

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 Hund¹⁴⁾ 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 Hevesey¹⁵⁾ 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“¹⁶⁾.

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⁺⁺⁺, Gd⁺⁺⁺ und Cp⁺⁺⁺ 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⁺⁺⁺-Ions in einer besonders schwierigen Reduzierbarkeit dieses Elementes zu Gd⁺⁺ äußern. Klemm hatte bisher diese schwere Reduzierbarkeit des Gd⁺⁺⁺ zu Gd⁺⁺ als selbstverständlich angesehen und eine Stütze für diese Ansicht in der leichten Reduzierbarkeit des Eu⁺⁺⁺-Ions erblickt, da Gd⁺⁺⁺ und Eu⁺⁺⁺ dieselben „Elektronenkonfigurationen“ haben sollen. Gegen diese Annahme von der Stabilität des Gd⁺⁺⁺-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⁺⁺ und Gd⁺⁺⁺ noch keinen vollständigen Beweis hierfür liefert. Immerhin war aber die Angabe wenigstens formal tragbar, solange man eine bevorzugte Reduzierbarkeit des Gd⁺⁺⁺-Ions nicht beobachtet hatte. Nachdem aber unsere Messungen gezeigt haben, daß das Gd⁺⁺⁺-Ion leichter zu Gd⁺⁺ reduzierbar ist als seine Nachbarn mit höherer Ordnungszahl, ist bewiesen, daß Gd⁺⁺⁺-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⁺⁺⁺ zu Gd⁺⁺ durch eine etwas bevorzugte Konfiguration von Tb⁺⁺⁺ erklären will, so erscheint uns diese Erklärung unzulässig, da die Messungen gegen die bevorzugte Stabilität von Tb⁺⁺⁺ 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⁺⁺⁺ einen S-Term habe, die Vermutung ausgesprochen, daß Yb vielleicht bevorzugt reduzierbar sei¹⁷⁾. 1929 hat er Verbindungen des 2wertigen Yb dargestellt¹⁷⁾. Da aber G. Jantsch unabhängig davon und zeitlich vorher derartige Reduktionen ausgeführt hat¹⁷⁾ und da sich eine ältere Angabe über eine Anomalie des erhitzten YbCl₃ bereits bei Matignon 1906¹⁸⁾ (allerdings ohne richtige Deutung) findet, wollen wir auf diesen Punkt nicht näher eingehen. Weiterhin hat Klemm vorausgesagt, daß sich Tu⁺⁺- und Dy⁺⁺⁺⁺-Verbindungen bevorzugt bilden sollten⁹⁾. Diese Voraussagen haben sich, wie die Untersuchung von G. Jantsch u. Mitarb. zeigte, nicht bestätigen lassen¹⁹⁾. Im Gegenteil ergaben Untersuchungen von Jantsch zahlreiche Beobachtungen²⁰⁾, die sich mit der Klemmschen Systematik nicht in Einklang bringen lassen und Jantsch und Klemm geben bei einer Zusammenstellung der Resultate an²¹⁾, „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“²²⁾.

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-

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

¹⁷⁾ W. Klemm u. W. Schüth, ebenda **184**, 352 [1929].

¹⁸⁾ Matignon, Ann. Chim. Physique **8**, 442 [1906].

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

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

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

²²⁾ W. Klemm, diese Ztschr. **50**, 525 [1937].

¹⁴⁾ F. Hund, Z. Physik **33**, 855 [1925].

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

sierten Satz leicht entstehen konnte, vorgebeugt und das Ziel meiner ersten Bemerkung erreicht.

Wenn ich trotzdem zu dieser Entgegnung Stellung nehme, so geschieht dies aus verschiedenen Gründen. Einmal möchte ich *Noddack* und *Bruhl* durchaus zustimmen, wenn sie kritisieren, daß einige unserer für die Darstellung der Erdmetalle benutzten Präparate nicht einwandfrei definiert waren. Wir haben dementsprechend bei diesen Erden Kontrollmessungen an röntgenspektroskopisch untersuchten Präparaten in Arbeit. Ferner trage ich gern nach, daß die Herstellung und röntgenspektroskopische Prüfung der uns von Herrn Generaldirektor Dr. *Feit* überlassenen Präparate zum größten Teil im *Noddack*-schen Institut erfolgt ist. Ich bedaure sehr, daß diese Angabe in unserer Arbeit über die Metalle der seltenen Erden vergessen ist.

Zum anderen aber muß ich aufs entschiedenste widersprechen, wenn *Noddack* und *Bruhl* am Schlusse ihrer Ausführungen zu dem Ergebnis kommen, 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.“ Denn es handelt sich bei dieser Systematik nicht um ein äußerliches Schema, sondern um den Ausdruck einer allgemeinen Erkenntnis, nämlich der Bedeutung halbbesetzter Elektronenkonfigurationen für das chemische Verhalten, die über das Sondergebiet der seltenen Erden hinausgeht. Da die Bemerkungen von *Noddack* und *Bruhl* zeigen, daß meine bisherigen Bemerkungen über diesen Gegenstand offenbar noch nicht ausgereicht haben, um hierüber Klarheit zu verschaffen, scheint es mir notwendig, noch einmal auf den ganzen Fragenkomplex einzugehen.

I.

Nachdem die — durch die Entdeckung des Hafniums aufs glänzendste bestätigten — Ableitungen von *N. Bohr* ergeben hatten, daß die Lanthaniden ihre chemische Eigenart dem Einbau einer inneren (4f-) Schale verdanken, setzten bald Bemühungen ein, im Anschluß an die Lehre vom Atombau zu einem weiter gehenden Verständnis der Abstufungen der Eigenschaften in der Reihe der seltenen Erden zu kommen. Den ersten umfassenden Versuch dazu verdankt man (*G. von Hevesy*²³). Dieser ging von einer — inzwischen überholten — Unterteilung aus, die 1924 von *E. Stoner*²⁴) und *Main Smith*²⁵) gegeben war, wonach bei den 14 4f-Elektronen eine Gruppe von 6 und eine zweite von 8 Elektronen vorhanden sein sollte. Dieser Versuch verlief unbefriedigend und ist für die weitere Entwicklung ohne Bedeutung geblieben.

Einen zweiten Versuch²⁶) unternahm ich selbst²⁷) auf Grund folgender Überlegung: Eine große Anzahl der Eigenschaften von Verbindungen der seltenen Erden ist für eine Systematik unbrauchbar, da sie allzu stark durch den zweiten Verbindungspartner beeinflusst ist. Hierher gehört z. B. der Gang von Schmelzpunkten, Löslichkeiten usw.; denn diese zeigen bei den einzelnen Salzen an ganz verschiedenen Stellen Minima bzw. Maxima. Brauchbar für eine Unterteilung sind aber nur solche Eigenschaften, bei denen der Verlauf eindeutig nur von dem seltenen Erd-Ion abhängt. Von derartigen Eigenschaften gibt es zwei Klassen:

- a) solche, die gar keine oder nur sehr wenig ausgeprägte Periodizitäten besitzen,
- b) solche, die deutliche Verschiedenheiten aufweisen.

Von den unter a) genannten Eigenschaften war damals nur der Gang der Molräume einer Reihe von Verbindungen

²³) *G. v. Hevesy*, Die seltenen Erden vom Standpunkt des Atombaus.

²⁴) *Philos. Mag. J. Sci.* **49**, 719 [1924].

²⁵) *Chemistry and atomic structure*.

²⁶) Da die Bemerkung von *Noddack* und *Bruhl*: „1929 übernahm *W. Klemm* die Darstellung von *Hevesy*“ zu Mißverständnissen führen könnte, bemerke ich, daß ich von *v. Hevesy* nur eine Figur in ihren Grundzügen übernommen habe, die die allgemein bekannten Tatsachen über anomale Wertigkeiten in einer sehr übersichtlichen Art zusammenfaßt. Irgendeinen Versuch zur Auswertung dieser Figur hat *v. Hevesy* jedoch nicht unternommen.

²⁷) *Z. anorg. allg. Chem.* **184**, 345 [1929].

und der in erster Linie ebenfalls vom Ionenradius bestimmten Basizitäten der Hydroxyde einigermaßen bekannt; dies sind Eigenschaften, die direkt von den 5s- und den 5p-Elektronen und nur indirekt von den 4f-Elektronen abhängen. Die Zuverlässigkeit des damals vorliegenden Versuchsmaterials war nicht ausreichend, um irgendwelche weiter gehenden Schlüsse zu ziehen. Mit Sicherheit ergab sich nur, daß die Abweichungen von einem gleichmäßigen, d. h. aperiodischen Gange gering sind. Diese Eigenschaften schienen daher als Grundlage zur Erkenntnis tieferer Zusammenhänge ungeeignet. Sie wurden den unter b) zu nennenden, ausgesprochen periodischen Eigenschaften als „aperiodische“ Eigenschaften gegenübergestellt. Es ist zugegeben, daß diese Bezeichnung nicht sehr glücklich war; „schwach ausgeprägte Periodizität“ wäre richtiger gewesen. Die Einordnung dieser Eigenschaften konnte zurückgestellt werden, bis mehr und besseres Versuchsmaterial vorlag.

Die unter b) genannten Eigenschaften, die ausgesprochen periodisch verlaufen, sind solche, die direkt von den 4f-Elektronen abhängen. Es handelt sich hierbei um das Auftreten von zwei- und vierwertigen Verbindungen, das Absorptionsspektrum und die magnetischen Momente. Die nähere Diskussion dieser Eigenschaften führte einmal zu der Voraussage der Zweiwertigkeit des Ytterbiums, die sich als richtig erwies. Dieser Erfolg ermutigte dann dazu, auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials eine Systematik der seltenen Erden aufzustellen. Nach dieser werden die Ionen der Lanthaniden in zwei Untergruppen eingeteilt, die dadurch bestimmt sind, daß die Elektronen-Konfigurationen des La^{3+} , Gd^{3+} und Ce^{3+} besonders stabil sind²⁸) und eine ähnliche Rolle spielen wie die Edelgaskonfigurationen für Ionen wie Cl^- , K^+ usw.

Für diese Schlüsse durfte das Auftreten anomaler Wertigkeiten herangezogen werden, weil durch die Messung der magnetischen Momente die Gültigkeit des *Kosselschen* Verschiebungssatzes (Elektronenkonfiguration von Sm^{2+} gleich der von Eu^{3+} usw.) bewiesen wurde. Dieser Nachweis war unbedingt erforderlich; denn abgesehen von anderen Bedenken war es von vornherein durchaus nicht klar, ob das beim Sm^{2+} usw. zu dem dreiwertigen Ion hinzukommende Elektron in der 4f-Schale eingebaut wird oder im 5d- bzw. 6s-Niveau. Der Versuch bewies das erstere.

Bei dieser Systematik war die Sonderstellung von La^{3+} und Ce^{3+} ohne weiteres zu verstehen; denn La^{3+} besitzt Edelgaskonfiguration, Ce^{3+} ebenfalls ein abgeschlossenes Elektronenniveau. Dagegen schien die Sonderstellung des Gd^{3+} -Ions zunächst unverständlich; denn die daraus zu folgernde Erkenntnis, daß das halbbesetzte Elektronenniveau ähnlich ausgezeichnet ist wie ein vollbesetztes, war der Chemie bis dahin unbekannt.

Besprechungen mit Physikern²⁹) zeigten dann aber, daß der Atomphysik diese Erfahrung durchaus geläufig ist³⁰). Soweit die Ionisierungsspannungen gemessen sind, zeigen sie stets dann eine Unstetigkeit, wenn ein Elektronenniveau zur Hälfte besetzt ist, wie es die Abb. 4 für zwei Beispiele³¹) deutlich erkennen läßt. Die Atomtheorie erklärt dies dadurch, daß

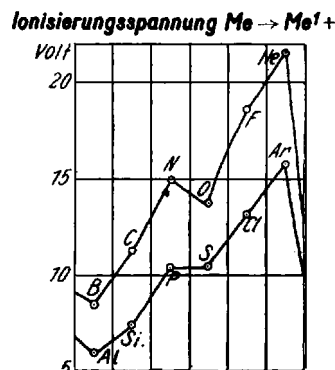


Abb. 4. Gemessener Verlauf der Ionisierungsspannung.

²⁸) Diese Schlüsse müssen offenbar aus dem Versuchsmaterial ziemlich zwingend gefolgert werden; dafür spricht unter anderem, daß sie mehrfach aufs neue gezogen worden sind; man vergleiche z. B. die Ausführungen von *R. W. Selwood*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 2394 [1934], sowie von *W. Prandtl* u. *K. Scheiner*, *Z. anorg. allg. Chem.* **220**, 111 [1934]. Dabei sind allerdings die älteren Ausführungen des Verfassers von dem ersten Autor nur unvollständig, von den letzten überhaupt nicht erwähnt worden.

²⁹) Insbesondere bin ich den Herren *F. Hund* u. *E. Fues* für wertvolle Hinweise zu Dank verpflichtet.

³⁰) Vgl. dazu auch *W. Klemm*, *Z. anorg. allg. Chem.* **187**, 29 [1930].

³¹) Die Halbbesetzung liegt beim N- und beim P-Atom vor.

die durch Haupt- und Nebenquantenzahl sowie durch das Gesamtbahnmoment definierten „Elektronenbahnen“ zunächst einfach besetzt werden; erst dann folgt die Doppelbesetzung. Bei einer „Halbbesetzung“ des Niveaus befindet sich also gerade je ein Elektron auf einer „Bahn“, bei einer ganz besetzten je zwei.

Nun kennt man bei den Ionen der seltenen Erden weder die Ionisierungsarbeiten $Me^{3+} \rightarrow Me^{4+}$, noch sind die Einzelheiten der Spektren bekannt; man kann daher auf diesem Wege Aussagen über den Aufbau des 4f-Niveaus bei den einzelnen Erden nicht ableiten. F. Hund³³⁾ zeigte nun aber bereits 1925, welche Folgerungen sich ergeben, wenn man annimmt, daß der Aufbau des 4f-Niveaus nach den gleichen Gesetzen erfolgt, die man in anderen Fällen aus den Spektren abgeleitet hatte. Das Ergebnis war der Nachweis, daß die so zu erhaltenden magnetischen Momente bei den Ionen aller 14 Lanthaniden genau den gemessenen entsprechen³⁴⁾. Ein solches Ergebnis kann unmöglich ein Zufall sein. Man muß daher annehmen, daß die Hund'schen Annahmen richtig sind. Sie sind auch inzwischen von keiner Seite bezweifelt worden, haben sich vielmehr allen Anforderungen gegenüber als zutreffend erwiesen. Daher durfte man den Schluß ziehen, daß auch der Verlauf der Ionisierungsspannungen $Me^{3+} \rightarrow Me^{4+}$ ähnlich ist wie in den anderen Gruppen. Er dürfte etwa der Abb. 5 entsprechen, d. h. eine Unstetigkeit beim Gd^{3+} besitzen. Da dieser Verlauf mit dem

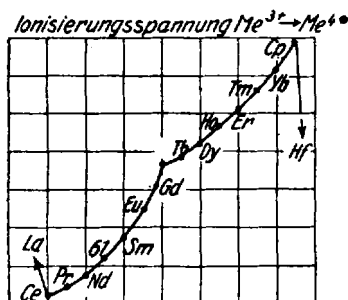


Abb. 5. Vermuteter Verlauf der Ionisierungsspannung.

Auftreten anomaler Wertigkeiten und den anderen ausgesprochen periodischen Eigenschaften im Einklang ist, war somit die Verbindung zwischen den chemischen Erfahrungen und der Atomphysik hergestellt.

II.

Während für die Systematik die Verhältnisse in der ersten Hälfte, bei den Cer-Erden, genügend geklärt waren, lag damals für die zweite Hälfte noch nicht ausreichendes Material vor. Es war nicht bekannt, ob das Dysprosium ein dem PrO_3 entsprechendes höheres Oxyd bildet und ob das Thulium ebenso wie das Samarium zu zweiwertigen Verbindungen reduzierbar ist, mit anderen Worten, ob das System der seltenen Erden in bezug auf anomale Wertigkeiten in den beiden Hälften völlig symmetrisch ist oder nicht. Ich habe in der damals gegebenen Abb. 6 durch Fragezeichen angeregt, diese



Abb. 6*). Schematische Darstellung des Auftretens 2- und 4wertiger Verbindungen bei den seltenen Erden: Ein Strich oberhalb der Waagerechten bedeutet das Auftreten von 4-Wertigkeit, ein Strich nach unten 2-Wertigkeit. Die Dicke der Striche soll die Beständigkeit der Verbindungen veranschaulichen. Die Größe der Punkte gibt ein Maß für die Vorzugsstellung der einzelnen Elektronenkonfigurationen.

*) Nach W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 184, 850 [1929].

Frage zu prüfen. Von vornherein war es nicht wahrscheinlich, daß das Dysprosium ein höheres Oxyd bildet; denn das höhere Terbiumoxyd ist bereits sehr unbeständig. Dagegen erschien es mir nicht ausgeschlossen, daß sich Verbindungen des zweiwertigen Thuliums herstellen lassen, wenn auch von vornherein anzunehmen war, daß diese sehr unbeständig sein würden.

³³⁾ F. Hund, Z. Physik 38, 855 [1925].

³⁴⁾ Abweichungen, die zunächst beim Sm^{3+} und Eu^{3+} auftraten, sind später durch eine Verfeinerung der Theorie ohne neue Hilfsannahmen und ohne Veränderungen des ursprünglichen Schemas restlos aufgeklärt worden.

Der Prüfung dieser Fragen hat sich G. Jantsch³⁵⁾ mit seinen Mitarbeitern angenommen, der allerdings in m. E. unberechtigter Weise die Existenz eines höheren Dysprosiumoxydes und niederer Thuliumverbindungen als eine notwendige Konsequenz meiner Systematik ansah. Die Versuche von Jantsch haben gezeigt, daß das Dysprosium ein höheres Oxyd nicht bildet. Dagegen ist nach seiner Überzeugung die Existenz eines tief gefärbten Thuliumdichlorides wahrscheinlich^{36,37)}. Allerdings erwies es sich als unmöglich, durch Reduktion mit Wasserstoff dieses Dichlorid rein zu erhalten, da es — wie es nach Jantsch bei allen anderen Dihalogeniden ebenfalls der Fall ist — bei höheren Temperaturen in Metall und Trichlorid zerfällt.

Auf Grund dieser Versuche wurde dann von G. Jantsch und W. Klemm³⁷⁾ in einer gemeinsamen Veröffentlichung darauf hingewiesen, daß die beiden Gruppen der seltenen Erden in bezug auf das Auftreten anomaler Wertigkeiten nicht symmetrisch sind; vielmehr ist die Neigung, anomale Wertigkeiten zu bilden, bei den Yttererden geringer als bei den Cererden. Das ist selbstverständlich kein Widerspruch gegen die Systematik, sondern nur eine Erweiterung.

Darüber hinaus ergaben nun aber die Versuche von G. Jantsch, daß sich bei der Reduktion im Goldschiffchen alle untersuchten Erdmetalltrichloride mit Wasserstoff zu einer Gold-Erdmetall-Legierung reduzieren lassen, jedoch im einzelnen in sehr verschiedenem Maße. So ist z. B. Cassiopeiumchlorid viel leichter reduzierbar als Lanthan- und Neodym-Chlorid. Nun läßt sich von vornherein schwer aussagen, ob die Reduktionsgeschwindigkeit bestimmt wird durch die Bildung einer zweiwertigen Verbindung, die dann schnell in Metall und Trichlorid zerfällt, oder ob sich direkt Metall bildet. Für die eben genannten Beispiele ist eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten nicht erforderlich; denn das Cassiopeium-Ion besitzt ein so viel kleineres Volumen als das Lanthan- und Neodym-Ion, daß es ohne weiteres verständlich ist, daß das Cassiopeium edler ist und daß somit seine Verbindungen leichter reduzierbar sind.

Nun beobachtete G. Jantsch aber weiterhin, daß Gadoliniumchlorid ebenso stark reduziert wird wie Cassiopeiumchlorid, obwohl das Gd^{3+} -Ion sicher sehr viel größer ist als das Cp^{3+} -Ion. Die Annahme einer direkten Reduktion zum Metall erklärt dieses Verhalten nicht. Die einzige Erklärungsmöglichkeit erscheint die, daß sich zunächst Dichlorid bildet und daß dieses dann — wie alle Dihalogenide — in Metall und Trichlorid zerfällt. Legt man diese Annahme zugrunde, so besagen die Versuche von Jantsch, daß das Gd^{3+} -Ion — trotz seiner ausgezeichneten Konfiguration! — leichter zum zweiwertigen Ion zu reduzieren ist, als etwa das Nd^{3+} -Ion im $NdCl_3$. Freilich fehlte für eine Auswertung dieses wichtigen Befundes noch die Klärung der Verhältnisse bei den benachbarten Yttererden. Die Untersuchungen von Noddack und Bruhl³⁸⁾ sowie von Holleck und Noddack³⁹⁾ haben nun in der Tat auf anderem Wege bestätigt, daß Gadolinium(III)-Verbindungen besonders leicht reduzierbar sind. Hierauf komme ich unter IV zurück.

III.

Ehe wir uns aber mit dem Verhalten der $Gd(III)$ -Verbindungen näher beschäftigen und mit den darauf begründeten Einwänden von Noddack und Bruhl auseinandersetzen, ist noch eine Reihe von Untersuchungen zu erwähnen, deren Ergebnisse meine Systematik stützen und ihren Gültigkeitsbereich erweitern.

³⁵⁾ Vgl. z. B. Z. anorg. allg. Chem. 212, 65 [1933], 216, 75 [1933]; Mh. Chem. 68, 394 [1936].

³⁶⁾ Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß die Potentialmessungen von Noddack u. Bruhl diesem Befund in gewisser Weise widersprechen.

³⁷⁾ Anm. bei der Korrektur: Auch Untersuchungen von B. Karlik u. K. Przibram „Über die Fluoreszenz der zweiwertigen Seltenen Erden“, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa, 146, 209 [1937], führen diese Autoren zu dem Schluß, daß Tm^{2+} leichter zu Tm^{3+} reduzierbar ist als die dreiwertigen Ionen der anderen Yttererden, natürlich mit Ausnahme von Yb^{3+} .

³⁸⁾ Z. anorg. allg. Chem. 216, 80 [1933].

³⁹⁾ Diese Ztschr. 50, 362 [1937].

⁴⁰⁾ Ebenda 50, 819 [1937].

1. Durch die Bestimmung der Gitterstrukturen von Europium(II)-Verbindungen (EuSO_4 ; McCoy und Linus Pauling⁴⁰); EuF_3 und EuCl_3 ; W. Klemm und W. Doll⁴¹) wurde der letzte Zweifel behoben, ob es sich bei den zweiwertigen Verbindungen wirklich um Salze mit zweiwertigen Ionen handelt oder ob nicht — ähnlich wie beim Ag_2F — eine Einlagerung von neutralen Atomen in die Trihalogenide vorliegt. Diese Strukturbestimmungen bestätigen aufs beste die bereits 1929 von W. Klemm nachgewiesene Ähnlichkeit der Ionenradien der zweifach positiv geladenen Erdmetallionen mit dem Sr^{2+} -Ion, die im Noddackschen Institut in letzter Zeit so erfolgreich für präparative Zwecke benutzt worden ist.

2. Ferner wurde die Frage nach der Gültigkeit des Kosselschen Verschiebungssatzes von verschiedenen Autoren nochmals geprüft, meist durch magnetische Messungen⁴²), in neuester Zeit auch durch die Untersuchung der Lichtabsorption⁴³). In allen Fällen ergab sich eine volle Bestätigung dieses Satzes.

3. Weiterhin ergaben die Untersuchungen von W. Klemm und H. Bommer⁴⁴) über die Metalle der seltenen Erden eine besonders eindrucksvolle Bestätigung der Systematik. Es darf angemerkt werden, daß die wesentlichen Züge der so ausgesprochen periodisch verlaufenden Atomvolumenkurve in ihren wesentlichen Zügen bereits richtig vorausgesagt wurden⁴⁵), als nur die Strukturen von Lanthan-, Cer-, Praseodym-, Neodym-, Dysprosium- und Erbium-Metall, nicht aber die von Europium- und Ytterbium-Metall bekannt waren.

4. Daß die Messungen von W. Noddack und A. Bruhl über die Reduktionspotentiale der seltenen Erden eine besonders wertvolle Bestätigung erbrachten, wurde bereits S. 575/576 erwähnt.

5. Schließlich konnten W. Biltz und W. Klemm⁴⁶) zeigen, daß sich verschiedene Eigenarten der Mn^{2+} -Verbindungen ohne weiteres verstehen lassen, wenn man berücksichtigt, daß beim Mn^{2+} -Ion das 3d-Niveau gerade zur Hälfte besetzt ist. Damit war bewiesen, daß die bei den seltenen Erden gefundene chemische Auswirkung der „Halbbesetzung“ keineswegs auf diese Elemente beschränkt ist, sondern eine allgemeine Bedeutung besitzt.

IV.

W. Noddack und A. Bruhl sehen nun die von mir gegebene Systematik aus folgenden Gründen als unbrauchbar an:

1. Sie sage nichts aus über die den Chemiker besonders interessierenden dreiwertigen Verbindungen⁴⁷).
2. Sie sei durch die leichtere Reduzierbarkeit der Gadolinium(III)-Verbindungen als falsch erwiesen.
3. Die Gültigkeit des Kosselschen Verschiebungssatzes sei für den vorliegenden Fall nicht bewiesen.
4. Die Voraussagen, die auf Grund der Systematik gemacht seien, hätten sich zum großen Teil als falsch herausgestellt.

Von diesen Einwänden können 3. und 4. ganz kurz erledigt werden: Aus dem Bisherigen geht hervor, daß die Gültigkeit des Kosselschen Verschiebungssatzes in jeder Weise bewiesen ist. Ferner habe ich zwei Voraussagen gemacht, die durchaus zutreffend waren, nämlich bezüglich

- a) der Zweiwertigkeit des Ytterbiums,
- b) der Atomvolumenkurve der seltenen Erdmetalle.

Die Existenz eines höheren Dysprosiumoxydes habe ich an keiner Stelle vorausgesagt. Meine Vermutung, daß un-

beständige, tiefgefärbte Thulium(II)-Verbindungen existieren, sieht G. Jantsch nach seinen Versuchen als bestätigt an⁴⁸); nach Noddack und Bruhl trifft sie allerdings nicht zu. Dies aber der einzige Fall, bei dem ich mich in der Voraussage vielleicht um eine Kleinigkeit geirrt habe. Alles in allem muß ich die Einwände 3. und 4. als unbegründet zurückweisen.

Ausführlicher seien dagegen die Einwände 1. und 2. behandelt.

1. Es ist mir von vornherein selbstverständlich gewesen, daß eine rationelle Systematik der seltenen Erden auch die Eigenschaften der dreiwertigen Verbindungen der seltenen Erden umfassen muß, soweit sie überhaupt periodisch verlaufen. Das Material langte 1929 für eine Prüfung noch nicht aus; jetzt lassen sich die Verhältnisse klarer übersehen.

Nach meiner Systematik sollte sich im Verlauf der Eigenschaften der dreiwertigen Ionen eine Zweiteilung erkennen lassen. Weitere Voraussagen, etwa darüber, wie die Ionenradienkurve „theoretisch“ verlaufen sollte, kann man nicht machen, ohne sich ins Spekulative zu verlieren.

Bereits G. Endres⁴⁹) hat auf Grund sorgfältiger Bestimmungen der Basizitäten der dreiwertigen Hydroxyde darauf hingewiesen, daß man zwischen Gadolinium und Dysprosium — Terbium ist nicht untersucht — eine Zäsur⁵⁰) anzunehmen hat. Seine Ergebnisse⁵¹) sind in Abb. 7 mit anderen in Frage kommenden Messungen zusammengestellt: den Molräumen der Trifluoride, der C-Formen der Oxyde und der Sulfat-Oktahydrate, den Entladungsarbeiten der dreiwertigen Ionen und den Atomräumen derjenigen Metalle, die den Magnetismus des dreiwertigen Ions zeigen. Berücksichtigt man die Kleinheit der Differenzen und die z. T. nicht genügende Sicherheit über die Reinheit des Materials, so erkennt man, daß sich alle die verschiedenen Messungsergebnisse durch Kurven des gleichen Typus⁵²) wiedergeben lassen. Man kann zwar aus diesen Kurven ebenso gut eine Dreiteilung wie eine Zweiteilung herauslesen⁵³). Das Wesentliche scheint mir aber darin zu liegen, daß sie mit der durch andere Gründe zwingend verlangten Zweiteilung in jeder Weise verträglich sind. Weiteren Präzisionsmessungen an einwandfreiem Material wird es vorbehalten bleiben, zu entscheiden, ob eine weitere Unterteilung erforderlich ist.

2. Der schwerwiegendste Einwand gegen die Systematik liegt in dem Ergebnis, daß Gadolinium(III)-Verbindungen etwas leichter reduzierbar sind als die entsprechenden Verbindungen der übrigen Erden außer Sm, Eu und Yb⁵⁴). Es ist in der Tat auf den ersten Blick schwer einzusehen, wie dies mit der besonderen Stabilität des Gd^{3+} -Ions verträglich sein soll.

⁴⁸) Anm. beider Korrektur: Auch B. Karlik u. K. Przibram sehen sie als bewiesen an; vgl. dazu Anm. ⁴⁸).

⁴⁹) Z. anorg. allg. Chem. 205, 332 [1932].

⁵⁰) Außerdem nimmt Endres noch zwei weitere Neben-Zäsuren an, deren Berechtigung aber bei dem bisherigen Stande der Forschung zum mindesten nicht erwiesen ist; vgl. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 209, 321 [1932].

⁵¹) Über die zahlenmäßige Angabe der Basizität vgl. die Originalarbeit!

⁵²) Grob fällt nur das Mol-Volumen des Tm_2O_3 heraus; die Bestimmung wird zurzeit nachgeprüft.

⁵³) Vgl. dazu S. 575.

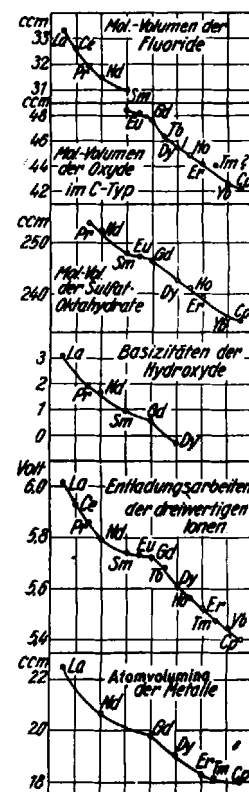


Abb. 7.
Verlauf einiger Eigenschaften der dreiwertigen Ionen.

⁴⁰) J. Amer. chem. Soc. 59, 1133 [1937].

⁴¹) Vgl. diese Ztschr. 50, 912 [1937].

⁴²) Vgl. dazu W. Klemm: Magnetochemie, Leipzig 1930, S. 157.

⁴³) F. D. S. Butement u. H. Terrey, J. chem. Soc. London 1937, 1112.

⁴⁴) Z. anorg. allg. Chem. 281, 138 [1937].

⁴⁵) Vorträge bei der Tagung der Danziger und Königsberger Chemie- und Physikdozenten in Königsberg im Juni 1936 und in der Fachgruppe f. anorg. Chemie beim Reichstatreffen der Deutschen Chemiker in München im Juli 1936.

⁴⁶) Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39, 597 [1933]; diese Ztschr. 47, 22 [1934].

⁴⁷) Der von Noddack u. Bruhl ausgesprochene Satz: „Die von uns ermittelten Entladungsarbeiten... lassen sich also nicht in seine Systematik einreihen“, ist mir allerdings völlig unverständlich!

Für dieses Ergebnis habe ich früher (vgl. S. 576) eine Erklärung zu geben versucht, indem ich darin einen Hinweis für eine besondere Stabilität des Tb^{3+} -Ions sah. Diese Erklärung ziehe ich hiermit zurück, da ich sie nicht mehr für zutreffend ansehe. Vielmehr glaube ich, daß die nachstehenden Überlegungen zu der richtigen Deutung führen:

a) Eine volle Aufklärung der hier vorliegenden Verhältnisse ist zurzeit überhaupt nicht möglich, weil man nicht weiß, um welchen Vorgang es sich bei der Bildung des Gd^{3+} -Ions handelt. Da es kennzeichnend für die seltenen Erden ist, daß sich energetisch die Lagen des 4f- und des 5d- bzw. des 6s-Niveaus nur sehr wenig unterscheiden, kann beim zweiwertigen Ion der Einbau des neu hinzukommenden Elektrons sowohl im 4f- wie im 5d- oder im 6s-Niveau erfolgen. Beim Sm^{2+} , Eu^{2+} und Yb^{2+} dürfte kaum ein Zweifel gegen die Annahme vorliegen, daß es sich um einen Einbau im 4f-Niveau handelt; denn für die zweiwertigen Verbindungen dieser Elemente ist die Gültigkeit des *Kosselschen* Verschiebungssatzes nachgewiesen. Für die übrigen Elemente ist dies jedoch keineswegs sicher. Es könnte hier durchaus so sein, daß der Einbau im 5d- oder im 6s-Niveau leichter erfolgt als im 4f-Niveau. In diesem Falle könnte man aus den Reduktionspotentialen zur zweiwertigen Stufe nur beim Sm^{2+} , Eu^{2+} und Yb^{2+} Schlüsse über die Festigkeit der Bindung im 4f-Niveau ziehen. Für die anderen Elemente ließe sich dagegen dann nur aussagen, daß die Bindungsfestigkeit des neu hinzukommenden Elektrons im 4f-Niveau geringer sein würde als im 5d- oder 6s-Niveau; Schlüsse über den Verlauf der Bindungsfestigkeiten der Elektronen im 4f-Niveau wären unmöglich⁶⁴⁾.

b) Vor allem aber ist zu betonen, daß man bei der Diskussion derartiger kleiner Effekte, wie sie bezgl. der Beständigkeit des Gd^{3+} -Ions in Frage kommen (gegenüber vergleichbaren Nachbarlementen beträgt die Abweichung beim Gd^{3+} etwa 0,05 V — d. h. etwa 1 kcal — beim Eu^{2+} dagegen mehr als 1 V!), durchaus nicht mehr zu dem Schlusse berechtigt ist, daß die in Lösungen bzw. an Verbindungen gemessenen Reduktionsarbeiten den für gasförmige Ionen geltenden — die hier in erster Linie interessieren — streng symmetrisch verlaufen. Durch Unterschiede in den Hydratationsenergien und Amalgamierungsaffinitäten bzw. in den Gitterenergien können durchaus Abweichungen bedingt sein, die zu einem nicht glatten Verlauf der Kurven führen.

Wir wollen dies an einem Beispiel erläutern, nämlich dem Einfluß der Hydrationswärme auf das Reduktionspotential

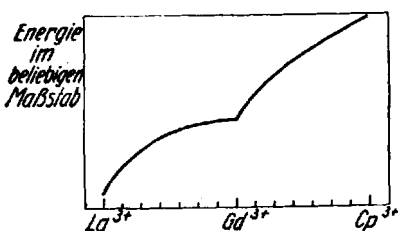


Abb. 8.
Vermuteter Verlauf der Hydratationsenergien.

den in Abb. 8 angegebenen Verlauf besitzen. Gd^{3+} hat demnach eine gegenüber Tb^{3+} usw. besonders geringe Hydratationsenergie. Bei den zweiwertigen Ionen wird das Verhalten verschieden sein, je nachdem, ob das hinzukommende Elektron in der 4f- oder in der 5d- bzw. der 6s-Schale eingebaut wird. Im ersten Falle ist ein besonders kleiner Wert der Hydratationsenergie beim Eu^{2+} zu erwarten, der Anstieg vom Gd^{3+} zum Tb^{3+} hingegen sollte ganz normal sein. Wird das hinzukommende Elektron auf einer äußeren Bahn angelagert, so würde sich beim Gd^{3+} , ebenso wie bei den dreiwertigen Ionen, ein besonders kleiner Wert finden; er wird jedoch in diesem Falle für die Reduktionsarbeit von geringerer Bedeutung sein, da die Hydratationsenergien der zwei-

⁶⁴⁾ Für die Prüfung der Frage, wie die in Betracht kommenden zweiwertigen Ionen gebaut sind, werden sich vielleicht an Hand der von *Holleck* u. *Noddack* hergestellten Mischkristalle aus Strontium- und Erd(II)-Sulfat Möglichkeiten ergeben.

wertigen Ionen an sich wesentlich kleiner sind als die der dreiwertigen.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß — wie auch immer die Energie des Vorganges $Me^{3+} + \ominus = Me^{2+}$ im Gaszustande verlaufen möge — die für die Reduktion des dreiwertigen Ions in Lösung aufzuwendende Arbeit durch den Einfluß der Hydratationsenergien beim Gd^{3+} gegenüber dem Tb^{3+} verkleinert wird⁶⁵⁾. Da man für die Reduktion fester Gadoliniumverbindungen die gleichen Ergebnisse erhält, wenn man an Stelle der Hydratationsenergien die Gitterenergien betrachtet, so folgt ganz allgemein, daß die etwas leichtere Reduzierbarkeit der Gadolinium(III)- zu den Gadolinium(II)-Verbindungen durchaus eine Folge davon sein kann, daß die Hydratations- bzw. die Gitterenergien der Gadolinium(III)-Verbindungen besonders klein sind. Es ist in keiner Weise erwiesen, daß damit auch eine leichtere Reduzierbarkeit des gasförmigen Gd^{3+} -Ions zum Ausdruck gebracht wird⁶⁶⁾. Da eine besonders kleine Hydratations- bzw. Gitterenergie der Gadolinium(III)-Verbindungen aus dem Verlauf der Ionenradien mit Notwendigkeit folgt und da andererseits der Gang der Ionenradien mit meiner Systematik nach S. 580 im Einklang ist, so ist auch die etwas leichtere Reduzierbarkeit der Gadolinium(III)-Verbindungen mit dieser Systematik nicht im Widerspruch.

V.

Diese Betrachtungen können dahin zusammengefaßt werden, daß die Einwände von *Noddack* und *Bruhl* gegen meine Systematik nicht begründet sind. Diese umfaßt vielmehr alle bekannten Eigenschaften der Verbindungen der seltenen Erden, die eindeutig vom Erd-Ion abhängen. Sie läßt sich atomtheoretisch begründen und besitzt über das Gebiet der seltenen Erden hinaus eine allgemeine Bedeutung. Solange man daher keine Versuchsergebnisse findet, die dieser Systematik eindeutig widersprechen, erscheint mir ihre Ablehnung nur dann berechtigt, wenn man etwas Besseres an ihre Stelle setzen kann.

Schlußwort zu der Diskussion.

Von Prof. Dr. W. Noddack und Dr.-Ing. A. Bruhl.

In der vorangehenden Diskussion haben *W. Klemm* und wir unsere verschiedenen Gründe für und gegen die *Klemmsche* Systematik der seltenen Erden ausführlich dargestellt. Nach alledem scheint es uns, daß *Klemm* seine Systematik überbelastet, wenn er sie auf das „verfeinerte“ *Bohrsche* Atommodell fundiert. Die Atomtheorie ist noch längst nicht in der Lage, den Verlauf der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Erden quantitativ darzustellen.

Selbstverständlich wird man die Reihe der Erden vom Lanthan bis zum Cassiopeium immer in zwei Gruppen teilen können — das haben wir auch nicht bestritten —. Es taucht nur die Frage auf, inwieweit eine derartige Einteilung für die weitere Forschung oder für die Darstellung der Erdeneigenschaften einen Sinn hat. Gerade bei der Betrachtung der Kurvenzüge der Abbildungen in der letzten Entgegnung von *Klemm* gewinnen wir den Eindruck, daß die gemessenen Eigenschaften (Abb. 4 u. 6) eher für eine Dreiteilung sprechen, während die vermuteten Eigenschaften einzig eine Zweiteilung zulassen. Zu dieser Entgegnung könnten wir auch noch manche Bemerkungen machen, und einige der Angaben von *Klemm* sind inzwischen durch die Messungen von *Holleck*⁶⁷⁾ schon wieder überholt. Da uns aber der Gegenstand durch die vorliegende Diskussion erschöpfend behandelt zu sein scheint, halten wir den weiteren Austausch der Gründe und Gegengründe — wenigstens zurzeit — für unfruchtbar.

⁶⁵⁾ Ähnliche Betrachtungen könnte man auch über die Entladungsarbeiten der zweiwertigen Ionen zu den Amalgamen anstellen. Da man aber weder über den Zustand der Erdatome in den Amalgamen noch über die Amalgamierungsaffinitäten ohne weitere Messungen etwas Sicheres aussagen kann, ist es zurzeit zwecklos, diese Frage zu erörtern.

⁶⁶⁾ In entsprechender Weise dürfte die ebenfalls auffallende Tatsache zu erklären sein, daß sich die besondere Stabilität des La^{3+} -Ions in den Reduktionspotentialen $Me^{3+} + \ominus = Me^{2+}$ in Lösung nicht ausdrückt.

⁶⁷⁾ Diese Ztschr. 51, 243 [1938].