

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 unmöglich<sup>64)</sup>.

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 Nachbar-Elementen 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

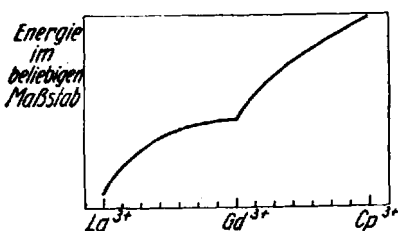


Abb. 8.  
Vermuteter Verlauf der Hydratationsenergien.

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-

<sup>64)</sup> 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 wird<sup>65)</sup>. 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 wird<sup>66)</sup>. 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 Cassiopeum 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*<sup>67)</sup> 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.

<sup>65)</sup> 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.

<sup>66)</sup> 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.

<sup>67)</sup> Diese Ztschr. 51, 243 [1938].