

**33. K. A. Hofmann und Kurt Höschele:**  
**Das Magnesiumchlorid als Mineralisator, mit einem Beitrag**  
**zur Spektrochemie der seltenen Erden.**

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Lab. der Technischen Hochschule Berlin.]  
 (Eingegangen am 2. Januar 1914.)

Bekanntlich ist das Magnesiumchlorid ein höchst lästiger Bestandteil des für unsere Kaliumindustrie hochwichtigen Carnallites. Zwar beginnt man mit der Verwertung der chlormagnesium-haltigen Mutterlaugen, indem man mit überhitztem Dampf Chlorwasserstoff abspaltet oder durch einen Röstprozeß Chlor gewinnt, wobei die hinterbleibenden Oxychloride für sich oder nach Zusatz von Magnesiumchlorid zu den Magnesia-Zementen verarbeitet werden; aber einstweilen steht der Verbrauch noch weit hinter der Produktion zurück.

Unsere Versuche mit diesem in unbegrenzter Menge zu Gebote stehenden Ausgangsmaterial führten zu einem hier mitteilenswerten Ergebnis, indem wir fanden, daß das geschmolzene wasserfreie Magnesiumchlorid für viele anorganische Oxyde ein ausgezeichnetes Lösungs- und Krystallisationsmittel ist.

Das Magnesiumchlorid schmilzt bei  $708^{\circ}$ , also über einem guten Bunsen-Brenner, zu einer leichtbeweglichen Flüssigkeit und löst viele Metalloxyde auf, um sie beim Erkalten krystallisiert wieder auszuscheiden, oder setzt sich mit Oxyden und insbesondere mit Sulfaten um und liefert die flüchtigen Chloride, z. B. von Beryllium, Zink, Eisen, Zinn. In andren Fällen bilden sich spinellartige Salze der Magnesia, indem die Wasserdämpfe aus der Flamme oder der Sauerstoff aus der Luft das Magnesiumchlorid zersetzen. Diesen Umstand hat man stets zu berücksichtigen, einerseits deshalb, weil auf diese Weise Magnesiumoxyd in großen glänzenden Oktaedern (Periklas) sich den Produkten beimengt, andererseits aber deshalb, weil durch die Salzsäure bzw. das Chlor die Tiegel angegriffen werden. Schmilzt man z. B. in offenen Platingeräten, so bilden sich allmählich sehr schöne, meist gestrickte Aggregate aus hexagonalen Platinkrystallen mit Winkeln von  $120^{\circ}$ , in Goldtiegeln entstehen reguläre Goldkrystalle, in Silbertiegeln scheidet sich beim Erkalten regulär krystallisiertes Chlorsilber in kammartigen Dendriten ab, in Kupfertiegeln erhält man rote reguläre Cupritkrystalle von der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Gute Porzellantiegel halten aber die Magnesiumchlorid-Schmelze viele Stunden lang aus, und auch in bedeckten Platintiegeln ist der Angriff nur gering.

Um das den Produkten stets beigemengte Magnesiumoxyd zu entfernen, kann man in den hier beschriebenen Fällen dieses in Essigsäure oder verdünnter Salzsäure lösen.

Aus der Gruppe der Spinelle ist besonders leicht und schön krystallisiert zu erhalten der in der Natur vorkommende Magnesioferrit,  $[\text{FeO}_2]_2\text{Mg}$ , mit seinen Übergängen zum Magneteisenerz,  $[\text{FeO}_2]_2\text{Fe}$ .

Erhitzt man Eisenfeile, entwässerten Eisenvitriol oder Eisenoxyd mit überschüssigem Magnesiumchlorid mehrere Stunden lang im locker bedeckten Platintiegel auf dem Teklu-Brenner, so bilden sich in der Schmelze massenhaft dunkelbraunrote Oktaeder, die von verdünnter Salzsäure nicht angegriffen werden.

Nach länger dauernder Schmelze entsprechen die Krystalle genau der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Mg}$ .

0.2063 g Sbst.: 0.165 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.1141 g  $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$ .

Ber.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  79.85,  $\text{MgO}$  20.15.

Gef. » 80.00, » 20.03.

Nach kürzerer Schmelze bei schwach reduzierender Flamme tritt etwas Eisen an Stelle von Magnesia als Eisenoxydul ein, und die äußerlich von den vorausgehenden nicht zu unterscheidenden Oktaeder enthalten mehr Eisen: z. B. gefunden 83.73%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 17.31%  $\text{MgO}$ , sowie 84.62%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 15.01%  $\text{MgO}$ .

Die sich hieraus ergebende Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_4(\text{MgFe})$  mit isomorpher Vertretung von Magnesium durch zweiwertiges Eisen leitet über zu dem Magneteisenerz,  $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Fe}$ , das sich auch in den anfänglichen Reaktionsprodukten vorfindet.

Erwähnt sei noch, daß die oktaedrischen Krystalle, auch die von der eisenoxydulfreien Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Mg}$  vom Magneten sehr stark angezogen werden, sich also nicht wesentlich vom Eisenoxyduloxyd unterscheiden.

Das Magnesium-orthoborat,  $\text{B}_2\text{O}_3, 3\text{MgO}$ , krystallisiert aus der Magnesiumchlorid-Schmelze von Borsäure-hydrat in farblosen, sehr schön glänzenden, doppeltbrechenden, pyramidalen Krystallen, die sich in Essigsäure nicht lösen.

Zur Analyse mußte mit Sodaschmelze aufgeschlossen werden, dann wurde nach dem Ansäuern das Magnesium als Ammoniumdoppelposphat gefällt. Die Borsäure wurde in dem wasserlöslichen Teil der Sodaschmelze titrimetrisch bestimmt.

0.1504 g Sbst.: 0.2664 g  $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ . — 0.3617 g Sbst.: 0.12705 g  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

$\text{B}_2\text{O}_3, 3\text{MgO}$ . Ber.  $\text{B}_2\text{O}_3$  36.65,  $\text{MgO}$  63.29.

Gef. » 35.20, » 64.10.

Magnesium-uranat,  $\text{U}_2\text{O}_9\text{Mg}_3$ , aus der Magnesiumchlorid-Schmelze von Uransäure erhalten, bildet schön bernsteingelbe, in der Durchsicht tiefgelbe, glänzende, keilförmig zugeschärfte doppeltbrechende Prismen, die sich in verdünnter Essigsäure merklich lösen

und deshalb nicht völlig frei von anhaftendem Magnesiumoxyd erhalten wurden.

Ber.  $U_2O_8$  81.02, MgO 17.42.

Gef. » 80.71, » 18.34.

Zu den schönsten Stoffen der anorganischen Chemie gehört das diamantähnliche Cerdioxyd<sup>1)</sup>. Man erhält dieses aus der Magnesiumchlorid-Schmelze des Sulfates in Form von diamantglänzenden, farblosen Würfeln und Oktaedern des regulären Systems vom spez. Gew. 7.3. Der Brechungsindex liegt über 1.9, und der Glanz erinnert an den des Diamanten. Auch die Härte ist sehr beträchtlich und die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien ganz enorm.

Zur Analyse mußte wiederholt mit 60-prozentiger Schwefelsäure abgeraucht werden, die ganz allgemein seltene Erden und ihre Mineralien besser angreift als Bisulfat. Wir erhielten aus 0.0652 g Sbst.: 0.0647 g  $CeO_2$  aus der Oxalatfällung, d. h. diese Substanz ist reines Cerdioxyd.

Das Cerdioxyd nimmt die üblichen Färbungsmittel nicht auf, löst aber leicht andre seltene Erden z. B. Erbiumoxyd mit lichter Tönung, desgleichen Neodym und wird ganz besonders stark von Praseodymoxyden gefärbt. Unterwirft man ein Gemisch von 5 Tln. Cersulfat und 1 Tl. Praseodymsulfat der Magnesiumchlorid-Schmelze, so erhält man wie Bleiglätte glänzende, rotgelbe bis tiefrote Würfel und Oktaeder. Ob man diese sehr schöne und intensive Färbung auf die Bildung salzartiger Verbindungen zurückführen soll, in denen das Cerdioxyd die Rolle einer Säure<sup>2)</sup> spielt, erscheint uns zweifelhaft, weil wir kein stöchiometrisch einfaches Verhältnis zwischen Cer und Praseodym fanden. Wahrscheinlich liegt eine isomorphe Mischung von  $PrO_2$  mit  $CeO_2$  vor. Zirkondioxyd wurde nach unserer Methode in weißen tetragonalen Krystallen vom spez. Gew. 5.74 erhalten. Die Analyse ergab, daß reines  $ZrO_2$ , nicht etwa eine Verbindung mit Magnesia vorlag. Besonderes Interesse bot für uns die Einwirkung von schmelzendem Magnesiumchlorid auf die Oxyde und Sulfate der gefärbten seltenen Erdmetalle, weil auf diesem Wege die sehr gut krystallisierten Oxychloride erhalten wurden. Diese zeigen im reflektierten Licht einer Bogenlampe ein schönes Absorptionsspektrum, dessen Untersuchung einen Einblick gewährt in die Natur der Färbung dieser noch vielfach rätselhaften Stoffe.

Das Erbium-oxychlorid,  $ErOCl$ , krystallisiert aus der Schmelze des Sulfats im Magnesiumchlorid in blaßrosa gefärbten, sehr stark glänzenden dünnen Platten von rechteckiger Begrenzung wahrschein-

<sup>1)</sup> Von Sterba früher durch Schmelzen des Oxydes mit Natriumchlorid und Borax erhalten, C. r. 133, 221, 294.

<sup>2)</sup> cf. Abegg, Handbuch unter Cer, S. 211.

lich tetragonal. Durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure lassen sich Magnesiumoxyd und Magnesiumchlorid entfernen. Auch verdünnte Salzsäure greift das Erbiumoxychlorid bei gewöhnlicher Temperatur kaum an.

0.1018 g Subst.: 0.0902 g  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , aus dem Oxalat nach Aufschluß mit Bismulfat. — 0.0726 g Subst.: 0.0464 g  $\text{AgCl}$  nach Sodaschmelze.

$\text{ErOCl}$ . Ber.  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , 87.53,  $\text{Cl}$  16.21.

Gef. > 88.43, > 15.81.

Dieses Erbium-oxychlorid zeigt im reflektierten Licht einer Bogenlampe ein prachtvolles, aus scharfen Linien bestehendes Absorptionsspektrum, das dem von Erbiumchlorid, Erbiumoxyd, Erbiumsulfid und Erbiumsulfat ähnlich ist. Über die Spektren der letzteren haben K. A. Hofmann<sup>1)</sup> und G. Bugge, sowie H. Kirmreuther schon ausführlich berichtet, und es sei wegen Einzelheiten darauf verwiesen.

Die Messung der Absorptionslinien im Reflexspektrum des kristallisierten Oxychlorids hat nun die merkwürdige Tatsache ergeben, daß diese Linien vollkommen oder nahezu übereinstimmen mit denen des amorphen Oxyds bezw. des amorphen wasserfreien Chlorids  $\text{ErCl}_3$ , und zwar so, daß alle Linien des Oxychlorids sich teils beim Oxyd, teils beim Chlorid, teils bei beiden gemeinsam vorfinden. Ob die Linien ganz genau zusammenfallen, können wir allerdings nicht feststellen, weil die Dispersion unseres Steinheil-2-Prismen-Apparats nur die dritte Stelle der  $\lambda$ -Werte noch bestimmen ließ.

Von den Linien des Oxychlorids  $\text{ErOCl}$  finden sich wieder im Chlorid  $\text{ErCl}_3$  und nicht im Oxyd:

$\lambda = 672, 644, 542.5, 541.5, 533, 495.5, 489.5, 475.5, 458, 453.5,$

finden sich wieder im Oxyd  $\text{Er}_2\text{O}_3$  und nicht im Chlorid:

$\lambda = 675, 642, 549.5, 539.5, 531.5, 497, 485.5, 484.5, 442.5,$

finden sich sowohl im Oxyd als auch im Chlorid:

$\lambda = 663, 657, 654, 651.5, 534.5, 527.5, 525.5, 522.5, 520, 490.5, 487.5.$

Als eigene Linie kommt dem Oxychlorid vielleicht zu die schwache Absorption  $\lambda = 469.5$ .

Jedenfalls ergibt sich aus dem Vergleich der drei Spektren, daß dem schön kristallisierten Oxychlorid gegenüber dem amorphen Chlorid und Oxyd kein eigenes neues Spektrum zukommt. Die lichtabsorbierenden Elektronen des Erbium-Atoms werden also von der Betätigung der Hauptvalenzen gegen Chlor, Sauerstoff und, wie aus unseren früheren Arbeiten zu ergänzen ist, auch gegen Schwefel nicht wesentlich beeinflusst. Erst wenn die Nebervalenzen betätigt werden,

<sup>1)</sup> B. 41, 308, 3783 [1908]; Ph. Ch. 312, LXXI.

wie z. B.<sup>1)</sup> im Acetylacetonat oder in den Hydraten, ändert sich der Charakter der Absorption wesentlich und es gehen die scharfen Linien in breite Bänder über. Ausführlich soll dies an dem folgenden Neodym-oxychlorid gezeigt werden.

Das Neodym-oxychlorid,  $\text{NdOCl}$ , krystallisiert aus der Schmelze des Sulfats oder Oxyds im Magnesiumchlorid in glänzenden, blaßvioletten, dünnen Platten: tetragonal nach der Basis entwickelt mit schwacher Doppelbrechung von negativem Charakter mit ausgezeichneter rechtwinkliger Spaltbarkeit. Da diese Krystalle von Wasser, verdünnter Essigsäure und sogar von 10-prozentiger Salzsäure bei stundenlangem Digerieren nicht angegriffen werden, lassen sie sich leicht von Magnesiumchlorid und Magnesiumoxyd trennen.

Im Gegensatz zum amorphen Neodymoxyd oder -chlorid sind die Krystalle nur schwierig durch Abrauchen mit wasserhaltiger Schwefelsäure aufzuschließen.

0.1409 g Sbst.: 0.1210 g  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  durch Oxalsäure gefällt und geglüht. —  
 0.1899 g Sbst.: 0.1625 g  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  durch Oxalsäure gefällt und geglüht. —  
 0.2541 g Sbst.: 0.1843 g  $\text{AgCl}$  nach Sodaschmelze.

$\text{NdOCl}$ . Ber.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  85.97, Cl 18.12.  
 Gef. » 85.80, 85.57. » 17.94.

Das sehr schöne, im reflektierten Licht einer Bogenlampe auftretende Spektrum wurde bis  $\lambda = 510$  gemessen, weil dieser Bereich genügte, um den Vergleich mit dem Oxyd und Chlorid vorzunehmen.

Es ergab sich, daß, abgesehen von einer schwachen Absorptionslinie  $\lambda = 542.5$ , alle übrigen Linien solchen des Oxyds und des Chloridspektrums sehr nahe liegen, z. T. sogar mit ihnen zusammenfallen.

Dem wasserfreien Chlorid entstammen:

$\lambda = 597.5, 533, 531.5, 529.5, 520, 517.5.$

Dem Oxyd entstammt  $\lambda = 539.$

Dem Chlorid, dem Oxyd und dem Oxychlorid sind gemeinsam:

$\lambda = 605.5, 591.5, 588, 582.5, 537, 535, 524.5.$

Es ergibt sich daraus, daß das Absorptionsspektrum von Neodym-oxychlorid ebenso wie das von Erbium-oxychlorid fast rein additiven Charakter hat. Der Übergang von dem amorphen Oxyd und vom amorphen Chlorid zu dem ausgezeichnet krystallisierten Oxychlorid beeinflußt demnach die lichtabsorbierenden Zentren (Elektronen) des Neodymatoms nicht wesentlich. Diese sind verschieden von den drei Zentren der chemischen Valenz dieses Atoms. Besonderes Interesse bietet hier der Vergleich zwischen den Absorptionsspektren von Neodymchlorid (wasserfrei) Neodymoxyd (im Wasserstoff geglüht), Neodymsulfid (wasserfrei) und den Lösungen von Neodym-acetylacetonat sowie von Neodymnitrat.

<sup>1)</sup> cf. hierüber B. 41, 3783 [1908]; Ph. Ch. 71, 312.

Neodymchlorid wasserfrei	Neodymoxyd <sup>1)</sup> im Wasserstoff geglüht	Neodymsulfid <sup>2)</sup> aus dem Sulfat im SH <sub>2</sub> -Strome bei dunkelroter Glut	Neodym-acetyl- acetonat in 5-prozentiger alkoholischer Lösung	Neodymnitrat <sup>3)</sup> in 5-prozentiger wäßriger Lösung
$\lambda =$	$\lambda =$ 618*	$\lambda =$		
	612.5*			
	610.5*			
	609.5			
605.5*	605*	605	605	
	603*	603		
	600.5*	602.5		
	600*	600.5		
597.5*	596	598.5*		
593*	593*	597.5		
591.5	590*	595.5*		
589	588*	593.5*		
588	584	591.5*		
586.5*		591*		
584.5*		588		
582.5*		584.5		588
578.5		583*		
577		581.5*		
576*		578.5*		stark Band
574.5				
572.5*				
572*			568	570
	541*	541		
	539.5	539.5		
	538*	538*		
537	536*	536.5	538	
535	535.5*	535.5*	schwach	
533*	534	534.5*	Band	
531.5		533		533
529.5		531.5*		
528.5		530.5	530	schwach
527.5		529.5*	Band	
526	525	529*	stark	Band
525.5*		527.5		525
524.5*				schwach
523				Band
521			522	stark
519				Band
518			514	518
517			schwach	513
514			Band	Band
510.5				
508			508	507

Die mit \* bezeichneten Linien entsprechen den stärksten Absorptionen.

<sup>1)</sup> Über den Einfluß der Reduktion mit Wasserstoff auf das Spektrum von Neodymoxyd siehe auch A. Waegner, Z. a. Ch. 42, 118.

<sup>2)</sup> Auffallend sind bei dem Sulfid noch die im Rot liegenden Absorptionen 689.5\* und 688.5\*.

<sup>3)</sup> Dazu im Rot 691—680.

Diese Messungen erstrecken sich nur auf den gelben und den grünen Teil des Spektrums und sind in der vierten Zahlenstelle unsicher, doch reicht die Genauigkeit für unseren Vergleich vollkommen aus.

Das wasserfreie Neodymsulfat zeigt gleichfalls ein aus scharfen Absorptionslinien bestehendes Reflexspektrum, das dem des Sulfids ähnelt, doch sind die Gruppen um ca.  $10 \lambda$  nach den kürzeren Wellen zu verschoben und fallen im wesentlichen in die Grenzen der Bänder, die das trockne und das gelöste Nitrat zeigen.

Die Lage der maximalen Lichtabsorptionen, wie sie sich nach der Intensität der Linien beurteilen läßt, zeigt die folgende Zusammenstellung:

	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{S}_3$	$\text{Nd}_2\text{Cl}_6$	$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$
gelb:	618—588	605—578	605—572	587—570
grün:	541—535	538—529	533—518	526—518

Es ergibt sich hieraus, daß mit zunehmendem Gewicht der an das Neodym gebundenen Komponenten:  $\text{O}_3 = 48$ ,  $\text{S}_3 = 96$ ,  $\text{Cl}_6 = 213$ ,  $(\text{SO}_4)_3 = 288$  die Mitte der Absorptionsgebiete nach den kürzeren Wellen zu wandert, doch sind die Unterschiede zwischen den Spektren dieser wasserfreien Neodym-Verbindungen so gering, daß man sie ohne genaue Messungen verwechseln würde. Diese wesentliche Übereinstimmung ist um so wichtiger, als sie bei den entsprechenden Erbium-Verbindungen wiederkehrt, die ihrerseits unter einander sehr nahe übereinstimmende Spektren zeigen. Dagegen sind bekanntlich die Farbstoffe der organischen Chemie gegen Änderungen in der Zusammensetzung sehr empfindlich. So wandert z. B. der Hauptabsorptionsstreifen im Fluorescein-Kalium von  $\lambda$  489 auf  $\lambda$  505, wenn zwei Bromatome eingeführt werden, wodurch die chromophore Gruppe nicht einmal direkt berührt wird, während der Übergang von  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  in  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  und in  $\text{Nd}_2\text{Cl}_6$  bezw.  $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$  doch einer sehr gründlichen Veränderung der Bindung entspricht. Daß die Spektren der wasserfreien Neodym-Verbindungen und ebenso die der wasserfreien Erbium-Verbindungen je unter sich so wesentlich übereinstimmen, läßt den Schluß zu, daß hier die lichtabsorbierenden Zentren (Elektronen) von den chemischen Valenz-Bindungen nicht unmittelbar betroffen werden. Sie sind offenbar verschieden von den die Valenz-Bindungen bewirkenden Zentren.

Eine wesentliche Änderung im Absorptionsspektrum der Erbium-, Neodym- und Praseodym-Verbindungen tritt aber ein, sobald Acetylaceton oder Wasser zu den Molekülen treten. Statt der scharfen Linien sieht man dann breite Bänder sowohl im durchfallenden, als auch im reflektierten Licht. Dabei ist es nach älteren und

auch nach unseren neuen eigenen Messungen fast gleichgültig, welches Salz man in hydratisierter Form betrachtet, wenn dieses nur normalen und nicht komplexen Charakter hat.

Leicht verständlich werden die vorausgehenden Beobachtungen, wenn man mit Stark <sup>1)</sup> annimmt, daß die Lichtabsorption im sichtbaren Teil des Spektrums nicht von den Elektronen herrührt, welche die Valenzen betätigen, sondern von Elektronen bewirkt wird, die zwar noch mit allen Kraftlinien an ihrem Metallatom (Er, Nd, Pr) haften, aber durch den elektrostatischen Einfluß der Valenz-Elektronen gezwungen sind, einen Teil ihrer Kraftlinien in nach außen gekrümmten Kurven aus der Oberfläche des Atoms hervortreten zu lassen. Dieser Teil der von den so »gelockerten Elektronen« ausgehenden Kraftlinien wird nach den Lehren der Elektrostatik in ein Medium von hoher Dielektrizitätskonstante, wie z. B. Wasser oder Acetylaceton, eindringen und dieses binden. Dadurch muß dann die Schwingungsfrequenz der gelockerten Elektronen geändert werden, und so kommen die im Vergleich zu den Spektren der wasserfreien Verbindungen stark veränderten Hydrat-Spektren zustande.

Das Praseodym-oxychlorid,  $\text{PrOCl}$ , wird gleichfalls durch Schmelzen des Sulfats mit Magnesiumchlorid kristallisiert erhalten, aber man muß länger als bei dem Neodymsalz erhitzen, weil das zunächst entstehende normale Chlorid durch die Flammengase langsamer hydrolysiert oder oxydiert wird.

Die in Essigsäure und auch in verdünnter Salzsäure nicht löslichen Krystalle bestehen aus stark glänzenden, ganz schwach grünlichen, fast farblosen, schwach doppelbrechenden, tetragonalen, dünnen Platten, die zwischen den Spalten schöne Irisfarben zeigen.

0.1049 g Sbst.: 0.0902 g  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  aus der Oxalat-Fällung durch Glühen und Reduzieren im Wasserstoff erhalten. — 0.1080 g Sbst.: 0.0928 g  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  desgl. — 0.1783 g Sbst.: 0.1318 g  $\text{AgCl}$  nach Sodaschmelze.

$\text{PrOCl}$ .	Ber. $\text{Pr}_2\text{O}_3$	85.69,	Cl	18.46.
	Gef.	> 85.90,	> 85.93,	> 18.29.

Die Lichtabsorptionen im Reflex dieses Oxychlorids sind schwächer als die von der analogen Erbium- oder Praseodym-Verbindung. Bei Praseodym-oxyd, -sulfid und -sulfat sind genauere Messungen wegen mangelnder Schärfe und Intensität kaum ausführbar, so daß hier der Vergleich auf das Oxychlorid und normale Chlorid im reflektierten Licht und auf das Acetylacetonat sowie das Nitrat im durchfallenden Licht beschränkt bleibt. Die Messungen erstreckten sich bis  $\lambda = 460$ .

<sup>1)</sup> Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik 5, 124 [1908].



Praseodymchlorid $\text{PrCl}_3$ wasserfrei	Praseodymoxchlorid, $\text{PrOCl}$ wasserfrei	Praseodym- acetylacetonat in 2.5-proz. alkoholischer Lösung	Praseodym- nitrat in 5 proz. wäßriger Lö- sung
$\lambda = 603^*$ 602.5*		603	
		600 stark	
599.5	598	600 schwach	598
Gruppe im Gelb	595.5	593 stark	593 stark
597.5*		593 Band	593 Band
595.5*			
593.5*			
		590 stark	587
587		590 schwach	
582.5*	582.5		
580			
578		574	
	499		
	494—492	nicht deutlich wahrnehmbar	
490.5*			
488*			
487.5*			483.5
484.5	482.5		483.5 stark
Gruppe im Blau	481.5		479.5
481.5	481.5		
477.5	477		
474.5*			
473.5*			
473*			472 abnehmend
471.5*			
469			460

Der Vergleich lehrt, daß das Praseodym-oxchlorid sich vom normalen Praseodymchlorid im wesentlichen nur durch die Zahl der ablesbaren Linien unterscheidet. Es nimmt eine Mittelstellung ein zwischen dem Oxyd  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , dessen Spektrum nur sehr geringe Absorptionen erkennen läßt, nämlich bei  $\lambda$  615, 608, 600.5 und dem linienreichen Chlorid.

Eine wesentliche, schon qualitativ auffallende Änderung erfahren die lichtabsorbierenden Elektronen erst durch die Betätigung der Nebenvalenzen des Praseodym-Atoms, wie dies die Spektren des Acetylacetonates und des gelösten Nitrates zeigen. Das Praseodym schließt sich demnach an das Erbium und an das Neodym an.

Samarium-oxychlorid,  $\text{SmOCl}$ , aus dem Sulfat durch Schmelzen mit Magnesiumchlorid gewonnen und mit Essigsäure ausgewaschen, ist fast farblos und zeigt nur in dicker Schicht einen schwach gelblichen Ton. Unter dem Mikroskop erscheinen die seideglänzenden Schüppchen optisch einachsig, wahrscheinlich tetragonal. Die Doppelbrechung ist schwach und von negativem Charakter. Entwicklung und Spaltbarkeit nach der Basis.

0.1193 g Sbst.: 0.1028 g  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . — 0.0818 g Sbst.: 0.0562 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{SmOCl}$ . Ber.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  86.33, Cl 17.36.  
Gef. » 86.17, » 17.02.

Da das Samarium zu den verhältnismäßig schwach gefärbten Erden gehört und die Absorptionsstellen überwiegend im brechbareren Teil des Spektrums liegen, erscheint das reflektierte Licht ziemlich arm an Linien. Charakteristisch dürften sein:

$$\lambda = 564.5, 478.5, 462, 453.5.$$

Weitere Versuche zur Darstellung krystallisierter Aluminate und Silicate mit Hilfe der Magnesiumchlorid-Schmelze sind im Gange.

### 34. Alex. Naumann:

#### Reaktionen in nichtwässrigen Lösungen<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 9. Januar 1914.)

#### VI. In Acetonitril.

[Nach Versuchen von Adam Schier<sup>2)</sup>].

Das von Kahlbaum-Berlin bezogene Acetonitril roch stark nach Acetamid. Es wurde deshalb 3—4 Wochen in gut verschlossenen Destillierkolben mit reichlichem Phosphorpentoxyd zusammengebracht zur Rückverwandlung von durch Wasser entstehendem Amid in Nitril. Die bei der Destillation konstant bei  $81.6^\circ$  übergehenden Teile wurden für die Untersuchungen verwandt. Das wasserfreie Acetonitril hat schwachen, rein ätherischen Geruch. Es wurde aufbewahrt in Glasflaschen, die verschlossen waren durch einen Kork mit eingesetztem Chlorcalcium-Phosphorpentoxyd-Rohr.

#### 1. Löslichkeit in Acetonitril.

##### a) Qualitative Bestimmungen.

Die Salze wurden entwässert durch Erhitzen oder im Vakuum-exsiccator. Die Lösung geschah in gut getrockneten Reagenröhren, der Nachweis durch Eindampfen kleiner Mengen auf dem Uhrglas oder durch Reaktionen des betreffenden Salzes.

<sup>1)</sup> Fortsetzung von B. 43, 321 [1910].

<sup>2)</sup> Verhalten einiger Salze zu und in Acetonitril. Dissertation, Gießen 1913. — Nur die Angaben über Quecksilbercyanid sind von Aug. Bertges.