

432. Fritz Ephraim und Rudolf Bloch: Über die Kontraktion bei Verbindungsbildung. (Beobachtet an Ammoniakaten von Verbindungen seltener Erden, I.)

(Eingegangen am 13. Oktober 1926.)

1. Die leitende Hypothese.

Die bei Verbindungsbildung erfolgende Volumverminderung¹⁾ wird jedenfalls hauptsächlich durch Vereinigung der Elektronenmäntel mehrerer Atome zu einem einheitlichen Gebilde, sowie durch Abbiegung besonders exzentrisch kreisender Außen-elektronen veranlaßt. Es ist jedoch vorauszusehen, daß bei irgendeiner Deformation der äußersten Elektronenschalen auch eine solche der inneren erfolgt. Es ist Aufgabe der folgenden Abhandlung, zu untersuchen, ob sich eine solche Kontraktion des Atominnern experimentell nachweisen läßt.

Änderung im Atominnern bedingt Änderung derjenigen Atom-Eigenschaften, die von den inneren Elektronenschalen abhängen. Für eine solche Eigenschaft halten wir bei den Verbindungen seltener Erden die Farbe. Während die chemische Ähnlichkeit dieser Elemente bekanntlich von der Gleichheit ihrer äußeren Elektronenmäntel herrührt, unterscheiden sie sich nach N. Bohr, außer durch die Kernladung, durch eine verschiedenartige Auffüllung eines inneren Elektronenniveaus. Wir nehmen nun an, daß die Farbe der „bunten“ Erden unter dem Einfluß von Elektronensprüngen steht, die dieses defekte Niveau berühren. Findet nun im Atominnern eine Kompression statt, so rücken die Elektronenschalen näher zusammen, die Sprünge werden kürzer, also auch die emittierten Wellenlängen; das Spektrum wird zum Violett verschoben. Ist diese Voraussetzung richtig, so bildet die Verschiebung der Banden bei Verbindungsbildung nach dem Violett hin einen Maßstab für die Kontraktion des Atominnern.

Es war demgemäß zu untersuchen, 1. ob überhaupt bei mit Volumverminderung verbundenen Reaktionen eine Verkürzung der Wellenlängen stattfindet; 2. ob in diesem Falle Beziehungen dieser Verkürzung zu der durch Dichte-Bestimmungen zu ermittelnden Gesamtkontraktion des Moleküls bestehen. Die Beobachtung erschien am aussichtsreichsten an einer stufenweise sich vollziehenden, in ihren Stufen aber gleichartigen Reaktion, wie z. B. der fortschreitenden Anlagerung mehrerer Ammoniak-Moleküle an ein Salz.

In der Ansicht, daß die Farbe der Salze seltener Erden wirklich von den Innen-elektronen hervorgerufen wird, wurden wir dadurch bestärkt, daß dieselbe durch die Anlagerung von Ammoniak-Molekülen nur eine höchst geringe Änderung erleidet. Daß die Ammoniak-Anlagerung überwiegend die Atom-Oberfläche beeinflusst, steht wohl außer Zweifel. Während sie nun bei anderen gefärbten Salzen (Ni, Cu^{II}, Co^{II}), deren Metalle ausgefüllte innere Elektronenschalen besitzen, eine sehr bedeutende Farbänderung bewirkt (die übrigens auch hier mit fortschreitender Anlagerung fortschreitende Verschiebung zum Violett darstellt), haben die Ammoniakate der Salze „bunter“ Erden eine für das menschliche Auge

¹⁾ vergl. F. Ephraim und Mitarbeiter, B. 50, 1100 [1917]; Helv. 2, 266 [1919], 7, 298, 474 [1921], 9, 914, 920 [1926].

nicht von der des ammoniak-freien Salzes verschiedenen Farbe. Dieselbe ist nur heller, entsprechend dem bedeutenden Auflockerungszustand, in dem sich die aus wasser-freiem Salz und Ammoniak dargestellten Verbindungen befinden; nehmen dieselben doch mehr als das 20-fache Volumen des ursprünglichen Salzes ein, und befinden sie sich doch in einer Verteilung feinsten Pulverform.

Wir haben nun die Reflexionsspektren solcher Ammoniakate, ihrer verschiedenen Abbauprodukte und schließlich des wasser-freien Salzes photographisch aufgenommen und miteinander verglichen und in der Tat die erwartete Verschiebung festgestellt. Die seltenen Erden sind ja hierfür ein besonders günstiges Material, weil ihre Absorptionsspektren, wohl auch auf Grund ihres Ursprunges, nicht ausgedehnte diffuse Banden zeigen, wie dies sonst bei farbigen Verbindungen der Fall ist, sondern schmale, fast linienartige Auslöschungen, und weil auch ihre Reflexionsspektren, die ähnlicher Natur sind, besonders leicht aufnehmbar sind. Die Absorptionsspektren ihrer wäßrigen Lösungen sind schon oft Gegenstand der Untersuchung gewesen und haben besonders dadurch das Interesse der Chemiker erregt, weil sie mit der Verdünnung einen auffälligen und unregelmäßigen Wechsel zeigen. Nach unserer Theorie erklärt sich diese bisher unergründete Erscheinung leicht: In Lösung haben wir nicht das Spektrum des wasser-freien Salzes, sondern dasjenige von Hydraten und besonders Solvaten²⁾, deren Zusammensetzung wir nicht kennen, deren Farbe aber ebenfalls durch die im Innern stattfindende Kontraktion beeinflusst ist. Spektraluntersuchungen an Lösungen sind daher für unser Problem aussichtslos; bei Reflexionsspektren fallen aber diese Schwierigkeiten weg.

2. Das verwendete Material.

Voraussetzung dieser Untersuchung war die Kenntnis der Ammoniakate der Erdsalze, ihrer Abbaustufen, ihrer Dichten (Molekularvolumina) und Bildungswärmen. Diese haben wir zunächst für Praseodym- und Neodymchlorid und, um ein größeres Vergleichsmaterial zu gewinnen, auch für das farblose Cer- und Lanthanchlorid ermittelt. Sie waren bisher für die Lanthan- und Praseodym-Verbindung noch nicht bekannt; für Cerchlorid liegen zwar Angaben von Barre³⁾ vor, die sich jedoch von uns in keiner Weise bestätigen ließen, und über Neodymchlorid haben Matignon und Trannoy⁴⁾ eine Mitteilung gemacht, die zwar in einzelnen Punkten zutreffend ist, in anderen aber ebensowenig mit unseren Beobachtungen in Übereinstimmung gebracht werden kann⁵⁾.

In Anbetracht des ziemlich hohen Atomvolumens der seltenen Erden (um 20) ist es nicht wunderbar, daß die Bildungsmöglichkeit⁶⁾ solcher Ammoniakate eine große, dagegen die Bildungsfestigkeit⁶⁾ der höchsten Anlagerungsstufen nur eine geringe ist. Die Erdchloride bilden durchweg bei Zimmer-Temperatur Oktamine, wie dies auch manche Erdalkalichloride tun, deren Metallvolumen ja gleichfalls groß ist. Über die Abbau-

²⁾ Jones und Guy, *Physikal. Ztschr.* **13**, 649 [1912].

³⁾ Barre, *C. r.* **156**, 1017 [1913].

⁴⁾ C. Matignon und R. Trannoy, *C. r.* **142**, 1042 [1906].

⁵⁾ vergl. im Versuchsteil. ⁶⁾ vergl. Ephraim, *Z. a. Ch.* **147**, 27 [1925].

stufen und deren Zerfalls-Temperaturen gibt die folgende Tabelle einige Auskunft, doch muß in dieser Beziehung auf die Angaben des experimentellen Teiles verwiesen werden.

	8 NH ₃	5 NH ₃	3 NH ₃	2 NH ₃	1 NH ₃
LaCl ₃	71°	86°	145°	181°	265°
CeCl ₃	70°	100°	—	198°	281°
PrCl ₃	71°	115°	—	218°	290°
NdCl ₃	70°	114°	—	219°	293°

Man sieht zunächst, daß alle 4 Oktammine höchst ähnliche Zerfalls-Temperaturen besitzen. Durch die Anlagerung der ersten 5 Ammoniak-Moleküle sind die Verbindungen MeCl₃, 5NH₃ einander so ähnlich geworden, daß nach weiterer Ammoniak-Anlagerung eine Variation des Metalles innerhalb der Gruppe der seltenen Erden keine Wirkung auf die Beständigkeit mehr hervorbringt. Möglicherweise handelt es sich bei diesen letzten 3 Ammoniak-Molekülen überhaupt um eine Art von Solvat-Ammoniak. Auch früher hat F. Ephraim wiederholt beobachtet, daß bei Stufen höchster Ammoniak-Anlagerung die Natur des Kerns nur noch eine geringe Rolle für die Stabilität spielt.

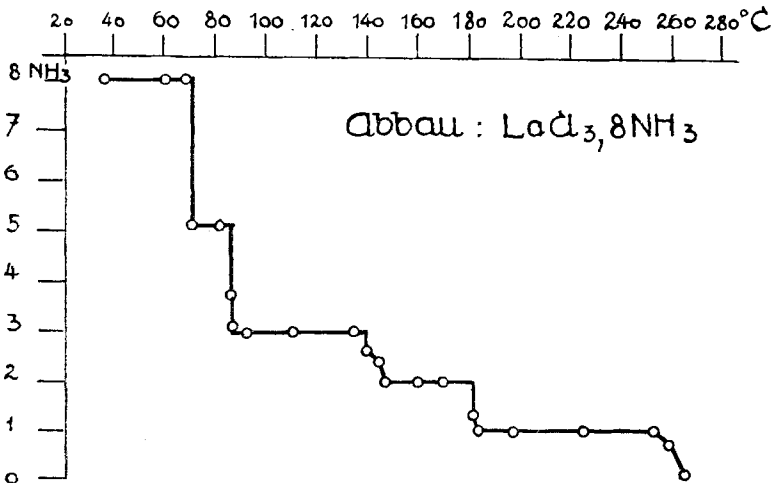


Fig. 1.

Weiter erkennt man, daß innerhalb der Gruppe Praseodym-Neodym auch bei den niederen Stufen fast völlige Gleichartigkeit der Abbau-Temperaturen gleich zusammengesetzter Glieder vorliegt; hier unterscheiden sich aber die entsprechenden Glieder des Lanthans und Cers noch merklich; sie sind weniger stabil, und die Stabilität nimmt mit wachsender Atom-Nummer zu. Es ist wahrscheinlich, daß diese Tatsache mit der Variation der Gitter-Konstanten der Erdchloride zusammenhängt. V. M. Goldschmidt, Ulrich und Barth⁷⁾ haben gezeigt, daß bei den Oxyden dieser

⁷⁾ Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, IV, 19. Oslo, 1925.

Erden die Gitter-Konstante in der Reihe La → Ce → Pr erheblich abnimmt, daß sie jedoch zwischen Praseodym und Neodym nur eine geringe Änderung erfährt. Um diese Frage zu entscheiden, sind natürlich weitere Untersuchungen nötig.

Die 4 Kurven auf den Seiten 2694—2696 geben die Zusammensetzung der festen Phase im System Erdchlorid-Ammoniak bei Drucken von 715 mm und wechselnder Temperatur in bekannter Weise wieder.

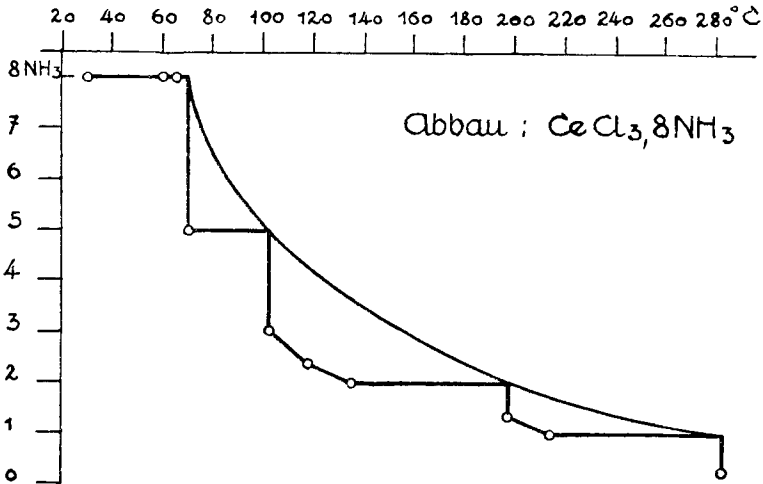


Fig. 2.

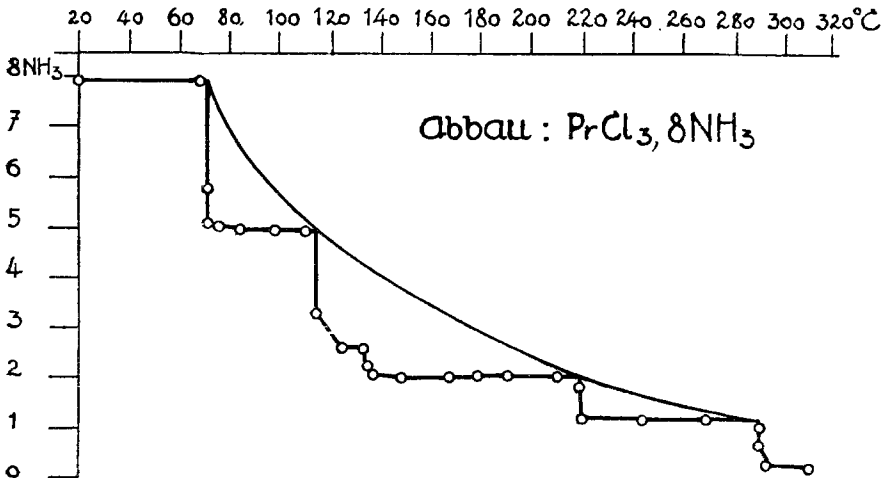


Fig. 3.

Man sieht überall scharfe Begrenzung des Existenzgebietes der Ammoniakate mit 8, 5 und 1 Mol. NH_3 , während das Ammoniakat mit 2 NH_3 zwar bei Lanthan, Praseodym und Neodym, nicht aber bei Cer einen scharfen Abbaupunkt besitzt. Dagegen zerfällt die Verbindung mit 3 Mol. NH_3 stets unter Bildung einer Reihe von festen

Lösungen zum Diammin. Diese Reihe tritt beim Lanthan kaum in Erscheinung, beim Praseodym umfaßt sie nur wenige Temperaturgrade, beim Neodym ist sie etwas ausgeprägter, und beim Cer führt sie noch über das Diammin hinweg und vielleicht bis zum Monammin. Genaueres hierüber vergl. im experimentellen Teil.

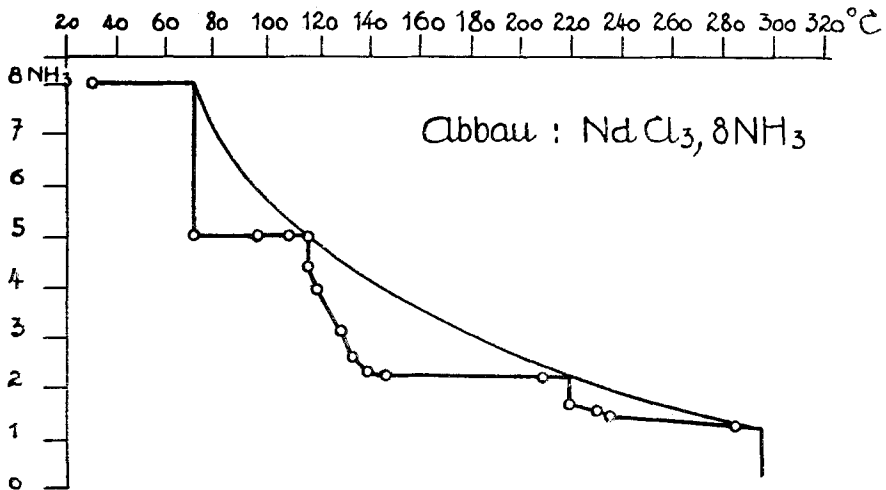


Fig. 4.

3. Die Spektren.

Die Fig. 5 zeigt das Reflexionsspektrum des wasser-freien Praseodymchlorids und seiner verschiedenen Ammoniakate^{7a)}. In Fig. 6 ist diese Photographie ausgewertet. Fig. 5a zeigt das Reflexionsspektrum von $\text{PrCl}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ neben dem gleichzeitig aufgenommenen Vergleichsspektrum der Lichtquelle. Die verschiedene Intensität der Erdbanden in den verschiedenen Spektren rührt teils von dem verschiedenen Verteilungszustand her, den die Substanzen besitzen, teils von der verschiedenen Belichtungsdauer; zur Beurteilung von Intensitäts-Verschiebungen wurde jedoch mit jedem Spektrum ein Vergleichsspektrum aufgenommen, wie es Fig. 5a an einem Beispiel darstellt.

In der Auswertungs-Figur 6 zeigt die oberste Reihe das Spektrum des vorher im Salzsäure-Strom auf 600° erhitzten, gesinterten Praseodymchlorids. Vergleicht man mit dieser die zweite Reihe, das Spektrum des Oktammins, so bemerkt man außer Intensitäts-Veränderungen auf Grund der Aufnahme, die vielleicht das Verschwinden der beiden schwachen Linien in Gruppe III zur Folge haben, eine Rechtsverschiebung sämtlicher Banden um jeweils nahe 2μ , also zu kürzeren Wellenlängen hin, mit Ausnahme der bei $\lambda 601$ gelegenen. Es liegen nämlich die Mitten der Hauptbanden von

	I	II	III	IV
PrCl_3 bei λ	594.5	489	475.2	450.5
$\text{PrCl}_3 \cdot 8\text{NH}_3$ bei λ	592	486.7	473.2	448

^{7a)} Interessenten können photographische Abzüge von uns erhalten, die die Einzelheiten deutlicher wiedergeben als Fig. 5.

Abbau des $\text{PrCl}_3, 8\text{NH}_3$.

D

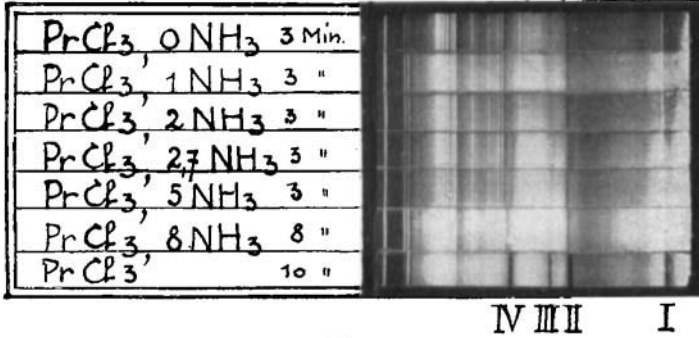


Fig. 5.

$\text{PrCl}_3, 8\text{NH}_3$ mit
Vergleichsspektrum

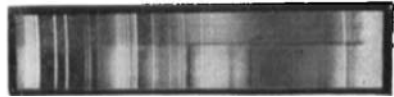


Fig. 5 a.

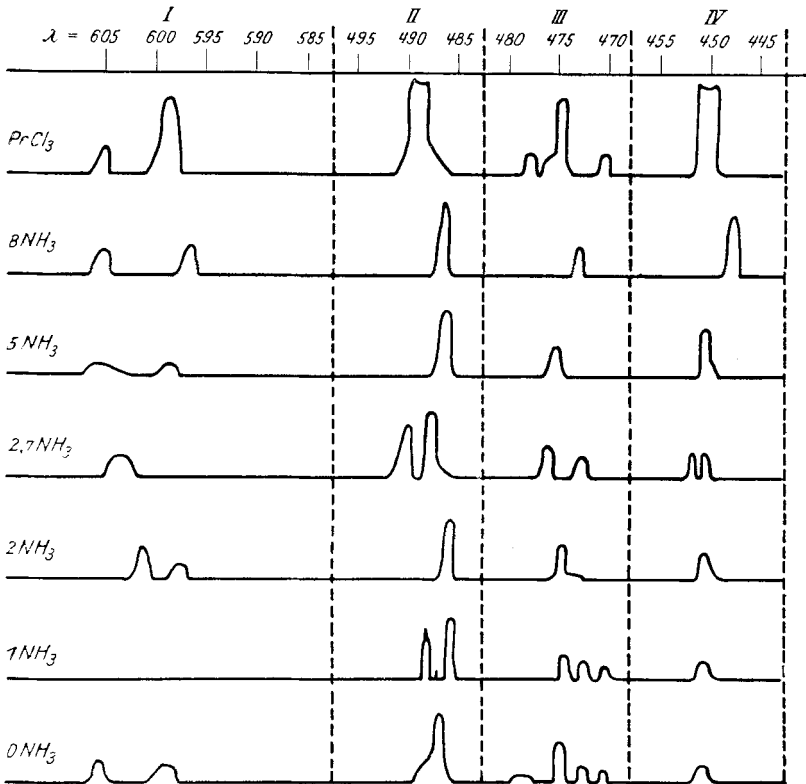


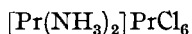
Fig. 6.

Diese recht gleichmäßige Verkürzung der Wellenlänge führen wir auf die Kontraktion des Erd-Atoms, wie oben erörtert, zurück.

Betrachtet man nun das Spektrum des Pentammins, so sieht man, daß die Banden I, III und IV wieder an den Ort zurückgewandert sind, den sie im wasser-freien Salz besaßen, während Bande II noch die Stelle einnimmt, die sie im Oktammin hatte. Es ist hier also eine ungleichmäßige Veränderung der Bandenlage eingetreten. Die Gleichmäßigkeit der Verschiebung im Oktammin führen wir auf die Gleichmäßigkeit des Druckes zurück, den die bei voller Sättigung mit Ammoniak von allen Seiten symmetrisch auf das Atomkraftfeld wirkenden angelagerten Moleküle auf dieses ausüben. Bleibt die Sättigung unvollständig, so werden einzelne Atomteile des Praseodyms einer geringeren Belastung durch die angelagerten Moleküle ausgesetzt sein als andere, wenn nicht sogar eine Asymmetrie der äußeren Hülle vorliegt, was bei Anwesenheit von fünf Neutralteilen sehr leicht der Fall sein kann. Aber selbst wenn der Bau symmetrisch sein sollte, so werden doch einzelne Teile der Atomoberfläche stärker beansprucht sein als andere, weil 5 Ammoniak-Moleküle diese Oberfläche nicht völlig bedecken. So wird sich die Deformation des Praseodym-Atoms nicht nur in einer Kompression, sondern auch in einer Verzerrung ausdrücken, und dies kann zur Folge haben, daß einige Elektronen nahezu in den Bahnen des unbelasteten, andere in denen des belasteten Praseodym-Atoms schwingen.

Das Spektrum des Diammins ist in den Gruppen II, III und IV von dem des Pentammins nicht merklich verschieden, aber in der Gruppe I tritt nun die Rechtsverschiebung auf, die beim Oktammin vorgelegen hatte und beim Pentammin wieder rückgängig geworden war; ja sie ist hier sogar bei der langwelligsten Linie, bei der sie vorher überhaupt nicht aufgetreten war, am intensivsten (4–5 Å). Die Gründe hierfür mögen ähnliche sein, wie beim Pentammin besprochen.

Sehr interessant ist das Spektrum des Monammins, weil hier eine Spaltung der Linien der Gruppen II und III stattgefunden hat. Es liegt nahe, diese Spaltung auf einen der elektrischen Effekte zurückzuführen, die solche Spaltungen bekanntlich bedingen; aber vielleicht ist die folgende Erklärung einfacher und bei der großen Intensität der Verschiebung auch plausibler: Es ist nicht anzunehmen, daß das Einzelmolekül die einfache Formel $\text{PrCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ besitzt. Dieselbe wird, schon der Symmetrie halber, mindestens zu verdoppeln sein. Wir haben also etwa mit



zu rechnen. Hierin haben wir aber zwei verschiedene gebundene Praseodym-Atome, von denen keines dem im wasser-freien Praseodymchlorid vorhandenen an Belastung gleich ist. Jedes von ihnen muß eine andere Kontraktion zeigen und somit auch ein anderes Spektrum, und jedes muß sich einzeln im Gesamtspektrum ausprägen. Für das Pentammin braucht, obgleich auch hier eine ungerade Zahl von Ammoniak-Molekülen vorliegt, eine solche Polymerisation gemäß Überlegungen von Morgan und Burstall⁸⁾ nicht angenommen zu werden.

In dieser Beziehung verdient auch die Aufnahme der festen Lösung von der Brutto-Zusammensetzung $\text{PrCl}_3 \cdot 2.7\text{NH}_3$ Interesse. Auch hier ist

⁸⁾ Morgan und Burstall, Soc. 127, 914, 2021 [1926].

die Teilung der Linien zu beobachten. Über die Natur fester Lösungen ist ja viel gearbeitet worden, und wahrscheinlich ist, daß nicht alle festen Lösungen in gleicher Weise aufzufassen sind. Für unseren Fall dürfte jedenfalls wahrscheinlich gemacht sein, daß die noch vorhandenen Ammoniak-Moleküle die Praseodym-Atome nicht gleichmäßig beeinflussen, sondern daß zweierlei Atomarten des Praseodyms in der Lösung vorliegen, von denen die eine sogar in mehreren Spektralgruppen eine der vorhergehenden entgegengesetzte Änderung aufweist.

Schließlich sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß das Spektrum des durch Abbau erhaltenen ammoniak-freien Salzes nicht völlig dem des durch Glühen im Salzsäure-Strom erhaltenen gleicht. Besonders in der Gruppe II ähnelt es viel mehr dem der Ammoniakate. Es ist möglich, daß das abgebaute Salz noch in dem Zustand verhartet, den es im Monammin besessen hatte. Die Entscheidung darüber kann nur durch Röntgen-Aufnahmen erbracht werden, über die wir später berichten zu können hoffen.

Setzt man die Verkürzung der Wellenlängen ausschließlich auf Rechnung der Kontraktion des Atominnern, nimmt man ferner an, daß diese Kontraktion das ganze Atom in gesetzlich gleichmäßiger Weise erfaßt, und kennt man schließlich die relativen Entfernungen der die springenden Elektronen enthaltenden Schalen und diejenigen der äußersten Schale vom Atom-Kern, so soll sich die Kontraktion des Gesamtatoms berechnen lassen. Wieweit diese Gesamtkontraktion mit der bei der Verbindungsbildung aus Salz und Ammoniak erfolgenden Hand in Hand geht, kann erst gesagt werden, wenn Dichte-Bestimmungen aller dieser Körper vorliegen.

4. Dichte der Praseodym-Verbindungen.

In Anbetracht des staub-artigen Charakters der Erdchlorid-Ammoniakate und der großen Luft-Empfindlichkeit wenigstens eines Teiles der Verbindungen war es kaum zu hoffen, mit Hilfe der üblichen Methoden der Dichte-Bestimmung sichere Resultate zu erzielen. Wir haben daher eine Methode ausgearbeitet, die es wenigstens gestattet, die Substanzen ohne wesentliche Berührung mit der Luft darzustellen und zu untersuchen. Unsere Methode bestand darin, die Verbindungen im Pyknometer selbst herzustellen, dann die Dichte des maximalen Anlagerungsproduktes unter Benutzung einer leicht und rückstandslos absiedenden Pyknometer-Flüssigkeit (Pentan) zu bestimmen, hierauf das Pentan zu verdunsten, nunmehr im Pyknometer zur nächsten Stufe abzubauen, wieder die Dichte-Bestimmung vorzunehmen, abermals abzubauen usw. Es wurden also sämtliche Dichten in einer Versuchsserie ermittelt. Indem wir uns genauere Mitteilungen hierüber für später vorbehalten, seien schon jetzt die an Praseodym-Verbindungen erhaltenen Resultate in folgender Tabelle mitgeteilt.

	PrCl_3	$\text{PrCl}_3, 1\text{NH}_3$	$\text{PrCl}_3, 2\text{NH}_3$	$\text{PrCl}_3, 5\text{NH}_3$	$\text{PrCl}_3, 8\text{NH}_3$
Dichte (25°) ..	4.12 ⁹⁾	3.28	2.81	2.18	1.67
Mol.-Vol.	59.9	80.5	100.0	152.4	229.0

⁹⁾ Bourion, A. ch. [8: 20, 547 [1910], fand 4.09° (25/4°); wir halten unsere Bestimmung für zuverlässiger.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung der Ammoniakate.

Es war notwendig, die Darstellung des wasser-freien Chlorides, die Anlagerung des Ammoniaks, dessen thermischen Abbau, eine ungefähre Volummessung des Pulvers, sowie auch die Aufnahme des Reflexionsspektrums im gleichen Gefäß vorzunehmen, da ein Umfüllen wegen der Luft-Empfindlichkeit der Substanzen nicht tunlich war. Hierzu wurde folgendermaßen verfahren: Ausgangsmaterial bildeten die kristallwasser-haltigen Chloride. Diese wurden zunächst im offenen Gefäß bei etwa 200° soweit als möglich entwässert und sodann in ein gewogenes Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glase übergeführt, dessen Form in Fig. 7 gezeigt wird, und dessen Boden glatt geschliffen war, um bei der Spektralaufnahme Störungen durch Schlieren-Bildung zu vermeiden. Die Länge des weiten Teiles betrug 10 cm, seine



Fig. 7.



Fig. 7 a.

Breite 3.5 cm. Die Ansatzröhren waren 15 cm lang, die lichte Weite des geraden Ansatzrohres betrug 7 mm, die des gebogenen 4 mm. Die Biegung wurde angebracht, um dem bei der Erhitzung sich entwickelnden Wasser den Ablauf zu erleichtern. Das Röhrchen wurde in einen elektrischen Röhrenofen wagrecht eingeführt. Auf das weitere Ansatzrohr a wurde mit Hilfe eines Stückchen Gummischlauches ein Ventil b gesteckt, dessen Konstruktion aus Fig. 7a ersichtlich ist. Das Ventil besitzt bei d ein kleines Loch und ist im Schlauchstück c verschiebbar. Zieht man es aus a weiter heraus, so verschließt der Schlauch das Loch und sperrt die Außenluft ab. Dies Ventil ersetzt einen Hahn, ist aber leichter als ein solcher, was für die Wägungen des Apparates angenehm ist.

Von a aus wird nun trockner Chlorwasserstoff eingeleitet, der im Kipp-schen Apparat aus Salmiak-Stücken und konz. Schwefelsäure entwickelt wird. Als Blasen-zähler dient eine kleine Waschflasche. Zwischen dieser und dem Röhrchen befindet sich noch ein T-Stück, dessen offener Schenkel mit einem Hahn versehen ist. Das zweite Ansatzrohr ist mit einer Täu-ber-schen Sicherheits-Waschflasche mit konz. Schwefelsäure verbunden und dann mit einer ebensolchen, die Wasser enthält und das überschüssige Salz-säure-Gas absorbiert.

Nunmehr wurde während 4 Stdn. Salzsäure-Gas durch die Apparatur geleitet, zuerst bei einer Temperatur von 400°, dann, wenn die Wasser-Entwicklung nachläßt, bei 550°. Darauf wird durch Wegschieben des Ofens das Röhrchen freigelegt, abgekühlt und nunmehr nach Abstellen des Chlor-wasserstoff-Stroms trockne Luft hindurchgeleitet, deren Eintritt durch den

Hahnschenkel des T-Stückes erfolgte. Schließlich wird das Ventil zugezogen, das andere Ende des Röhrchens durch ein Bunsen-Ventil geschlossen und nun gewogen. Man kennt so die Menge des erhaltenen wasser-freien Erdmetallchlorides. Durch Analyse an besonders dargestellter Probe überzeugten wir uns, daß das so erhaltene Chlorid kein basisches Salz und auch kein Wasser mehr enthält.

Nunmehr wurde von dem Lochventil aus bei 0° Ammoniak-Gas in das Kölbchen geleitet, wobei alle Präparate genau 8 Mol. Ammoniak aufnahmen:

3.677 g CeCl ₃	addierten	2.02 g NH ₃ ;	ber. für 8 Mol.	2.03 g.
4.48 g CeCl ₃	„	2.43 g NH ₃ ;	„ „	8 Mol. 2.46 g.
3.456 g LaCl ₃	„	1.90 g NH ₃ ;	„ „	8 Mol. 1.91 g.
2.975 g LaCl ₃	„	1.65 g NH ₃ ;	„ „	8 Mol. 1.65 g.
4.355 g PrCl ₃	„	2.375 g NH ₃ ;	„ „	8 Mol. 2.399 g.
2.359 g PrCl ₃	„	1.30 g NH ₃ ;	„ „	8 Mol. 1.30 g.
4.160 g NdCl ₃	„	2.27 g NH ₃ ;	„ „	8 Mol. 2.25 g.

Der Beginn der Addition erfolgte stets nach einer Induktionsperiode von einigen Stunden, wie dies F. Ephraim für wasser-freie Salze oft beobachtet hatte. Auch zeigte sich hier, wenigstens beim Praseodymchlorid, daß die Anlagerung bei Temperaturen noch nicht vollständig verläuft, bei denen das einmal gebildete Ammoniakat noch sehr gut beständig ist. Bei 25° konnte die Ammoniak-Aufnahme, die bei etwas tieferer Temperatur in etwa 10 Stdn. stets beendet ist, auch innerhalb von Tagen nicht zu Ende geführt werden, obgleich das Ammoniakat erst bei 71° zerfällt; sie erfolgte aber bei einiger Temperatur-Erniedrigung rasch. Eine Anlagerung von mehr als 8 Mol. Ammoniak wurde bei 0° nirgends beobachtet. Die scheinbare Volumzunahme bei der Ammoniak-Addition ist enorm, die Ammoniakate bilden feinstes Pulver, die im Gefäß fast wie eine Flüssigkeit fließen und sich gleichsam gießen lassen. Die Umwandlung in Staub beginnt am Boden des Gefäßes, die kompakteren Partikeln werden dabei gehoben, und zuletzt finden sich nur an der Oberfläche kleine Mengen kugelliger Aggregate, die aber auch Ammoniakat darstellen. Diese Pulver haften ein wenig am Glase; sie sind nicht sichtbar hygroskopisch, während die wasser-freien Verbindungen sofort zerfließen.

Der thermische Abbau der Ammoniakate.

Der Abbau wurde nach der früher beschriebenen Methode¹⁰⁾ vorgenommen, die sich auch hier sehr gut bewährte. Er wurde mit einer oberflächlichen Volummessung verbunden, die darin bestand, daß jeweilen nach Erreichung einer bestimmten Abbaustufe das Röhrchen in ein mit Teilstrichen versehenes, weiteres Glasrohr eingesenkt und dann kontrolliert wurde, bis zu welcher Strichhöhe das Pulver noch ragte. Diese Volummessung hat einen anderen Zweck, als die Bestimmung des spezifischen Gewichtes; sie führt zu um so höheren Werten, je größer die Teilchenzahl, je feiner das Pulver ist, und hat mit der eigentlichen Dichte der Substanz nichts zu tun. Sie prüft gewissermaßen die Auflockerung der Substanz. Es seien hier nur die erhaltenen Werte angeführt, die Diskussion derselben aber für später vorbehalten.

¹⁰⁾ Z. a. Ch. **147**, 33 [1925].

In den folgenden Tabellen sind die angegebenen Temperaturen diejenigen, bei denen nach Überhitzung um einige Grade und allmählichem Abkühlen die Ammoniak-Entwicklung völlig aufhörte und das Quecksilber im Indicator-Röhrchen zurückzusteigen begann. Die Volumina stellen den gesamten, vom Pulver eingenommenen Raum dar.

Lanthanchlorid-Ammoniakate.

Versuch mit 2,98 g LaCl_3 :

Temp.	35°	68°	68°	70,5°	80°	86°	92°	111°	135°	140°
g NH_3	1.65	1.64	1.64	1.06	1.06	0.64	0.60	0.60	0.60	0.59
Mol. NH_3	8.0	7.9	7.9	5.1	5.1	3.1	2.9	2.9	2.9	2.6
ccm	22	22	22	20	20	16	15	15	15	?
Temp.	145°	147°	170°	181°	183°	198°	253°	259°	265°	
g NH_3	0.53	0.53	0.41	0.41	0.25	0.20	0.20	0.15	0.02	
Mol. NH_3	2.6	2.0	2.0	1.3	1.0	1.0	1.0	0.7	0.1	
ccm	14	12	12	11	11	11	11	10	8	

In der Fig. 1 (S. 2694) ist auf der Ordinate der Ammoniak-Gehalt in Molekülen abgetragen, den das Lanthanchlorid bei den auf der Abszisse verzeichneten Temperaturen zurückhält. Man sieht, daß der Abbau jeweils scharf bei einer bestimmten Temperatur verläuft; nur zwischen den Verbindungen mit 3 und mit 2 Mol. Ammoniak findet sich eine Reihe fester Lösungen, die sich aber nur über wenige Grade hin erstreckt, und ebenso ist der Verlust des letzten Ammoniak-Moleküls erst innerhalb eines kurzen Temperatur-Intervalls vollständig geworden. Die Anlagerungsstufen mit 8, 5, 3, 2 und 1 Mol. Ammoniak sind sehr scharf ausgeprägt.

Die Volumverminderung ist aus Fig. 8a auf S. 2703 ersichtlich. Sie verläuft beim Abbau der 3 ersten Moleküle etwas schwächer als beim Abbau der folgenden. Sie wird bei fortschreitendem Abbau immer stärker; zuletzt ist sie fast proportional dem Ammoniak-Verlust, immerhin wohl zuletzt am stärksten. Das verbleibende, feinpulverige, wasser- und ammoniakfreie Lanthanchlorid nimmt noch ein Volumen von 8 ccm ein, während das geschmolzene Salz seiner Dichte nach ein Volumen von 0.76 ccm einnehmen sollte. Das Volumen ist also durch die Verteilung auf das 10.5-fache vergrößert worden. Hieraus zu ziehende Folgerungen sollen später in größerem Zusammenhange besprochen werden.

In diesem wie in allen hier beschriebenen Fällen liegen die sämtlichen Abbaupunkte wie es scheint auf einer kontinuierlichen Kurve, wie in den Fig. 2, 3 und 4 dargestellt ist.

Cerchlorid-Ammoniakate.

3.64 g wasser-freies CeCl_3 enthielten bei:

Temp.	30°	50°	64°	70°	102°	113°	118°	135°	198°	244°	281°
g NH_3	2.01	2.01	2.01	1.37	0.73	0.73	0.60	0.50	0.36	0.26	0.07
Mol. NH_3	8.0	8.0	8.0	5.0	3.0	3.0	2.4	2.0	1.4	1.0	0.3
ccm	10	10	10	?	8	8	?	?	?	5	3

Hier sind die Ammoniakate mit 8, 5, 3 und 1 Mol. Ammoniak deutlich erkennbar, dagegen ist dasjenige mit 2 Mol. Ammoniak nicht stark hervorgehoben und wohl nach beiden Seiten hin durch Reihen fester Lösungen mit seinen Nachbarn verbunden; immerhin ist seine Existenz wohl wahrscheinlich.

Die Volumkurve (Fig. 8b) weist auch hier den abwärts gebogenen, zuletzt fast geradlinigen Verlauf auf. Die Lockerung bei der Ammoniak-Anlagerung ist hier aber viel geringer als beim Lanthanchlorid und das durch Abbau erhaltene pulverförmige Cerchlorid nur 4.9-mal so groß, als sich aus seiner Dichte berechnen läßt.

Ammoniakate des Cerchlorids wurden bereits von Barre¹¹⁾ beschrieben. Seinen Angaben nach existieren bei Zimmer-Temperatur die 3 Verbindungen mit 8, 4 und 2 Mol. Ammoniak, die ungefähr bei 18°, 69° und 99° zerfallen sollen. Diese Angaben weichen von den Resultaten unserer Versuche vollständig ab; immerhin ist bemerkenswert, daß die angebliche Zersetzung-Temperatur seines Tetrammins derjenigen unseres Oktammins naheliegt und diejenige seines Diammins der unseres Pentammins.

Praseodymchlorid-Ammoniakate.

3.55 g wasser-freies PrCl₃ enthielten bei:

Temp.	20°	67°	71°	74°	84°	110°	114°	124°	132°	134°
g NH ₃	2.37	2.36	1.53	1.48	1.48	0.99	0.78	0.78	0.67	0.65
Mol. NH ₃ . . .	7.92	7.9	5.1	5.1	5.0	5.0	3.3	2.6	2.6	2.2
ccm	26	26	21.5	21.2	21.0	21.0	18.0	16.0	15.0	14.5
Temp.	136°	146°	149°	199°	215°	215°	220°	269°	291°	310°
g NH ₃	0.64	0.64	0.61	0.61	0.60	0.55	0.34	0.34	0.06	0.04
Mol. NH ₃ . . .	2.2	2.1	2.0	2.0	2.0	1.8	1.1	1.1	0.2	0.1
ccm	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	13.7	13.0	13.0	11.5	11.4

Die Ammoniakate mit 1, 2, 5 und 8 Mol. Ammoniak sind hier scharf erkennbar und zeigen gut definierte Zerfalls-Temperaturen. Dagegen ist das Ammoniakat mit 3 Mol. NH₃ nicht so deutlich ausgeprägt; fast scheint es, als ob an seiner Stelle eine Verbindung mit 3.33 Mol. NH₃ existiert, denn von dieser Zusammensetzung ab entspringt eine sich über etwa 20° hinziehende Reihe fester Lösungen.

Die Volumkurve (Fig. 8c) ist wie die oben besprochenen, jedoch schon von einem Gehalt von 6 Mol. NH₃ ab fast geradlinig. Ob die darauf zwischen dem 3- und 2-Ammoniakat auftretende kleine Unregelmäßigkeit mit dem Auftreten der festen Lösungen zusammenhängt, können erst weitere Versuche erweisen. Das durch Abbau erhaltene Praseodymchlorid-Pulver ist 11.8-mal so voluminös als das Ausgangsmaterial, die Auflockerung entspricht also derjenigen beim Lanthanchlorid und ist viel bedeutender als beim Cerchlorid.

Neodymchlorid-Ammoniakate.

4.16 g wasser-freies NdCl₃ enthielten bei:

Temp.	30°	49°	71°	90°	107°	115°	118°	128°	131°
g NH ₃	2.27	2.27	1.45	1.40	1.40	1.25	1.11	0.88	0.76
Mol. NH ₃ . . .	8.0	8.0	5.1	5.0	5.0	4.4	3.9	3.1	2.7
ccm	19	19	16.3	16.3	16.3	15.5	15.2	14.?	13.2
Temp.	138°	144°	209°	219°	229°	233°	283°	293° ¹²⁾	
g NH ₃	0.66	0.64	0.62	0.47	0.43	0.40	0.36	<0.3	
Mol. NH ₃ . . .	2.3	2.3	2.2	1.7	1.5	1.4	1.2	<1	
ccm	13.0	12.5	12.0	12.0	11.5	11.0	9.5	?	

¹¹⁾ C. r. 156, 1017 [1913].

¹²⁾ Versuch wegen Bruches nicht zu Ende geführt.

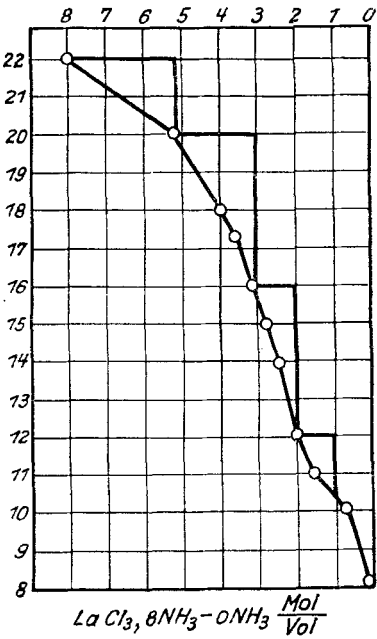


Fig. 8 a.

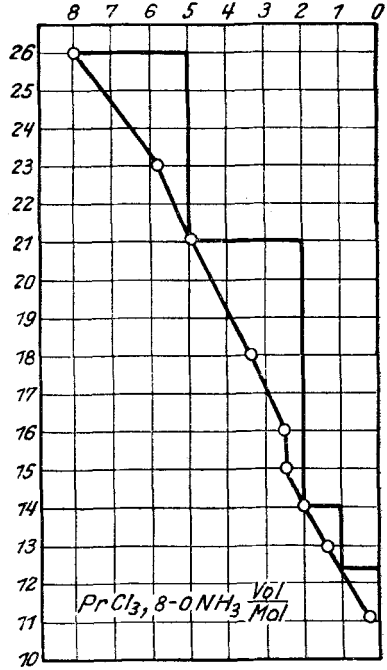


Fig. 8 c.

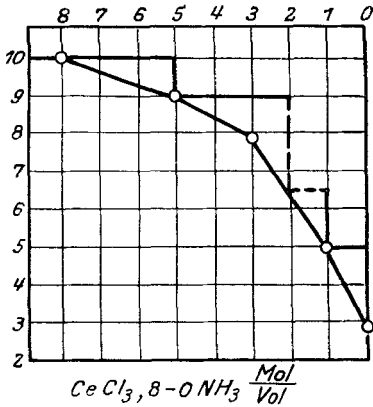


Fig. 8 b.

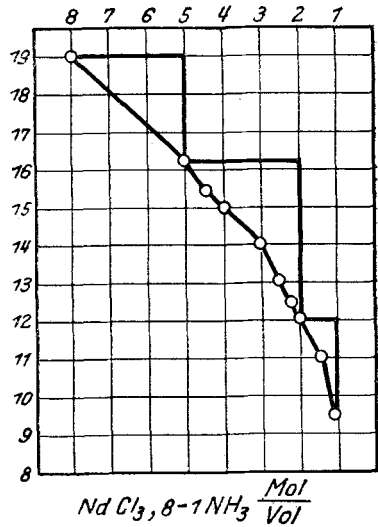


Fig. 8 d.

Auch hier sind die Stufen mit 1, 2, 5 und 8 Mol. NH₃ sichergestellt, die Abbaustufe mit 3 Mol. NH₃ ist aber gar nicht bemerkbar, vielmehr entweichen bei 115° nur etwa 0.6 Mol., und dann zieht sich eine Reihe fester Lösungen von der Abbau-Temperatur des 5-Ammoniakates über ein Tem-

peratur-Intervall von etwa 20° direkt bis zum 2-Ammoniakat hin. Bei Abbau des 2-Ammoniakates wird zunächst nur die Stufe mit 1.5 Mol. NH₃ erreicht, die dann über etwa 75° hin allmählich noch 1/2 Mol. Ammoniak verliert.

Die Volumkurve (Fig. 8d) zeigt den zuerst mäßigen, dann immer steiler werdenden Abfall in sehr regelmäßiger Weise.

Matignon und Trannoy¹³⁾ haben bereits Ammoniakate des Neodymchlorids erhalten und untersucht; die von ihnen erhaltenen Verbindungen mit 11 und 4 Mol. NH₃ ließen sich bei unserer Untersuchung nicht auffinden. Die Zersetzungspunkte des Monamins und Diammins fanden wir 67° bzw. 36° tiefer als die französischen Forscher, und nur beim Oktamin und Pentamin besteht eine nicht völlige Divergenz, indem wir deren Zersetzungspunkte um 9° bzw. 3° tiefer fanden als Matignon und Trannoy. Wir haben jedoch keine Ursache, an der Richtigkeit unserer Beobachtungen zu zweifeln.

Die Reflexionsspektren.

Zur Aufnahme der Reflexionsspektren wird der untere, flache Boden des Anlagerungsgefäßes zur Hälfte mit Barytpapier bedeckt, damit gleichzeitig ein Vergleichsspektrum erhalten werden kann. Das Anlagerungsgefäß wird dann in wagerechter Stellung in ein schwarz ausgekleidetes Rohr eingeführt; der Boden wird durch eine Bogenlampe beleuchtet und das an ihm reflektierte Licht mittels einer Sammellinse auf den Spalt eines Spektrographen geworfen. In diesem kommt der vertikale Durchmesser des Gefäßbodens zur Wirkung; es wird stets gleichzeitig das Spektrum des Ammoniakates und des Barytpapiers aufgenommen, so daß man für die Beurteilung des Spektrums von der Dauer und Intensität der Belichtung unabhängig ist und aus dem Vergleich der Intensitäten der beiden Spektren seine Schlüsse ziehen kann. Es ist vorteilhaft, für die Beurteilung gewisser Spektralbezirke eine längere, für die anderer eine kürzere Belichtungsdauer zu verwenden; in Fig. 5 der Tafel ist die Belichtungsdauer der einzelnen Spektralaufnahmen vermerkt; doch wurden für die Ausmessungen jeweils mehrere Aufnahmen mit verschiedener Dauer hergestellt, um auch die schwachen Linien deutlicher zu erkennen. Die Reproduktion aller dieser Aufnahmen ist wohl überflüssig. Für die Ausmessung wurde die Lage der Natriumlinie $\lambda = 589.6 \text{ \AA}$ und der Ca-Linie $\lambda = 443.51 \text{ \AA}$ als Ausgangspunkt gewählt, die Ausmessung selbst mit Hilfe eines Meß-mikroskopes vorgenommen, derart, daß stets die Absorptionsmaxima notiert wurden.

PrCl ₃	links	I.	rechts	links	II.	rechts
8 NH ₃ ..	601.5	600.5 592.0	591.0	488.2	486.7	486.3
5 NH ₃ ..	602.5	601.5 594.5	593.2	488.0	487.5	486.1
2.7 NH ₃	600.5	599.8	(596.5)	492.1	490.5 488.5	486.2
2 NH ₃ ..	597.5	597.0 593.1	592.0	487.2	487.0	486.1
1 NH ₃ ..	—	—	—	489.0	488.5 487.7 486.4	485.7
0 NH ₃ ¹⁴⁾	601.5	601.0 594.5	593.1	489.5	487.5	486.5
0 NH ₃ ¹⁵⁾	601.5	601.0 594.5	593.1	491.3	489.5—488.2	486.0

¹³⁾ C. r. **142**, 1042 [1906]. ¹⁴⁾ Durch Abbau bei 300° erhaltenes PrCl₃.

¹⁵⁾ Durch Erhitzen von PrCl₃ aq im Salzsäure-Strom bei 550° erhaltenes PrCl₃.

links	III.	rechts	links	IV.	rechts
473.5	473.2	473.0	448.7		447.5
476.7	475.2	474.8	451.0	450.5	449.5
477.3	476.7 473.0	472.5	452.5	452.0 450.7	450.2
?	475.0	?	—		
475.2	474.7 473.0 470.5	469.5	—	450.5	449.8
475.5	475.0 472.5 470.5	470.0	?	450.5	449.8
	475.2 470.7	470.0	452.0	451.2 450.0	449.5

Es werden hier vorläufig die genaueren Daten für das verhältnismäßig einfache Praseodym-Spektrum gegeben. Dies Spektrum zerfällt sichtlich in vier Bezirke, die in der Tabelle mit den römischen Zahlen I—IV bezeichnet sind und deren äußerste linke und rechte Linie besonders gemessen wurden.

Die Aufnahmen wurden auf panchromatischen Lumière-Platten gemacht. Zur Herstellung der Kopien diente uns das von der Photographischen Gesellschaft in Laupen (Schweiz) hergestellte und uns in freundlicher Weise zur Verfügung überlassene Typonpapier, das wegen seiner besonders feinen Körnung zur Wiedergabe der feinsten Plattendetails ganz besonders geeignet ist. Da wir mit einem Prismen-Spektrographen arbeiteten, so war leider die Dispersion am roten Ende nur gering, was doppelt bedauerlich ist, weil dort gerade die größten und für die Messung zugänglichsten Verschiebungen liegen. Ein Übersichtsbild über die Lage der Linien und deren Intensität, soweit wir sie vorläufig durch Schätzung ermittelt haben, gibt Fig. 6, eine vorläufige Diskussion wurde im allgemeinen Teil gegeben. Erwähnt sei noch, daß die Verhältnisse beim Neodymchlorid-Spektrum ähnlich liegen. Hierüber, sowie über die Dichten und den Zusammenhang zwischen Dichten und Spektrum soll später berichtet werden.

Der Deutschen Gasglühlicht A.-G., Berlin, die uns in freundlicher Weise das Arbeiten mit reinen Substanzen ermöglichte, sind wir zu großem Danke verpflichtet.

Bern, Anorgan. Laborat. d. Universität.

433. Otto Warburg: Über die Oxydationswirkung der Jodsäure und ihre Hemmung.

(Eingegangen am 16. Oktober 1926.)

Unter dem in der Überschrift genannten Titel veröffentlichen F. G. Fischer und C. Wagner im Oktober-Heft dieser „Berichte“¹⁾ eine Arbeit, die in Bezug auf Methodik, Ergebnisse und Schlüsse identisch ist mit einer von mir am 12. August dieses Jahres veröffentlichten²⁾ Arbeit. Die Autoren zitieren zwar in Anmerk. 4 und 7 zu ihrer Mitteilung meine Arbeit, unterlassen es aber, ihren Inhalt anzugeben.

¹⁾ B. 59, 2384 [1921].

²⁾ Bio. Z. 174, 497 [1926].