigung

¹⁾ Diese Ztschr. 50, 362 [1937].

²⁾ W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 184, 345 [1929]; 187, 29 1930; 209, 321 [1932].

³⁾ G. Jantsch u. W. Klemm, ebenda 216, 75 [1933].

⁴⁾ W. Klemm, diese Ztschr. 47, 17 [1934].

⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. 281, 138 [1937].

der vom Verfasser vorgeschlagenen und experimentell und theoretisch eingehend begründeten Einteilung der Ionen der seltenen Erden in zwei Gruppen dar. Sie sind in diesem Zusammenhange von um so größerer Bedeutung, als sie gegenüber den zahlenmäßig nur schwer auswertbaren Reduktionsversuchen an wasserfreien Halogeniden eine saubere, quantitative Angabe für die Ionen in wässriger Lösung darstellen.

Besonders interessant ist der Befund von *N.* und *Br.*, daß sich das Gd^{3+} -Ion um eine Kleinigkeit leichter zum Gd^{2+} -Ion reduzieren läßt als die anderen dreiwertigen Ionen (natürlich mit Ausnahme von Eu^{3+} , Yb^{3+} und Sm^{3+}). Es bedeutet dies, daß die Elektronenanordnung des dem Gd^{3+} -Ion gleichgebaute Tb^{3+} -Ions — ähnlich wie es bei den nach der Systematik des Verfassers symmetrisch dazu stehenden Ionen Eu^{3+} und Ce^{3+} der Fall ist — eine etwas bevorzugte Konfiguration darstellt. Da auf der anderen Seite die Stabilität des Gd^{3+} -Ions zwar bevorzugt ist, aber nicht so stark wie die des La^{3+} -Ions, steht der Befund, daß sich das Gd^{3+} -Ion um eine Kleinigkeit leichter reduzieren läßt als das La^{3+} -Ion, zu der Systematik des Verfassers nicht im Widerspruch.

Frühere Untersuchungen hatten für diese etwas bevorzugte Stabilität des Tb^{3+} -Ions einen sicheren Anhalt nicht ergeben. Ganz negativ verliefen Versuche, ein dem PrO_2 entsprechendes höheres Oxyd des Dysprosiums darzustellen⁶⁾. Auf der anderen Seite haben *G. Jantsch* und Mitarbeiter⁷⁾ zwar nachgewiesen, daß sich $GdCl_3$ mit Wasserstoff im Goldschiffchen leichter reduzieren läßt als die Chloride der Cer-erden; dabei entsteht aber nicht $GdCl_2$, sondern es bildet sich eine Erdmetall-Gold-Legierung. Die Frage, ob diese Reduktion über ein Dihalogenid geht, das — wie alle Dihalogenide — bei höheren Temperaturen in Metall und Trichlorid zerfällt, oder ob sich direkt Metall bildet, mußte zunächst offen bleiben. Durch die Messungen von *N.* und *Br.* erhält die erste Annahme eine Stütze.

Zur Klemmschen Systematik der seltenen Erden.

Zugleich Entgegnung

auf die vorangehende Bemerkung von Prof. Dr. W. Klemm.

Von Prof. Dr. W. Noddack und Dr.-Ing. A. Bruski, Freiburg i. Br.

In der vorangehenden Bemerkung „Zur Systematik der seltenen Erden“ nimmt *W. Klemm* zu einem Satz in unserer Veröffentlichung „Die Reduktionspotentiale der 3wertigen Erden“⁸⁾ Stellung. Er untersucht ausführlich die Frage, ob die von uns gefundenen Zahlen „zwingend“ zu einer Dreiteilung der Erden führen oder ob sie auch mit einer Zweierteilung — etwa im Sinne der von *Klemm* aufgestellten Systematik — verträglich seien.

An dieser Untersuchung von *W. Klemm* interessieren uns hauptsächlich zwei Fragen: erstens, ob die von *Klemm* vorgenommene Untersuchung und Einreihung unserer Ergebnisse in seine Systematik notwendig war, und zweitens, ob eine derartige Einreihung überhaupt zulässig ist.

Zur ersten Frage möchten wir folgendes antworten: Unsere Messungen haben ergeben, daß die gesamten Entladungsarbeiten der 3wertigen Erdionen zu amalgamierten Metallen in der Reihe vom La zum Cp einen Abfall zeigen, der bei Sm und Gd deutliche Knicke aufweist. Diese Eigentümlichkeit ist bereits bei der graphischen Darstellung vieler anderer Erdeneigenschaften bekannt geworden. Sie zeigt sich beim Verlauf der Wellenlängen einiger Röntgenlinien der M -Serie, ferner bei den Molekularvolumen von Erdverbindungen⁹⁾, bei den Ionenradien¹⁰⁾, bei der Basizitätsreihe¹¹⁾, bei der Löslichkeit mancher Erdensalze. Die Knicke besagen, daß die Elemente Sm , Eu und Gd in bezug auf diese Eigenschaften einander sehr nahe stehen. Der von uns gebrauchte Satz von dem Zerfall der Erdenreihe in drei Gruppen soll also nur eine mehrfach gemachte Beobachtung darstellen

⁶⁾ Vgl. *G. Jantsch* u. *E. Wiesenberger*, Mh. Chem. **68**, 394 [1936].
⁷⁾ Vgl. z. B. *G. Jantsch*, *N. Skalla* u. *H. Grubitsch*, Z. anorg. allg. Chem. **216**, 75, [1933].

⁸⁾ Diese Ztschr. **50**, 362 [1937].

⁹⁾ *Goldschmidt*, *Ulrich* u. *Barth*, Osloer Akad. Ber. **1925**, Nr. 5.

¹⁰⁾ *G. v. Hevesy*: Die seltenen Erden vom Standpunkt des Atomhauses, Verlag Springer 1927.

¹¹⁾ *G. Endres*, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 321 [1932].

und bedeutet keineswegs eine von uns vorgenommene Stellungnahme zur Systematik der seltenen Erden. Wir hatten in unserer Untersuchung gar nicht die Absicht, zu einer der vorhandenen Systematiken Stellung zu nehmen, und zwar aus folgenden Gründen: Einmal arbeiteten wir unter bisher noch nicht studierten Bedingungen, zweitens wollten wir unsere Messungen auf das Gebiet höherer Temperaturen ausdehnen und drittens erschien uns die in der Literatur vorhandenen Angaben über 2wertige Erden noch so widersprüchsvoll, daß sie sich für einen Vergleich mit unseren Messungen überhaupt nicht verwenden ließen.

Keineswegs führen unsere Messungen etwa „zwingend“, wie *Klemm* es uns unterstellt, zu einer Dreiteilung. Man kann die Erdenreihe je nach dem Gesichtspunkt auch in zwei oder vier Gruppen unterteilen. Die von *Klemm* in der vorangehenden Bemerkung gebrachten Figuren zeigen diese Möglichkeiten deutlich, und *Klemm* selbst demonstriert in seiner Abb. 2, wie man durch verschiedenes Legen von Linien zu einer Zwei- oder Dreiteilung gelangen kann.

Wir möchten auch ausdrücklich betonen, daß wir nichts dagegen haben, wenn *Klemm* die von uns gemessenen Stabilitäten der 2wertigen Erdenionen in wässriger Lösung mit den von ihm bestimmten Atomvolumina der Erdmetalle vergleicht¹²⁾ und unsere Messungen im Sinne seiner Systematik deutet. Bei diesem Vergleich möchten wir nur folgende Einschränkungen machen: Einmal scheinen uns die verglichenen Systeme reichlich heterogen zu sein, dann hat auch *Klemm* bisher das Röntgenogramm beim Sm -Metall nicht auswerten können, so daß die gestrichelte Linie in seiner Abb. 1 willkürlich ist.

Ferner ist der Reinheitsgrad der von *Klemm* u. *Bommer* für ihre Messungen benutzten Erdenpräparate keineswegs so einheitlich definiert, wie dies bei unserer Untersuchung der Fall war, und Erdenpräparate unbekannter Zusammensetzung können leicht zu Trugschlüssen führen. *Klemm* u. *Bommer* geben nur bei Sm , Tb , Tu , Yb und Eu das Ergebnis einer röntgenspektroskopischen Prüfung an. Sie vergessen auch mitzuteilen, daß die von ihnen benutzten Erden Tu und Yb im hiesigen Institut von *A. Bruski* dargestellt wurden, und daß die Reinheitsprüfung ihres Tb , Tu und Yb von *I. Noddack* u. *F. Rieder* — ebenfalls im hiesigen Institut — ausgeführt wurde¹³⁾. Das von *Klemm* u. *Bommer* benutzte Sm wurde vor längerer Zeit von *W. Noddack* u. *H. Beuthe* in der Reichsanstalt analysiert.

Zur zweiten Frage — die Möglichkeit der Einreihung unserer Ergebnisse in die *Klemmsche* Systematik betreffend — möchten wir folgendes anführen: Seit der Aufstellung des Periodischen Systems hat man immer wieder versucht, die Erdenreihe La — Cp in dieses System einzurichten. Hierbei ergaben sich zwei Schwierigkeiten: Erstens ist für die 15 Erden im System nur ein Platz vorgesehen, und zweitens zeigt sich innerhalb der Erdenreihe ein eigenartiger Verlauf der Eigenschaften, wie wir ihn an keiner anderen Stelle des Systems wiederfinden. Die erste Schwierigkeit suchte man durch geeignete Deformation des Periodischen Systems zu beheben und so Platz für alle 15 Erden zu schaffen. Die zweite Schwierigkeit führte zur Einteilung der Erden in Untergruppen (vgl. oben) und zur Aufstellung „kleiner periodischer Systeme“. Es ist uns im Rahmen dieser Entgegnung nicht möglich, auf die vielen derartigen Versuche einzugehen, man kann aber sagen, daß sie insgesamt gescheitert sind, und daß es bisher keine Systematik der Erden gibt, die ihre Eigenschaften rationell umfaßt und in das Periodische System einordnet.

In dem Atommodell von *Rutherford* u. *Bohr* wird die Entstehung der Gruppe La — Cp von *Bohr* bekanntlich so gedeutet, daß vom Ce an eine Auffüllung innerer Energieniveaus mit Elektronen stattfindet, die erst beim Cp ihr Ende findet. Durch diese Auffüllung innerer Niveaus werden die äußeren Kraftfelder der Atome wenig beeinflußt, und es kann eine Reihe chemisch und physikalisch einander sehr ähnlicher Elemente — eben die Erdenreihe — entstehen. Diese *Bohrsche* Annahme von der Auffüllung innerer Niveaus bleibt natürlich so lange eine rein formale Erklärung für

¹²⁾ *W. Klemm* u. *H. Bommer*, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 140 [1937].

¹³⁾ Vgl. *A. Bruski*, diese Ztschr. **50**, 25 [1937].