

**214. Lothar Wöhler und M. Grünzweig: Die Sulfat-Tensionen und die Affinität der seltenen Erden.**

(Eingegangen am 9. Mai 1913.)

Die große Ähnlichkeit der seltenen Erden schließt die üblichen analytischen Methoden zur Trennung aus. Fraktionierte Krystallisation, basische Fällung, Nitratzerersetzung durch Erhitzen dienen bei der mangelhaften Differenzierung dieser Eigenschaften als Notbehelfe. Eine gute Kenntnis ihrer vollkommenen heterogenen Zersetzungsgleichgewichte lässt dagegen die Möglichkeit ihrer Trennung zu, da unsere modernen Hilfsmittel die Konstanz auch hoher Temperaturen innerhalb 1—2° erlauben. Für Sulfate anderer Metalle ist diese Trennungsmethode von dem einen von uns<sup>1)</sup> bereits ausprobiert und beschrieben worden. Nitrate sind durch den Zusammenhang sehr vieler anderer Gleichgewichte mit dem Zersetzungsvorgang weniger geeignet, da über deren Einstellungsgeschwindigkeit mit Katalysatoren nicht viel bekannt ist.

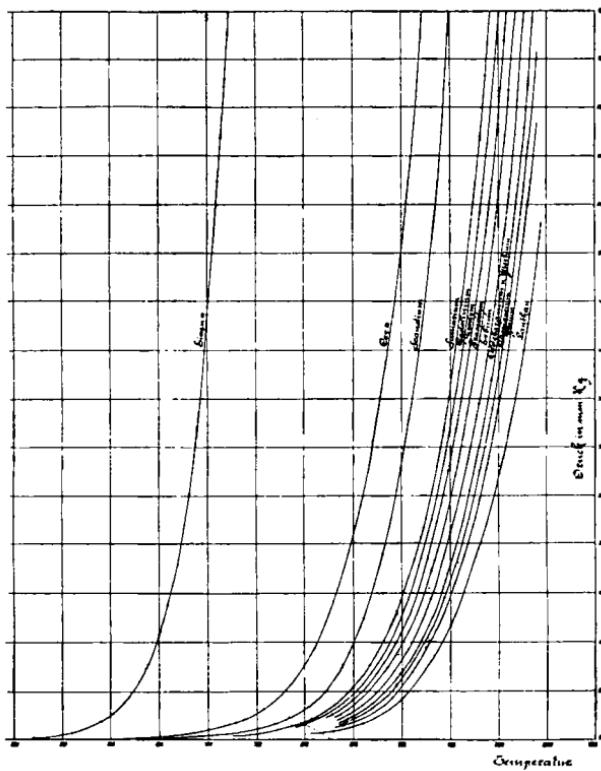
Die Grundlage zur Trennung der Sulfate der Edelerden, die Sulfat-Tensionen, werden im Folgenden geboten, die außerdem theoretisches Interesse haben, da sie ein Maß der Affinität, der Basizität der Erden bilden, deren exakte Kenntnis noch mangelhaft, für ihre Charakterisierung aber, z. B. ihre Stellung im periodischen System, natürlich sehr wichtig ist. Es erfordert unsere verbesserte Methode zur Tensionsbestimmung aggressiver Gase nur Zentigramme der wasserfreien Sulfate, die in unverändertem Grad der Reinheit dabei erhalten bleiben und auch nicht einmal völlig rein zu sein brauchen, da Verunreinigungen mit Sulfaten edlerer Erden diese nur zu Beginn, unedlere Sulfate nur bei weitgehender Zersetzung zur Geltung kommen. Indessen standen uns durch besondere Freigebigkeit des Hrn. Dr.-Ing. Frh. Auer von Welsbach kleine Mengen wundervoll krystallisierter Substanzen, meist Nitrate, zur Verfügung, zweifellos von höchstem, überhaupt erzielbarem Reinheitsgrad, und wir schulden dafür, auch Hrn. Geheimrat Bunte für die freundliche Vermittlung unserer Bitte, viel Dank.

Außer dem schon früher bestimmten Sulfat der Cero-Erde waren uns verfügbar die übrigen Ceriterden, nämlich des Lanthans, Praseodyms und Neodyms, sowie des Samariums, von den Yttererden die folgenden: das Yttrium und Scandium, das Erbium von den Erbinerden, von den Terbinerden das Gadolinium, sowie das Ytterbium und seine beiden neuen Zwillingssbestandteile, das

<sup>1)</sup> B. 41, 715 [1008].

Cassiopeium und Aldebaranium, wie sie von ihrem Entdecker Auer von Welsbach genannt werden<sup>1)</sup>.

Wie die Ähnlichkeit der Erden erwarten läßt, gehen die Druckkurven fast einander parallel (s. Diagramm), woraus zugleich die Genauigkeit der Methode sich ergibt, die ohne rechnerische Komplikation und Analyse nur die Ablesung zweier einfacher und genauer Instrumente erfordert<sup>2)</sup>.



Ihren Ausgang nehmen sämtliche Kurven bei etwa 650°, natürlich nur scheinbar. Wir konnten uns zur Konstruktion daher beim Gd, Ne, Pr, Er, Y und La mit je einem Versuch über je 7—10 Druckpunkte begnügen<sup>3)</sup>, nach-

<sup>1)</sup> Bezw. Lutetium und Neo-Ytterbium (= Aldebar.) nach Urbain.

<sup>2)</sup> B. 41, 703 [1908]; 46, 1587 [1913].

<sup>3)</sup> Übrigens sind auch von diesen Salzen zu Beginn der Studien mehrere Versuche ausgeführt worden, welche die gleiche Reihenfolge der Kurven ergeben und nur unbedeutende Temperaturdifferenzen gegen die oben beschriebenen; die Sulfate bei diesen Versuchen waren indessen weniger rein (von Drossbach bezogen), und die Resultate sind daher nicht angeführt.

dem vom Sulfat des Scandiums uns 5 Versuche mit 24 Punkten, vom Samarium 6 Versuche mit 26 Punkten, vom Ytterbium 4 Versuche mit 18 Punkten die richtige Kurvenform garantierten, die weiter dadurch bestätigt wurde, daß in 4 Versuchen mit 22 Punkten sich Aldebaranium völlig identisch erwies mit Ytterbium und, wie erwartet, verschieden von der in 2 Versuchen mit 11 Punkten bestimmten Kurve des Cassiopeiums. Dies bedingt große Zuverlässigkeit der folgenden Tabelle von exakt interpolierten Werten zwischen 800° und 1020°<sup>1)</sup>.

Temp.	Scand.	Sam.	Gadol.	Neod.	Praseod.	Erb.	Ald. (Yttr.)	Cassp.	Yttr.	Lanth.
800	30	19	16	14						
820	48	29	25	21	18					
840	77	44	39	34	28	23	19	17	14	10
860	125	66	58	51	43	35	30	26	22	16
900	285	145	128	110	98	81	69	62	55	41
940	623	305	270	238	205	177	150	136	123	97
980		620	536	470	410	345	300	274	247	196
1000			738	650	564	480	420	382	341	270
1020					780	665	565	520	470	369

Es versteht sich, daß zur Identifizierung die verwendeten Präparate analysiert wurden und zwar teils durch Feststellung des Verhältnisses von Oxyd und Schwefelsäureanhydrid — synthetisch und analytisch — oder auch durch Bestimmung des Krystallwasser-Gehaltes<sup>2)</sup>.

Bei der Auswertung der Schwefelsäureanhydrid-Partialdrucke aus den Gesamtdrucken nach der jüngst beschriebenen<sup>3)</sup> graphischen Interpolation ergibt sich für 900° — darüber hinaus ist die Konstante des Kontaktprozesses  $K_c$  nicht bekannt —

bei:	Sc	Sa	Gd	Nd	Pr	Er	Ald	Cp	Y	La
P <sub>SO<sub>3</sub></sub> :	11	8	7	6	5.5	5	4	3.5	3	2 mm Hg
Q':	54.5	56.6	56.9	57.2	57.4	57.6	58.2	58.5	58.9	59.8 Cal.

und zugleich damit das Maß der Affinität der Erden zur Schwefelsäure, ihre Basizität. Allen voran steht die Ceroerde. Die Dissoziationswärme, die sich hieraus nach dem Nernstschen Wärmetheorem angenähert ergibt, ist als Q' dazu verzeichnet; für Cerosulfat beträgt sie, entsprechend der Gleichung: Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> = 2CeO<sub>2</sub> + 2SO<sub>3</sub> + SO<sub>2</sub>, für 1 SO<sub>3</sub> 52.4 Cal.<sup>3)</sup>. Die Werte zeigen die nahe Verwandtschaft der Edelerden zu einander und zugleich, daß sie zu den stärksten Basenbildnern, ähnlich den alkalischen Erden

<sup>1)</sup> Die direkt abgelesenen Werte und Belege s. ausführlich in Grünzweigs Dissertation, S. 36, Darmstadt 1913.

<sup>2)</sup> Grünzweig, Diss., S. 35.

<sup>3)</sup> B. 46, 1590 [1913].

gehören; ihre Wärmen sind von allen bisher untersuchten dreiwertigen Sulfaten am größten.

Die bisher<sup>1)</sup> angenommene Reihenfolge der Basizität ist dagegen eine ganz andere, nämlich: Sc, Yb, Er, Gd, Sa, Y, Ce<sup>III</sup>, Nd, Pr, La. Die Ceriterden, die man für besonders basisch hielt, rücken, außer dem Lanthanoxyd, dem basischsten der untersuchten, hinauf in den negativen Teil, die Gruppe der Yttererden wird viel basischer, das Erbium, Ytterbium (= Ad), Cassiopeium und Yttrium stehen sogar direkt vor dem Lanthan. Das Cassiopeium mit höherem Atomgewicht ist wie das Praseodym, welches aber das kleinere Atomgewicht hat, positiver als sein Zwilling, das Aldebaranium bzw. Neodym, und die benachbarten Ytterbiumzwillinge sind in der Basizität von Y und La gar nicht so verschieden, wie man sonst vermutet. Dagegen rückt das Cero-oxyd vom positiven Ende der Reihe als negativstes an die Spitze. Dabei ist allerdings der abweichende Charakter des Zersetzungsrückstandes vom dreiwertigen Cerosulfat, des Dioxyds vierwertigen Cers, zu berücksichtigen, weil der Zersetzungsvorgang nicht ganz analog dem der anderen Erden ist. Aber auch mit der Stellung der übrigen Erden wird sich die entgegenstehende andere Meinung auseinander setzen müssen, die wesentlich aus dem Verhalten auf nassem Wege gewonnen ist.

Vor kleinen Mengen sauren Sulfats braucht man sich nur zu Anfang der Tensionsmessung dadurch zu schützen, daß Druckkonstanz beim Heraussaugen von Schwefelsäureanhydrid festgestellt wird, was bei Vorerhitzung des Sulfats auf 550° stets der Fall ist. Feste Lösung, d. h. Druckerniedrigung durch teilweise Zersetzung wurde bei der Dissoziation nicht beobachtet, bevor die Zersetzung nicht bis zum basischen Sulfat,  $R_2O_3 \cdot SO_3$ , gediehen war, wo der Druck sich aber sprungweise ändert, um von da ab wieder konstant zu bleiben. Auch diese Gleichartigkeit des Verhaltens bei allen Edelerdsulfaten rechtfertigt es, den Dissoziationsdruck für das zweite und dritte Molekül Schwefelsäureanhydrid als allgemeinen Maßstab der Basizität der seltenen Erden anzusehen, ihn also mit Vorbehalt proportional dem des ersten Moleküls zu setzen.

Diese basischen Sulfate lassen sich leicht als Rückstand gewinnen beim zersetzen den Erhitzen der Sulfate an der Luft auf 800—850°. — Selbst das negative basische Samariumsulfat hat bei 1030° erst 15 mm, Neodymsulfat gar nur 12 mm Druck, so daß ihre

<sup>1)</sup> Abeggs Handbuch III, 1, S. 147; R. J. Meyer und O. Hauser, Analyse der seltenen Erden (Bd. 14/15 der »Chem. Analyse«), S. 31, Stuttgart 1912.

Tensionskurven nicht ausbestimmt wurden. Brill<sup>1)</sup> hat die Sulfatzersetzung bei 800—850° von Yb, Er, Y, Sa und La mit der Mikrowage verfolgt, auch die Bildung der basischen Sulfate dieser 5 Erden beobachtet, die ihrerseits sich hiernach wieder bei bzw. 900°, 950°, 1000°, 1050° und 1150° zersetzen, also 1 Atm. Druck haben sollten. Indessen sind diese Zersetzungstemperaturen, wie ein Vergleich mit den von uns bestimmten Drucken zeigt, durch Diffusion im offenen vertikalen Heizrohr unkontrollierbar beeinflußt, also nicht definiert und nicht vergleichbar mit unseren Druckwerten für die basischen Sulfate, die bei den genannten Dissoziationstemperaturen erst einige Millimeter betragen.

Nur das Scandiumoxyd scheint diese Druckdifferenzierung der letzten Schwefelsäureanhydrid-Molekel nicht aufzuweisen, das Sulfat zersetzt sich vielmehr schon bei 780° mit völlig gleichbleibender Geschwindigkeit bis zum Oxyd, so daß Scandium auch hierin in Übereinstimmung mit seinen sonstigen Eigenschaften (Vorkommen, Leitfähigkeit, Löslichkeit, Krystallform der Salze u. a.), nicht zu den seltenen Erdmetallen im engeren Sinne zu zählen ist.

Von den dargestellten basischen Sulfaten ist bisher noch nicht beschrieben das erwähnte basische Neodysulfat und das basische Praseodysulfat, ebenfalls genau der allgemeinen Formel entsprechend:  $R_2O_3 \cdot 1SO_3$ . Von den neutralen Sulfaten unterscheiden sie sich durch einen Stich ins Bläuliche (Nd) bzw. ins Braune (Pr), den charakteristischen Farben ihrer dreiwertigen Oxyde. Sie sind wie alle übrigen in Wasser ganz unlöslich, in verdünnten Säuren nahezu unlöslich. Das basische Erbiumsulfat ist rein rosa wie das neutrale Salz.

#### Horizontalabstände der Kurven in Celsiusgraden.

$t^{\circ}$ der Cer- kurve	Ce	Sc	Sa	Gd	Nd	Pr	Er	Ad	Cp	Y
	Sc	Sa	Gd	Nd	Pr	Er	Ad	Cp	Y	La
720°	48	23	5	5	6	7	7	4	5	13
920°	27	43	9	9	9	10	9	6	8	18

Aus der Tabelle der Horizontalabstände der Kurven in Temperaturgraden (ausführlich in Grünzweigs Dissertation) ersieht man die mehr oder weniger große Schwierigkeit ihrer Trennung von einander durch Konstanthaltung einer Zwischentemperatur, bei welcher das negative Sulfat sich zersetzt, das positivere unzersetzt bleibt. Nur zwischen Ce<sup>III</sup> und Sc, sowie Y und La sind größere Abstände von den Nachbarkurven, in welche erstere Lücke vermutlich die nicht

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 47, 464 [1905].

untersuchten, weil schwer zu erhaltenden Terbinerden: Holmium, Thulium und Dysprosium gehören. Da die Kurven ganz gleichmäßig wachsend mit steigender Temperatur größere Abstände aufweisen — nur zwischen Ce<sup>III</sup> und Sc ist es umgekehrt, infolge des abweichenden Zersetzungsvorgangs mit geringer werdendem Gesamtdruck beim Cerosulfat durch Cerdioxylbildung —, so wählt man zur Trennung besser höhere Temperaturen.

Selbst im bedeckten Tiegel ist aber die Diffusion bei der hohen Temperatur schon so stark, daß das positivere Sulfat nicht höheren Druck als 6—10 mm Quecksilber zeigen darf, um unzersetzt zu bleiben. Sogar im Platintiegel mit gut eingeriebenem Deckel zeigte sich Diffusion und deshalb Zersetzung, wenn der Druck > 150 mm beträgt, so daß in ihm Samarium schon bei 900° sich im elektrischen Tiegelofen zersetzte. Man führt die Trennung daher zweckmäßig nicht im Tiegel, sondern im beschriebenen geschlossenen Tensionsapparat selbst aus und kann zur Vergrößerung des Temperaturabstandes und damit der Sicherheit, ihn einzuhalten, die Zersetzung unter konstant gehaltenem größeren Überdruck eines geeigneten Manometers vornehmen, z. B. mit komprimiertem Stickstoff.

Um an einem besonders empfindlichen Beispiel die Trennung zu zeigen, haben wir Neodym- und Praseodymsulfat, etwa je 1 g in je einem Platinröhrcben neben einander auf 1060°<sup>1)</sup> erhitzt, bei welcher Temperatur Neodysulfat 2 Atm. Druck zeigt, Praseodymsulfat nur 1250 mm. Dies letztere war nach dem Versuch unter nahezu 2 Atm. bis auf eine Spur noch unverändert in Eiswasser löslich, erstes zu basischem Sulfat zersetzt und daher unlöslich. Die Rückbildung beim Abkühlen, die wegen des geringen Reaktionsraumes nur bei Anwendung kleinerer Substanzmengen in Betracht kommt, wurde durch Abschrecken, d. h. schnelles Herausnehmen in der Hitze vermieden.

Angew.: 1.1115 g Pr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0.7325 g Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Ber. Gewichtsabnahme Pr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0.0; Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0.2037.

Gef.      »      »      0.0020;      »      0.2018.

Der Versuch steht allerdings noch aus, die Trennung eines wirklichen Gemisches beider durchzuführen, wie sie aus Lösungen entstehen, d. h. auf eine gegenseitige Druckbeeinflussung zu prüfen.

Ferner wird eine Trennung sich dadurch bewirken lassen, daß ein zweites Platinröhrcben neben demjenigen mit dem Gemenge beschickt wird mit einem Überschuß basischen Sulfats der reinen positiveren Edelerde. Nur das Sulfat der negativen Erde des Gemenges wird sich alsdann zersetzen, sein Schwefelsäureanhydrid mit dem basischen Sulfat der positiveren Erde neutrales

<sup>1)</sup> Außen am Reaktionsrohr gemessen.

Sulfat bilden, das Sulfat der positiveren Erde im Gemisch aber wird unverändert bleiben.

Beim Scandium wird die Trennung am wenigsten Schwierigkeiten machen, da zwischen ihm und dem benachbarten Samarium etwa 40° Temperaturabstand sind.

Darmstadt und Ludwigshafen.

### 215. M. Kerschbaum:

#### Über den aliphatischen Sesquiterpen-Alkohol Farnesol.

[Aus dem Chem. Laborat. der Firma Haarmann & Reimer zu Holzminden.]

(Eingegangen am 13. Mai 1913.)

Das Farnesol wurde bekannt durch ein Patent<sup>1)</sup> der Firma Haarmann & Reimer-Holzminden vom Jahre 1902, in welchem festgestellt wurde, daß es hauptsächlich im Moschuskörneröl und in geringerer Menge auch im Lindenblütenöl und in den Blütenölen verschiedener Akazienarten (*Acacia Farnesiana*, *Robinia pseudacacia*) vorkommt. Bald darauf fanden v. Soden und Treff<sup>2)</sup> im Rosenöl einen Sesquiterpenalkohol, welchen die beiden Autoren mit großer Wahrscheinlichkeit für identisch mit Farnesol halten.

Inzwischen hat es sich im Verlaufe unserer weiteren Untersuchungen von natürlichen Blütenriechstoffen herausgestellt, daß das Farnesol in der Natur ungemein verbreitet ist, ja, man kann behaupten, daß es nicht viele zusammengesetzte Blütenöle gibt, in welchen Farnesol nicht enthalten ist; besonders in Blütenölen, in welchen die aliphatischen Terpenalkohole (Linalool, Geraniol usw.) vorkommen, wird es als Homologes dieser Terpenalkohole selten fehlen. Sein überaus häufiges Vorkommen in den Blütenölen berechtigt zu einem etwas näheren Eingehen auf seine Funktionen als Geruchsträger.

Die geruchlichen Eigenschaften des Farnesols sind sehr eigenartig; reines Farnesol scheint fast geruchlos zu sein, läßt man jedoch einen Glasstab mit einer sehr verdünnten Lösung des Alkohols an der Luft liegen, so ist nach einiger Zeit ein intensiv süßer an Maiglöckchen erinnernder Geruch wahrzunehmen, der viele Tage anhält; der Gedanke lag nahe, diese auffallende Entwicklung des Geruchs auf eine oxydierende Einwirkung des Luftsauerstoffes zurückzuführen, doch unterstützten die in dieser Richtung angestellten Versuche diese Annahme nicht; es ist wohl anzunehmen, daß es sich auch in diesem Falle nur um die vielen Riechstoffen gemeinsame Eigenschaft handelt, erst in großer Verdünnung mit Luft ihre Geruchseigenschaften zu entwickeln bzw. angenehm auf die Geruchsnerven zu wirken.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 149 603; C. 1904, I, 975.

<sup>2)</sup> B. 37, 1094 [1904].