

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  $Gd^{2+}$ -Ion gleichgebauten  $Tb^{3+}$ -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 darzustellen<sup>6)</sup>. Auf der anderen Seite haben *G. Jantsch* und Mitarbeiter<sup>7)</sup> zwar nachgewiesen, daß sich  $GdCl_3$  mit Wasserstoff im Goldschiffchen leichter reduzieren läßt als die Chloride der Cererden; 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.* enthält 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. Brukl, 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“<sup>8)</sup> 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 Zweiteilung — 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 Erdenverbindungen<sup>9)</sup>, bei den Ionenradien<sup>10)</sup>, bei der Basizitätsreihe<sup>11)</sup>, 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

<sup>9)</sup> Vgl. *G. Jantsch* u. *E. Wiesenberger*, *Mh. Chem.* **68**, 394 [1936].

<sup>7)</sup> Vgl. z. B. *G. Jantsch*, *N. Skalla* u. *H. Grubitsch*, *Z. anorg. allg. Chem.* **216**, 75, [1933].

<sup>8)</sup> Diese Ztschr. **50**, 362 [1937].

<sup>9)</sup> *Goldschmidt*, *Ulrich* u. *Barth*, *Osloer Akad. Ber.* **1925**, Nr. 5.

<sup>10)</sup> *G. v. Hevesy*: Die seltenen Erden vom Standpunkt des Atombaus, Verlag Springer 1927.

<sup>11)</sup> *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 erschienen uns die in der Literatur vorhandenen Angaben über 2wertige Erden noch so widerspruchsvoll, 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 vergleicht<sup>12)</sup> 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. Brukl* dargestellt wurden, und daß die Reinheitsprüfung ihres *Tb*, *Tu* und *Yb* von *I. Noddack* u. *F. Rieder* — ebenfalls im hiesigen Institut — ausgeführt wurde<sup>13)</sup>. 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 einzureihen. 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

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

<sup>13)</sup> Vgl. *A. Brukl*, diese Ztschr. **50**, 25 [1937].

die Entstehung der Erdenreihe, bis es einmal gelingt, einen vernünftigen Grund dafür anzugeben, warum die Auffüllung der inneren Niveaus gerade beim Ce und nicht schon vorher oder erst nachher beginnt. Die genaue Lage der inneren Energieniveaus ist bis heute nicht bekannt, da die Wege zu ihrer Erforschung — die Analyse der optischen Spektren und die Deutung der Absorptionsspektren — in nennenswertem Umfange überhaupt noch nicht beschritten wurden. Auch die Röntgenspektroskopie lieferte noch keine sicheren Daten über die Lage und Besetzung dieser inneren Elektronenschalen. Man ist daher bisher über die Lage dieser Niveaus auf Vermutungen angewiesen und kann nur aus dem Erfolg — aus der Übereinstimmung der Rechnung mit der Erfahrung — einen Wahrscheinlichkeitsschluß auf die Richtigkeit der Annahmen in bezug auf diese Niveaus ziehen. So gelang es 1925 Hund<sup>14)</sup> durch bestimmte Ansätze über die Lage und den Charakter der unbekannten Spektraltermen der Erden den Verlauf ihrer Magnetonzahlen i. allg. in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung zu berechnen. 1927 unternahm Hevesey<sup>15)</sup> den Versuch, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Erden vom Standpunkt des Bohrschen Atommodells darzustellen. 1929 übernahm W. Klemm die Darstellung von Hevesey und die Annahmen über die Terme von Hund und gründete auf ihnen seine „Systematik der seltenen Erden“<sup>16)</sup>.

Diese Systematik sollte nach Klemm an die Stelle der bisherigen aus rein chemischen Gesichtspunkten gewonnenen Erdensystematiken treten. Sie sollte „den an reinen Präparaten festgestellten Eigenschaften möglichst weitgehend entsprechen und den theoretischen Vorstellungen über den Atombau Rechnung tragen“. Klemm teilte die Eigenschaften der Erden für seine Zwecke in periodische und aperiodische ein. Zu den periodischen rechnete er die Farbe, den Magnetismus und die Abweichung von der dritten Valenzstufe; zu den aperiodischen den Ionenradius, die Basizität, die Dichte, die Löslichkeit und viele andere Eigenschaften der Verbindungen 3wertiger Erden. Auf eine Einordnung dieser aperiodischen Eigenschaften in seine Systematik verzichtete Klemm.

Uns erscheinen diese Unterteilung und der Verzicht auf die vielen, gerade den Chemiker interessierenden „aperiodischen Eigenschaften“ für den Zweck einer Systematik nicht glücklich gewählt. Die Systematik einer Elementengruppe sollte nicht nur ausgewählte, sondern möglichst alle bekannten Eigenschaften dieser Gruppe einschließen. Die von uns ermittelten Entladungsarbeiten der 3wertigen Erdenionen stellen nach Klemms Angabe eine aperiodische Eigenschaft dar. Sie lassen sich also nicht in seine Systematik einreihen.

Wir kommen nun zu den Stabilitätsbereichen der 2wertigen Erdenionen, die von uns gemessen wurden und in denen Klemm eine besonders gute Bestätigung seiner Systematik erblickt. Klemm ging davon aus, „daß La<sup>+++</sup>, Gd<sup>+++</sup> und Cp<sup>+++</sup> besonders stabile Elektronenkonfigurationen bilden, die durch S-Terme“ (nach der Annahme von Hund) „und Farblosigkeit ausgezeichnet sind und denen die Nachbarlemente durch Bildung 2- und 4wertiger Verbindungen zustreben“. Obwohl nun Klemm einer „Einteilung auf Grund der Bindungsfestigkeit der Elektronen“ besonderes Gewicht beilegt, unternimmt er es an keiner Stelle der zahlreichen Darstellungen seiner Systematik, die postulierte Stabilität der drei genannten Ionen zahlenmäßig darzustellen oder ein Maß für die Bindungsfestigkeit der Elektronen überhaupt abzuleiten. Infolgedessen kann er auch über die wirkliche Stabilität der Erdenionen nur recht unsichere Angaben machen. Chemisch gesehen müßte sich die Stabilität des Gd<sup>+++</sup>-Ions in einer besonders schwierigen Reduzierbarkeit dieses Elementes zu Gd<sup>++</sup> äußern. Klemm hatte bisher diese schwere Reduzierbarkeit des Gd<sup>+++</sup> zu Gd<sup>++</sup> als selbstverständlich angesehen und eine Stütze für diese Ansicht in der leichten Reduzierbarkeit des Eu<sup>+++</sup>-Ions erblickt, da Gd<sup>+++</sup> und Eu<sup>+++</sup> dieselben „Elektronenkonfigurationen“ haben sollen. Gegen diese Annahme von der Stabilität des Gd<sup>+++</sup>-Ions ließ sich anführen, daß unsere Vorstellungen über die Gleichheit der Elektronenkonfigurationen noch lange nicht genügend gesichert sind und daß auch die Ähnlichkeit

der Magnetisierungszahlen von Eu<sup>++</sup> und Gd<sup>+++</sup> noch keinen vollständigen Beweis hierfür liefert. Immerhin war aber die Angabe wenigstens formal tragbar, solange man eine bevorzugte Reduzierbarkeit des Gd<sup>+++</sup>-Ions nicht beobachtet hatte. Nachdem aber unsere Messungen gezeigt haben, daß das Gd<sup>+++</sup>-Ion leichter zu Gd<sup>++</sup> reduzierbar ist als seine Nachbarn mit höherer Ordnungszahl, ist bewiesen, daß Gd<sup>+++</sup>-Ion gegenüber seinen höheren Nachbarn keine bevorzugte chemische Stabilität besitzt, auch wenn die schematische Aufstellung der Elektronenkonfigurationen zu einer derartigen Annahme führte. Die Stabilität einer Valenzstufe eines Elementes muß in erster Linie durch Messungen an dem Element selbst begründet werden. Sie darf nicht im Gegensatz zu der Erfahrung aus Eigenschaften der Nachbarlemente gefolgert werden. Wenn also Klemm in seiner vorangehenden Bemerkung die von uns gefundene leichtere Reduzierbarkeit von Gd<sup>+++</sup> zu Gd<sup>++</sup> durch eine etwas bevorzugte Konfiguration von Tb<sup>+++</sup> erklären will, so erscheint uns diese Erklärung unzulässig, da die Messungen gegen die bevorzugte Stabilität von Tb<sup>+++</sup> sprechen.

Auf Grund seiner Systematik hat Klemm mehrfach versucht, anomale Valenzen bei Erden vorauszusagen. 1928 — vor Aufstellung seiner Systematik — hat Klemm unter der Annahme, daß Cp<sup>+++</sup> einen S-Term habe, die Vermutung ausgesprochen, daß Yb vielleicht bevorzugt reduzierbar sei<sup>17)</sup>. 1929 hat er Verbindungen des 2wertigen Yb dargestellt<sup>17)</sup>. Da aber G. Jantsch unabhängig davon und zeitlich vorher derartige Reduktionen ausgeführt hat<sup>17)</sup> und da sich eine ältere Angabe über eine Anomalie des erhitzten YbCl<sub>3</sub> bereits bei Matignon 1906<sup>18)</sup> (allerdings ohne richtige Deutung) findet, wollen wir auf diesen Punkt nicht näher eingehen. Weiterhin hat Klemm vorausgesagt, daß sich Tu<sup>++</sup>- und Dy<sup>+++</sup>-Verbindungen bevorzugt bilden sollten<sup>9)</sup>. Diese Voraussagen haben sich, wie die Untersuchung von G. Jantsch u. Mitarb. zeigte, nicht bestätigen lassen<sup>19)</sup>. Im Gegenteil ergaben Untersuchungen von Jantsch zahlreiche Beobachtungen<sup>20)</sup>, die sich mit der Klemmschen Systematik nicht in Einklang bringen lassen und Jantsch und Klemm geben bei einer Zusammenstellung der Resultate an<sup>21)</sup>, „mit der Feststellung, daß sich die atomtheoretisch ausgezeichneten Konfigurationen auch als besonders stabil erweisen, ist natürlich nur ein erstes noch unvollständiges Schema gegeben, das noch nicht alle Feinheiten enthalten kann“.

Wir haben den Eindruck, daß die Klemmsche Systematik der periodischen Eigenschaften der Erden nur einen geringen Ausschnitt aller Eigenschaften der Erden erfaßt und daß die allzu schematische und qualitative Anwendung des Begriffes der gleichen Elektronenkonfigurationen — wenigstens für chemische Gesichtspunkte — nicht begründet ist. Gegenüber den Versuchen von Klemm, alle neuen Messungen an den Erden vom Standpunkt seiner Systematik zu werten, möchten wir unsere Entgegnung mit seinen eigenen Worten schließen: „Denn bekanntlich ist nichts so schwer, wie sich von eingewurzelten Begriffen frei zu machen und die Dinge so zu sehen, wie sie wirklich sind, nicht dagegen so, wie ein auf manchen Gebieten bewährtes Schema, an das man sich gewöhnt hat, sie haben möchte“<sup>22)</sup>.

## Zur Systematik der seltenen Erden.

### Erwiderung auf die vorstehende Bemerkung.

Von Prof. Dr. W. Klemm, Danzig-Langfuhr.

Mit den vorstehenden Ausführungen von W. Noddack und A. Brukl könnte ich zufriedengestellt sein; denn Noddack und Brukl erkennen ausdrücklich an, daß die von ihnen angegebene Dreiteilung der seltenen Erden keineswegs zwingend ist. Damit ist einer Verwirrung, die durch den von mir kriti-

<sup>14)</sup> W. Klemm u. J. Rockstroh, Z. anorg. allg. Chem. **176**, 181 [1928].

<sup>17)</sup> W. Klemm u. W. Schüth, ebenda **184**, 352 [1929].

<sup>18)</sup> Matignon, Ann. Chim. Physique **8**, 442 [1906].

<sup>19)</sup> G. Jantsch u. E. Wiesenberger, Mh. Chem. **60**, 1 [1932]; **68**, 394 [1936].

<sup>20)</sup> G. Jantsch, N. Skalla u. H. Grubitsch, Z. anorg. allg. Chem. **216**, 75 [1933].

<sup>21)</sup> G. Jantsch u. W. Klemm, ebenda **216**, 80 [1933].

<sup>22)</sup> W. Klemm, diese Ztschr. **50**, 525 [1937].

<sup>14)</sup> F. Hund, Z. Physik **33**, 855 [1925].

<sup>15)</sup> W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. **184**, 345 [1929]; **187**, 29 [1930]; **209**, 321 [1932]; diese Ztschr. **47**, 17 [1934].