

einer größeren Probe gearbeitet werden. In einem Meßkolben (200 cm³) werden 100 g Pflanzenbrei mit 10%iger Trichloressigsäure bis zur Marke versetzt. Nach gutem Durchschütteln wird nach $\frac{1}{3}$ h zentrifugiert. Von der überstehenden Flüssigkeit werden 100 cm³, die freies Tryptophan aus 50 g Frischsubstanz enthalten, im Vakuum bei 100° auf 10 cm³ eingeeengt und das Tryptophan, wie beschrieben, bestimmt. Da beim Einengen die Konzentration der Trichloressigsäure auf 50 % steigt, wurden Kontrollen mit reinen Tryptophanlösungen durchgeführt, es konnte dabei festgestellt werden, daß Trichloressigsäuremengen bis zu 50 % keinen Einfluß auf die Bestimmung haben.

Zusammenfassung.

Bei Versuchen, das Tryptophan in pflanzlichen Material nach einigen in der Literatur empfohlenen Verfahren zu bestimmen, konnten wir feststellen, daß diese zwar für die wäßrigen und farblosen Lösungen benützt werden können, sich aber für gefärbtes Pflanzenmaterial nicht eignen.

Es wurde eine colorimetrische Bestimmungsmethode für frisches wie auch für trockenes Pflanzenmaterial ausgearbeitet, die auf der „Xanthoproteinreaktion“ beruht.

Die Arbeitsbedingungen wurden so gewählt, daß alle bisher untersuchten Substanzen, die die Bestimmung beeinflussen könnten, gleichzeitig zerstört werden, also auch die gelb gefärbten Nitrierungsprodukte, die aus Tyrosin, Dioxyphenylalanin, d-l-Methionin und Tyramin entstehen. Dies wird erreicht, wenn die Xanthoproteinreaktion mit einem Oxydationsgemisch (Schwefelsäure + Salpetersäure) in der Hitze durchgeführt wird. Dabei hellt sich der aus dem Tryptophan gebildete Farbstoff auf; da aber die Farbstärke, die zu Beginn verhältnismäßig rasch abnimmt, später annähernd unverändert bleibt, läßt sich das Tryptophan mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ bestimmen.

Wenn die Arbeitsvorschrift eingehalten wird, nimmt die Farbstärke entsprechend der Tryptophanmenge gleichmäßig ab, und die absolute Tryptophanmenge kann an einer einmal mit Hilfe der Extinktion aufgestellten Eichkurve direkt in Milligramm abgelesen werden.

Außer dem Gesamttryptophan kann auch das freie und das gebundene Tryptophan nach vorheriger Trennung der beiden Anteile bestimmt werden. [A. 1.]

Die Abtrennung und Reindarstellung des Samariums aus Gemischen der seltenen Erden durch Reduktion zu Samarium(II)-chlorid

Von Dozent Dr.-Ing. ALFRED BRÜKL, Inst. f. physikal. Chemie der Universität Freiburg

Eingeg. 15. September 1938

Zur Gewinnung von reinen Samariumverbindungen geht man üblicherweise von den schwer kristallisierenden Endlaugen der Ammon- oder Magnesium-Doppelnitrate aus, die bei der Darstellung der Ceriterden Lanthan bis Neodym anfallen. Diese enthalten neben etwas Neodym als Hauptbestandteile Samarium und Gadolinium, ferner Europium und die bei der Natriumsulfatfällung mitgegangenen Yttererden. Urbain u. Lacombe¹⁾ erleichterten die Reinigung des Samariums durch Einführung des mit den seltenen Erdammon- oder Magnesiumnitraten isomorphen Wismutdoppelnitrate, dessen Löslichkeit zwischen den Samarium- und Gadoliniumverbindungen liegt. Durch diese Einschiebung wurden die in ihrer Löslichkeit so ähnlichen Elemente auseinandergedrängt, und man konnte nun nach zahlreichen fraktionierten Kristallisationen eine technisch durchführbare Abtrennung des Samariums erzielen.

Samarium war das erste Element der seltenen Erden, an dem Matignon²⁾ zeigen konnte, daß bei manchen Erden auch beständige zweiwertige Verbindungen gebildet werden. In der Folgezeit fand man noch beim Europium und Ytterbium dieselbe Fähigkeit, die für die Reindarstellung dieser Elemente große Bedeutung erlangt hat. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß Samarium in der zweiwertigen Oxydationsstufe den Erdalkalien sehr nahestehende Verbindungen besitzt, die jedoch äußerst unbeständig sind. Diese Eigenschaft ließ die Verwendung des Valenzwechsels für präparative Zwecke beinahe aussichtslos erscheinen. Tatsächlich findet man im Schrifttum nur eine einzige kurze Angabe³⁾, die vorschlägt, im Erdchloridgemisch das Samarium durch Wasserstoff bei heller Rotglut zu reduzieren, hierauf die Chloride in Wasser aufzulösen, wobei das Samarium(II)-chlorid unter Wasserstoffentwicklung in basisches-III-Chlorid übergeht. Letzteres zerfällt in das lösliche Chlorid und unlösliche Hydroxyd, das durch Filtration von den begleitenden Erden getrennt

werden kann. Auf diese Weise wird ein Drittel des vorhandenen Samariums abgeschieden, doch steht die erzielte Reinheit in keinem Verhältnis zu der schwierigen Reduktion, so daß Selwood der fraktionierten Kristallisation weiter den Vorzug gibt.

Vor längerer Zeit hatte ich Versuche unternommen, um zu sehen, wieweit die Unterschiede in den durch Noddack u. Brükl⁴⁾ bestimmten Reduktions- und Abscheidungspotentialen der seltenen Erden für eine Trennung nutzbar gemacht werden können. Zur Orientierung wurden unter den verschiedensten Bedingungen Mischchloride (10% Sm, 64% Gd, Spur Eu, Rest Yttererden) der Elektrolyse an Quecksilberkathoden unterworfen, wobei in sehr geringer Ausbeute Erdamalgame gebildet wurden. Entgegen der erwarteten Anreicherung der mit dem kleinsten Abscheidungspotential ausgestatteten Yttererden wurde das schwieriger abzuscheidende Samarium als Hauptbestandteil (95%) aufgefunden. Übereinstimmend mit den Erfahrungen von Hopkins u. Mitarb. war aus wäßrigen Lösungen auf elektrolytischem Wege eine für präparative Zwecke zufriedenstellende Amalgambildung nicht zu erreichen.

Nun wurde der von den amerikanischen Forschern⁵⁾ mit Erfolg angewandte Umsatz von Amalgamen mit seltenen Erdchloriden in absolutalkoholischer Lösung auf seine Verwendbarkeit geprüft. Schon bei der Reindarstellung des Europiums⁶⁾ wurde die Beobachtung gemacht, daß sich bei der Elektrolyse in Gegenwart von Strontiumsulfat unter ungünstigen Bedingungen an der Quecksilberkathode Strontiumamalgame bildeten, die ihrerseits mit den seltenen Erdchloriden in Reaktion traten. Diese mit Mischchloriden erhaltenen Umsetzungsprodukte wurden z. T. in das Strontiumsulfat eingebaut; die Ergebnisse waren jedoch so unübersichtlich und schwer reproduzierbar, daß sie für präparative Zwecke nicht in Betracht kamen. Hingegen bedienten sich Holleck u. Noddack⁷⁾ dieser Reaktion, um mit Hilfe von reinen Sulfaten den Nachweis der Existenz zweiwertiger Erdverbindungen zu erbringen.

¹⁾ G. Urbain u. H. Lacombe, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **187**, 792 [1903]; siehe ferner W. Prandtl, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 321 [1938].

²⁾ C. Matignon u. E. Cazes, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **142**, 83 [1906].

³⁾ P. W. Selwood, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1145 [1935].

⁴⁾ W. Noddack u. A. Brükl, diese Ztschr. **50**, 362 [1937].

⁵⁾ D. H. West u. B. S. Hopkins, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2185 [1935].

⁶⁾ A. Brükl, diese Ztschr. **49**, 159 [1936].

⁷⁾ L. Holleck u. W. Noddack, ebenda **50**, 819 [1937].

Alkali- und Erdalkali-amalgame wurden mit Mischchloriden in absolutalkoholischen Lösungen umgesetzt. Während das Natriumamalgam neben deutlicher Natriumalkoholatbildung eine brauchbare Erdamalgamausbeute aufwies, zeigten die Strontiumamalgame eine Reduktion des Samarium(III)-chlorids zum unlöslichen rotbraunen II-Chlorid. Obwohl die Existenz zweiwertiger Samariumverbindungen sichergestellt ist, bot diese Reaktion doch eine Überraschung, denn es war zum erstenmal gelungen, Samaro-chlorid durch Reduktion bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Trichloridlösung darzustellen. Die bisher in dieser Richtung unternommenen Versuche verliefen fast ergebnislos; so hatte Jantsch⁸⁾ eine aus wasserfreiem Pyridin und dem Pyridin-Samarium-Doppelchlorid hergestellte Lösung elektrolysiert; er erhielt anscheinend etwas Dichlorid, konnte jedoch dieses Verfahren zur Herstellung selbst geringer Mengen nicht ausbauen. Auch im Lauf der Versuche, die Hopkins zur Darstellung von Samariummetall aus Trichlorid und Natriumamalgam unternommen hatte, fanden sich keine Anzeichen einer Dichloridbildung.

Es wurde kurz erwähnt, daß bei der Elektrolyse samariumhaltiger Mischchloridlösungen an Quecksilberkathoden eine auswählende Amalgambildung zu beobachten war⁹⁾. Obwohl eine größere Versuchsreihe verfolgt wurde, konnte der Sachverhalt nicht geklärt werden, da sich die Ergebnisse zufolge unregelmäßig verlaufender Nebenreaktionen nicht reproduzieren ließen. Dieses merkwürdige Verhalten des Samariums findet sich auch in alkoholischen Lösungen, sowohl bei der Elektrolyse als auch beim Umsatz mit Alkali- oder Erdalkali-amalgamen wieder. Neben den oben angeführten Analysenzahlen, die in wäßriger Lösung erhalten wurden, sollen Ergebnisse aus dem Umsatz Calciumamalgam und Erdenchloride in absolutalkoholischer Lösung mitgeteilt werden. Die Lösung, enthaltend die Erdchloride in folgender Zusammensetzung: 91% Sm, 0,8% Eu, 8% Gd, Rest Yttererden, ergab ein Amalgam 99,7% Sm, weniger als 0,1% Eu und 0,3% Gd. Auf Grund der gemessenen Abscheidungspotentiale waren diese Ergebnisse nicht vorauszusehen. Die Schwierigkeit der Aufklärung dieser Auswahl hängt eng zusammen mit dem Problem der Bildung von Erdenamalgamen durch Elektrolyse oder Verdrängung, das bisher weder in seinem Verlauf noch für alle seltenen Erdelemente eingehend durchforscht wurde.

Nachdem die Reduktion des Samariumtrichlorids durch Strontiumamalgam zum II-Chlorid eine dreifach größere Ausbeute an Samarium ergibt als die Abtrennung über das Amalgam, wurden diese Versuche abgebrochen und die Möglichkeiten der Reindarstellung über das Samarium(II)-chlorid weiter verfolgt.

Die Eigenschaften des Samaro-chlorids sind durch die neueren Untersuchungen von Jantsch¹⁰⁾, Klemm¹¹⁾ und Prandtl¹²⁾ richtig erkannt worden. Einigermassen beständig ist diese Verbindung nur in Gegenwart von absolutem Alkohol, doch bleibt auch da die große Luftempfindlichkeit bestehen. Spuren von Feuchtigkeit im Alkohol führen unter Wasserstoffentwicklung zu basischen Samariumverbindungen, in Gegenwart von alkalisch reagierenden Stoffen zu dunkelgrün gefärbten Samaro-hydroxyden⁷⁾. In reinem Zustand läßt sich das Hydroxyd ohne Zersetzung nicht isolieren; meist umhüllt es einen II-Chloridkern und verwandelt sich unter Wasserstoffabgabe und Umsetzung mit den Chloriden in basisches III-Chlorid.

Eingehende Versuche zeigten bald, daß durch die nun mögliche Reduktion zu dem in absolutem Alkohol schwer

löslichen Samaro-chlorid ein gut gangbarer Weg gefunden wurde, um Samarium rein darzustellen, sowie um seltene Erdfraktionen von diesem Element weitgehend zu befreien. Auch konnte festgestellt werden, daß die Erdenkonzentration sowie das in Arbeit genommene Volumen der Lösung keinen Einfluß auf die Reinheit und Ausbeute des II-Chlorids ausüben. Hingegen ergaben sich Schwierigkeiten bei der Beschaffung der für diese Umsetzung notwendigen größeren Mengen Strontiumamalgam. Üblicherweise gewinnt man dieses durch Elektrolyse von Strontiumchloridlösungen an Quecksilberkathoden. Das Verfahren arbeitet gut, liefert jedoch im Laboratoriumsmaßstab ausgeführt viel zu wenig Amalgam, um ein rationelles Arbeiten zu gestatten.

Nachdem Versuche den Beweis erbracht haben, daß bei der Reduktion des Samariumtrichlorids das Strontium durch Calcium im Amalgam vollständig ersetzt werden kann, lohnte es sich, vom käuflichen geraspelten Calcium ausgehend eine neue Methode zur Darstellung von Amalgam auszuarbeiten. Es ist bekannt, daß Calciumspäne, im Vakuum mit Quecksilber während mehrerer Stunden geschüttelt, Amalgambildung zeigen¹³⁾. Es war nun nahe-liegend, Quecksilber und Calciummetall durch Druck zu vereinigen. Bei 15 bis 20 at ist deutliche Amalgambildung wahrnehmbar; bei etwa 60 at ist die ursprüngliche Oberfläche des Calciums verschwunden, und es hinterbleiben kleine, außen vollständig amalgamierte Körper, die durch kurzes Schütteln aufgelöst werden. Da der zur Amalgambildung notwendige Druck leicht hergestellt werden kann, wurde auf die Verwendung einer Presse verzichtet und nur mit dem Druck einer Stickstoffbombe gearbeitet. Auf Grund dieses sehr einfachen Verfahrens kann man in kurzer Zeit beliebige Mengen Calciumamalgam herstellen.

Im Laufe der Aufarbeitung hat sich die Notwendigkeit ergeben, größere Mengen seltener Erden von Calcium schnell zu befreien. Die gebräuchliche Fällung, mit Ammoniak bei Gegenwart von Ammonchlorid die Erdhydroxyde abzuscheiden, wobei das Calcium in Lösung bleibt, ist sehr langwierig, da eine hinreichende Reinigung erst nach mehr-maliger Wiederholung möglich ist. Außerdem fallen dann die Erden als Oxyde an, die in Chloride rückverwandelt werden müssen. Eine rasche Trennung ergibt die Schwer-löslichkeit der Erdchloride in eiskalter gesättigter Chlorwasserstoffsäure. In leicht filtrierbarer Form kristallisiert das Hexahydrat aus, während auf je 100 cm³ Säure nur etwa 1 g Erdoxyde gelöst bleiben. Diese kleine Menge läßt sich ohne großen Zeitaufwand von der Hauptverunreinigung scheiden. In den meisten Fällen wird eine doppelte Fällung genügen.

Im folgenden wird eine genaue Beschreibung einer Trennung und Reinigung des Samariums gegeben.

Experimenteller Teil.

1. Die Darstellung wasserfreier Chloride der seltenen Erden.

Die Umwandlung der seltenen Erdoxyde in wasserfreie Chloride ist in jüngster Zeit durch Reed¹⁴⁾ sowie durch West u. Hopkins¹⁵⁾ eingehend studiert worden. Die von den genannten Autoren empfohlene Methode, die Umsetzung der Oxyde mit der zweifachen Gewichtsmenge Ammonchlorid, hat sich sehr gut bewährt, da größere Mengen von Chloriden in einem Gang gewonnen werden können. Ferner sind die hierbei notwendigen Operationen sehr einfach durchzuführen und verlangen keine dauernde Aufsicht.

Die in dieser Untersuchung benötigten Chloride wurden in einem 250 cm³ fassenden Quarz-Erlenmeyerkolben hergestellt, der außen am Halse einen 3 cm langen Schliff besaß. Dieser gestattete sowohl das Aufsetzen einer kleinen Glashaube als auch die Verbindung mit einem 25 cm langen, 3 cm breiten Quarzrohr. Der Kolben wurde mit 180 g des innig verriebenen Oxyd-Ammonchlorid-Gemisches gefüllt. Größere Mengen sollen nicht genommen werden, da während des Umsatzes eine Volumzunahme stattfindet. Man

⁸⁾ G. Jantsch, H. Ruping u. W. Kunza, Z. anorg. allg. Chem. **161**, 214 [1927].

⁹⁾ A. Brükl, diese Ztschr. **51**, 192 [1938].

¹⁰⁾ L. c.

¹¹⁾ W. Klemm u. J. Rocketroh, Z. anorg. allg. Chem. **176**, 188 [1928].

¹²⁾ W. Prandtl u. H. Kögl, ebenda **172**, 266 [1928].

¹³⁾ H. Moissan u. Charanne, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **140**, 555 [1905].

¹⁴⁾ J. B. Reed, J. Amer. chem. Soc. **57**, 1159 [1935].

¹⁵⁾ L. c.

spannt den Kolben in einen Halter, der schräg gestellt ist (etwa 30° gegen die Horizontale), sich langsam um seine Achse dreht und von einem Luftbad umgeben ist, das auf 220–250° gehalten wird. Durch diese Anordnung erreicht man eine gleichmäßige Erwärmung und ein gleichmäßiges Fortschreiten der Reaktion. Das durch Terbiumoxyd gefärbte Gemisch wird bald weiß, und ein deutlich auftretender Ammoniakgeruch zeigt den Umsatz an. Nach etwa 6–8 h hat die Ammoniakentwicklung nachgelassen, worauf man nach kurzem Abkühlen, noch warm, den Kolben mit der aufgeschliffenen Glashaube verschließt und vollends erkalten läßt. Nun wird das Absublimieren des überschüssigen Ammonchlorides vorgenommen. Hierzu ist eine einfache mit einer Ölpumpe betriebene Vakuumanlage notwendig. Das oben beschriebene Quarzrohr besitzt auf dem anderen Ende ebenfalls einen Schliff, der in ein sich verjüngendes Glasrohr paßt. Dieses stellt die Verbindung zu zwei Gasfallen her, die über einen Dreiweghahn an die Ölpumpe angeschlossen werden. (Man kann auch mit einer Wasserstrahlpumpe arbeiten, muß jedoch für gut dichtende Schliffe sorgen und durch eine ausreichende Schwefelsäuresperre Wasserdampf fernhalten.) Nachdem der Schliff des Kolbens und der Quarzröhre peinlichst gesäubert wurde, wird der Kolben (ohne Fett) an die Apparatur gesetzt. Man evakuiert, schiebt einen elektrischen Ofen einige Zentimeter über den Quarzschliff und erwärmt langsam auf 300–350°, wobei neben etwas Wasserdampf auch Ammoniak entwickelt wird. Das Ammonchlorid sublimiert und setzt sich in der Quarzröhre an. Sollte sich ihr anderes Ende merklich erwärmen, muß mit einer wasserdurchflossenen Zinnspirale gekühlt werden, um ein Springen des Glasansatzes zu vermeiden. Nach etwa 4–5 h ist der Hauptteil des Ammonsalzes vertrieben. Man läßt abkühlen, öffnet die Apparatur, reinigt das Quarzrohr und wiederholt die Sublimation. Meist sind noch geringe Mengen Ammonchlorid vorhanden, die bei einer Erhöhung der Temperatur auf 400° vollends entfernt werden.

In ein gut schließendes Pulverglas werden 200 cm³ abs. Alkohol eingefüllt, dann wird nach und nach der Inhalt des Quarzkolbens eingetragen. Die Auflösung geht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich; meist hinterbleibt von unlöslichen Oxychloriden stammend eine schwache Trübung, die sich jedoch bald absetzt.

Im Gange der Aufarbeitung fallen nach der Abtrennung des Calciums die seltenen Erden als Hydrate der Chloride an. Ihre Entwässerung wird auf ähnliche Weise in Gegenwart von Ammonchlorid vollzogen; auf 5 Teile Chlorid werden zwei Teile Ammonsalz angewendet. Die Entfernung der Hauptmenge des Kristallwassers wird nicht im Kolben vorgenommen, da das niedrig schmelzende Gemisch bei der fortschreitenden Entwässerung erstarrt, sich hierbei ausdehnt und den Kolben sprengt. Vielmehr werden ungefähr 10 g Ammonchlorid und hierauf die zu entwässernden Chloride in eine geräumige Porzellanschale gegeben und mit einer kleinen Flamme erwärmt, bis das Gemenge schmilzt und Blasen wirft; auf die Oberfläche streut man dann den Rest des Ammonchlorids, das zu einer festen Decke zusammenbackt, so daß das lästige Spritzen vermieden wird und die Feuchtigkeit am Schalenrand entweicht, ohne daß nennenswerte Materialverluste eintreten. Nach etwa 1 h steigert man die Temperatur bis zur Sublimation der Ammonsalze, zerkleinert rasch das stückige Material (noch warm) und füllt es in den Quarzkolben. Das überschüssige Ammonchlorid wird wie oben beschrieben im Vakuum entfernt.

2. Die Darstellung des Calciumamalgams.

Eine kleine Stahlbombe (19 cm lang, 5,5 cm äußerer Dmr., 9 mm Wandstärke, etwa 45 cm³ Inhalt, gemessen bis zum Gewinde) besitzt an der Öffnung ein flaches gut gearbeitetes Gewinde, in das ein aus dem gleichen Material gedrehter Kopf K druckdicht eingepaßt ist. Der völlige Abschluß wird durch einen Konus erreicht. Der Kopf ist durchbohrt und trägt oben ein Rossignol-Ventil R, ein Manometer M und die zur Stickstoffvorratsflasche führende Druckleitung D aus Kupfer.

In der Bombe befindet sich ein herausnehmbarer Stempel S, dessen Bodenfläche gegen die Wandungen nur einen kleinen Spielraum besitzt. Man füllt zuerst etwa 35 cm³ reines Quecksilber ein, dann etwa 7–10 g des käuflichen geraspelten Calciums und setzt den Stempel auf. Der Bombenkopf wird nun aufgesetzt, dicht angezogen und Stickstoff eingeleitet, bis der Druck 60–70 at erreicht hat. Nach einigen Minuten kann man die Amalgambildung an der

deutlichen Erwärmung des Bombenunterteiles feststellen, immer genügen 10–15 min. Nach dem Öffnen der Bombe wird das Amalgam rasch in ein trockenes, etwa 60 cm³ fassendes gutschließendes Pulverglas übergeführt, das Stahlgefäß mit reinem Quecksilber nachgespült und damit das Pulverglas bis fast zum Stopfen angefüllt. Durch die Verdünnung ist das Amalgam beträchtlich erwärmt worden; man schüttelt gut durch und läßt erkalten. Das so hergestellte Amalgam enthält etwa 1% Calcium, erstarrt manchmal in der Kälte und ist in vollgefüllten Flaschen unbegrenzt haltbar.

3. Die Reduktion des Samariumtrichlorids.

Die nach Absatz 1 hergestellte absolut alkoholische Erdchloridlösung enthält je nach der Zusammensetzung der seltenen Erden etwa 30–40 g Chloride in 100 cm³. Als Reduktionsgefäß hat sich ein dickwandiger Scheidetrichter von 1 l Inhalt sehr gut bewährt, der mit einem Gummistopfen verschlossen wird. 600 bis 700 cm³ der alkoholischen Lösung werden eingefüllt und Calciumamalgam hinzugegeben. Man verschließt den Scheidetrichter und schüttelt gut um. Neben der Reduktion geht auch eine Calciumäthylatbildung einher, die eine Wasserstoffentwicklung bedingt; man muß daher sehr häufig den Hahn lüften, doch sei ein Luftzutritt vermieden. Nach einigem Schütteln wird die ursprünglich gelbe Lösung dunkelbraunfarbig und ist in dünner Schicht schmutzgrün; im Lauf mehrerer Minuten und nach wiederholtem Schütteln geht die Farbe in Dunkelbraunrot über, wobei man eine deutliche Niederschlagsbildung wahrnimmt. Nach etwa 20 min ist das Amalgam aufgebraucht; man überzeugt sich durch Ablassen eines Tropfens Quecksilber: läuft dieses an der Luft dunkelgrau an, ist noch Calcium vorhanden, wachsen weiße Schuppen oder feine helle Flitter, so ist das Calcium durch die Erdmetalle ersetzt worden. Man läßt nun etwa 10 min stehen, indem man den Scheidetrichter auf den Gummistopfen stützt, den Stiel in eine Muffe spannt, ein Bunsenventil aufsetzt und den Hahn etwas öffnet. Das Samarium(II)-chlorid setzt sich langsam ab, doch wird die überstehende Flüssigkeit nicht klar. Die Mißfärbung wird ähnlich wie beim Ytterbium¹⁹⁾ durch das gleichzeitige Vorhandensein zweier Wertigkeitsstufen in neutraler Lösung verursacht und ist um so stärker, je mehr unverbrauchtes III-Chlorid vorhanden ist. Durch das Zusammentreffen des Calciumamalgams mit Luft ist es nicht zu vermeiden, daß geringe Mengen Calciumoxyd gebildet werden, die dann in der Lösung basische Fällungen verursachen. Man gibt daher nach dem Verbrauch des Calciumamalgams und anschließendem Stehen 2–3 cm³ einer gesättigten absolutalkoholischen Chlorwasserstofflösung durch den Stiel ein und schüttelt kräftig durch. Meist nimmt nun der Niederschlag eine leuchtende, der krist. Chromsäure ähnliche Färbung an. Da hierbei auch die Äthylate teilweise zerstört werden, ist eine vermehrte Wasserstoffentwicklung bemerkbar. Nun läßt man unter gelegentlichem Schütteln noch etwa 1/2 h stehen und entfernt hierauf das Quecksilber.

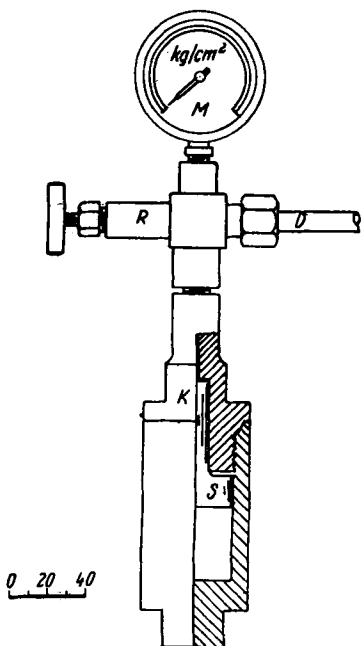
Der Niederschlag aus fein kristallinem Samarium(II)-chlorid läßt sich nicht filtrieren, hingegen sehr gut zentrifugieren. Da die Kristalle auch in alkoholischer Lösung sehr luftempfindlich sind, empfiehlt es sich, das zu verarbeitende Lösungsvolumen auf das Fassungsvermögen der Zentrifuge abzustimmen, so daß eine, höchstens zwei Füllungen der Gefäße ausreichen; die Zentrifugegefäße sind mit Gummistopfen abzuschließen. Nach etwa 10 min langem Zentrifugieren ist das II-Chlorid gut abgesetzt; die überstehende Lösung ist immer gefärbt, entweder schmutzgrün, bedingt durch anwesendes III-Chlorid, oder rotviolett durch gelöstes II-Chlorid. Die Lösung wird abgesehen und der Niederschlag durch Schütteln mit luftfreiem absolutem Alkohol und Zentrifugieren ausgewaschen. Da die Kristalle gut ausgebildet sind, genügt einmaliges Waschen; eine Wiederholung hätte große Verluste durch Oxydation zur Folge.

Der Niederschlag wird mit Wasser in ein Becherglas übergeführt; die rotviolette Lösung bleicht rasch aus, Wasserstoff wird entwickelt und basisches Chlorid abgeschieden.

Wenn die Vorbereitungen zur Reduktion gut getroffen wurden, sind die Verluste an II-Chlorid durch Luftoxydation gering und betragen für eine Operation etwa 2–4 g Samariumoxyd. Nach jeder Abtrennung ist die Farbe der verbleibenden Lösung merklich schwächer gelb. Bei der letzten Reduktion gibt man das Calciumamalgam portionsweise hinzu, um einen zu großen Überschuß und hierdurch eine zu große Erdenamalgambildung zu vermeiden. Ferner ist es in diesem Falle vorteilhaft, bei der Überführung der Lösung aus dem Scheidetrichter in die Zentrifugegefäße trockene Kohlensäure (aus Trockeneis) einzuleiten.

Die Reduktion geht in der Kälte ohne merkliche Temperaturzunahme vor sich. Es können nur zwei Unregelmäßigkeiten auftreten: die Lösung enthält Wasser durch Feuchtigkeitsaufnahme oder schlechte Alkoholentwässerung. Der II-Chlorid-Niederschlag wird trotz zweimaligen Zufügens der absolutalkoholischen Salzsäure nicht braunrot, sondern behält eine mehr oder weniger sattgrüne Farbe, die durch Samarium(II)-hydroxyd bedingt ist. Diese Färbung ist meist oberflächlich, und mit dem Niederschlag entfernt man die

¹⁹⁾ A. Brühl, diese Ztschr. 50, 25 [1937].



Feuchtigkeit. Die folgende Reduktion verläuft dann normal. Die zweite Störung tritt durch überschüssige Salzsäure auf, wenn die in Alkohol unlöslichen Oxychloride durch alkoholische Salzsäure in Lösung gebracht wurden. Es tritt weder Reduktion noch Amalgambildung, hingegen sehr starke Wasserstoffentwicklung und beträchtliche Erwärmung ein. Man trachtet die freie Säure langsam durch Calciumamalgam zu neutralisieren und setzt den Versuch erst fort, wenn die Lösung völlig abgekühlt ist.

4. Die Weiterverarbeitung des Samarium(II)-chlorids.

Betrachtet man den durch Zentrifugieren erhaltenen Niederschlag, so findet man neben dem Samaro-chlorid schwarzgraue und weiße Sedimente. Die ersteren stammen von kolloidalem Quecksilber, das sich bei dem Umsatz bildet und nicht mehr zu Tropfen vereinigt. Sie erschweren die Weiterverarbeitung, denn es wäre möglich, durch alkoholische Jodlösung das II-Chlorid in lösliches III-Chlorid und III-Jodid überzuführen. Versuche zeigten, daß in der trüben Lösung der Endpunkt der Oxydation nicht festgestellt werden kann. Die weißen Flocken sind Calciumverbindungen, entstanden durch Zerfall und Oxydation der Äthylate; sie enthalten geringe Mengen seltener Erden und aus dem käuflichen Calcium Eisen. Da Calciumchlorid, gelöst in absolutem Alkohol, die Löslichkeit der seltenen Erdchloride stark erniedrigt, ist für die kommenden Operationen seine Verminderung sehr erwünscht.

Der aus den Zentrifugegefäßen in ein Becherglas übergeführte Niederschlag ist durch das Zusammentreffen mit Wasser oxydiert worden, wobei basische Chloride entstanden. Diese werden mit verd. Salzsäure aufgelöst und auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis das kolloidale Quecksilber zusammengeballt ist und die überstehende Flüssigkeit rein gelb erscheint. Man filtriert ab, wäscht und dampft bis zur beginnenden Kristallisation ein. In die eiskühle Lösung wird nun ein lebhafter Chlorwasserstoffstrom eingeleitet¹⁷⁾. Schon nach wenigen Minuten fällt das Hexahydrat der Erdchloride in schönen Kristallen aus. Man leitet so lange das Gas ein, bis ein dünner Brei entsteht, worauf man den Niederschlag auf einer Glassinternutsche sammelt und gut absaugt. Man wäscht dreimal mit wenig eiskühler konz. Salzsäure nach; die letzte ablaufende Säure muß farblos oder sehr schwach gelb gefärbt sein. In das Filtrat wird weiter bis zur Sättigung Chlorwasserstoff eingeleitet und der ausfallende Niederschlag wie oben behandelt. Die erhaltenen Erdchloride werden nochmals umgefällt, indem sie in heißer konz. Salzsäure aufgelöst werden. 100 cm³ Salzsäure lösen in der Siedehitze etwa 60—80 g Chloride auf, die beim Abkühlen teilweise wieder ausfallen. Durch nochmaliges Einleiten von Chlorwasserstoffsäure, Filtrieren und Waschen wird das Calcium bis auf etwa 1 % entfernt. Für die Weiterverarbeitung genügt diese Reinheit vollkommen. Die wasserfreien Chloride erhält man nach Absatz 2. Das Filtrat enthält fast das ganze Eisen und Calcium sowie auf je 100 cm³ etwa 1 g Erdoxyde. Ihre Reinigung wird zunächst über die Fällung der Erdenhydroxyde mit Ammoniak bei Gegenwart von Ammonchlorid und hierauf nach deren Auflösung in Salzsäure über die Erdoxalate geführt.

Sollen Endprodukte gereinigt werden, ist die Fällung mit Chlorwasserstoffgas dreimal vorzunehmen; eine nachfolgende Abscheidung der Erden als Oxalate trennt das in geringen Mengen anwesende Aluminium ab.

5. Gang einer Aufarbeitung.

Nach Absatz 1 stellt man sich etwa 1 l der klaren absolut-alkoholischen Erdenchloridlösung her, die nach Absatz 3 reduziert wird. Gewöhnlich wurde für eine Reduktion Amalgam mit einem Gehalt von ungefähr 10 g Calcium verwendet. Die Ausbeute beträgt 50—60 %, berechnet aus tatsächlich gewonnenem Samariumoxyd. Der Rest geht durch Luftoxydation und Calciumäthylatbildung verloren. Je nach dem Samariumgehalt des Ausgangsgemisches wird man die Abscheidung des II-Chlorids mehrmals durchführen. Schließlich bleibt eine schwachgelbe oder fast farblose sehr viskose Lösung übrig. Werden mehr als 500 g Oxyde getrennt, so ist es vorteilhaft, die Weiterverarbeitung dieser Endlösung zu unterbrechen und mit den folgenden Endlaugen zu vereinigen. Der zum Waschen der II-Chlorid-Niederschläge verwendete Alkohol wird zum Auflösen neuer Mischchloride verwendet.

Die aus einem Teil anfallenden II-Chloride werden gemeinsam nach Absatz 4 gereinigt und neuerlich in wasserfreie Chloride verwandelt. Die in der chlorwasserstoffsäuren Lösung verbliebenen Erden werden nur grob getrennt, die Oxalate verglüht und mit der nächsten aufzuarbeitenden Portion vor der zweiten Chlorwasserstofffällung vereinigt.

Inzwischen hat man eine zweite Menge der Ausgangslösung der Trennung unterworfen.

Hat man so viel wasserfreies Samariumchlorid aus den Niederschlägen des ersten Ganges erhalten, daß mit seiner Lösung ein Scheidetrichter gefüllt werden kann, wird die Reduktion wiederholt. Bei gleichmäßigem Arbeiten kann man aus der Zahl der Abtrennungen des ersten und zweiten Ganges auf die Reinheit des ersten Zwischen-

produktes schließen. Der ersterhaltene II-Chlorid-Niederschlag der zweiten Reinigung wird aus der Aufarbeitung herausgenommen, denn er enthält fast das gesamte Europium. Die folgenden Niederschläge werden je nach der gewünschten Reinheit entweder nochmals reduziert oder zur Seite gestellt. Sollen sehr reine Samariumoxyde gewonnen werden, dann muß bei der dritten Reduktion wieder der erste II-Chlorid-Niederschlag, weil europiumhaltig, herausgenommen werden.

Die aus den einzelnen Gängen anfallenden schwachgelben oder farblosen Endlösungen werden vereinigt und der absolute Alkohol soweit wie möglich abdestilliert. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen (sehr starke Erwärmung), mit Salzsäure bis zur vollständigen Klärung versetzt und von einem kleinen Rückstand abgetrennt. Man gewinnt die reinen Erdchloride nach Absatz 4 und entwässert sie. Eine neuerliche Auflösung in Alkohol zeigt, da eine starke Konzentration stattgefunden hat, wieder eine deutliche gelbe Färbung. Man scheidet das Samarium ab; bei der letzten Reduktion arbeitet man im Kohlensäurestrom, um die Oxydationsverluste auf ein kleines Maß herunterzudrücken. Die Lösung wird auf Oxyde aufgearbeitet und ist weitgehend von Samarium befreit.

Das aus dem Scheidetrichter entfernte Quecksilber ist stets etwas erdenhaltig. Während der Reduktion bildet sich immer Amalgam, das aber durch gutes Umschütteln mit der Lösung weitgehend umgesetzt werden kann. Es ist vorteilhaft, vor dem Zentrifugieren auf den Erdengehalt zu prüfen. Das Quecksilber reinigt man durch Einpressen von trockener Luft und darauffolgende Filtration. Es kann dann wieder zur Calciumamalgam-Darstellung benutzt werden.

6. Ergebnisse.

Auf diese Weise ist es möglich, mehrere Kilogramm der Erdoxyde von Samarium zu befreien. Die in dieser Mitteilung angegebenen Volumina und Mengen beziehen sich auf 500 g Ausgangsmaterial. Jede Reduktion liefert etwa 50 g Samariumoxyd, und täglich können drei Reduktionen vorgenommen werden. Einen Überblick über die Verschiebung der Zusammensetzung der im Laufe der Trennung gewonnenen Präparate geben folgende Analysen:

Die Zusammensetzung der Ausgangsoxyde:

55 % Sm; 0,3 % Eu; 35 % Gd; Tb 1,2 %; Dy 2 %; Y 6,5 %.

Samariumoxyd aus dem ersten Reduktionsgang (Durchschnittsprobe aus 180 g):

91 % Sm; 0,8 % Eu; 8 % Gd; Tb 0,1 %; Dy 0,2 %; Y —.

Samariumoxyd aus dem zweiten Reduktionsgang (erster Samaro-chlorid-Niederschlag):

95,5 % Sm; 4 % Eu; 0,2 % Gd; Tb, Dy, Y —.

Aus diesen Analysen ersieht man, daß nach Abzug des leicht zu entfernenden Europiums bereits bei der zweiten Reinigung ein sehr hochwertiges Samariumoxyd erhalten wurde. Eine dritte Reduktion würde ein Oxyd liefern, das schon hohen Ansprüchen genügt.

Aus Analysen wurde errechnet, daß die Löslichkeit des Samarium(II)-chlorids in einer mit Erdchloriden gesättigten absolutalkoholischen Lösung etwa 0,5 g je 100 cm³ beträgt. Man kann daher das Samarium bis auf 1—1,5% und gleichzeitig das Europium vollkommen aus seltenen Erdgemischen entfernen.

Die Bedeutung dieser Methode wird ersichtlich, wenn man die Eigenschaften der beiden Hauptbeteiligten, Samarium und Gadolinium, betrachtet. In der Mitte der Reihe der seltenen Erden gelegen, unterscheiden sie sich im dreiwertigen Zustand nur sehr wenig voneinander: z. B. Löslichkeit der Verbindungen, Ionenradien, Basizität. Diese Unterschiede sind kleiner als jene innerhalb der benachbarten Certerden und erklären die großen Schwierigkeiten, die einer fraktionierten Trennung entgegenstehen.

Neben der Reindarstellung von Samariumoxyd wird auch die Reinigung des Gadoliniums wesentlich verkürzt und erleichtert, denn die zur Fraktionierung gelangenden Mischerden sind bereits weitgehend angereichert.

Das Samarium ist das vierte Element unter den seltenen Erden (Cer, Europium, Ytterbium), das auf Grund des Valenzwechsels von seinen Begleitern getrennt werden kann.

Frau Dr. I. Noddack danke ich für die röntgenanalytische Untersuchung von vier Präparaten und Herrn Johann Eder, techn. Assistent des Institutes, für die sorgfältige Anfertigung der notwendigen Apparate. [A. 6.]

¹⁷⁾ M. D. Williams, H. C. Fogg u. C. James, J. Amer. chem. Soc. 47, 297 [1925].