

$PrCl_3$ . — 601—603 (3); 595—597.2 (4); 488.5—491 (7); 479—481 (2); 474.2—476.2 (6); 469—471 (2); 448.8—451.8 (10).

$PrCl_3, 7 H_2O$ . — 594.5—596 (8); 589.5—590.3 (2); 584.4—585.2 (6); 482.2—483.4 (10); 472.2—473.2 (6); 444—448.4 (Max. b. 447.8) (8).

$PrCl_3$ -Lösung (Absorptionsspektrum). — 595—596.5; 588—591.5; 481.4—483.6; 467.7—470.2; 440.7—446.7.

$PrBr_3$ . — 603—605 (5); 598—600 (8); 492.2—493.8 (10); 491—492 (5); 472—473 (2); 477.8—479.8 (6); 453—454 (8). Außerdem sehr geringe Verdunkelungen von 470 bis 484 (1) und 450—457 (2), in denen sich die vorerwähnten Linien stark abheben.

$PrBr_3, 6 H_2O$ . — 598—599 (2); 592.5—594.5 (2); 589—591.5 (2); 484—485 (10); 471—472.6 (6); 468.6—470 (3); 444.2—448.2 (8).

$PrJ_3$ . — Vielleicht 2 schwache Linien zwischen 603 und 610; 599.5—600.5 (1); 495.6—496.2 (10); 481.8—482.4 (6); 475.6—476.4 (2); 472—474 (1); 456—457 (8); 455—456 (3).

$PrJ_3, 6 H_2O$ . — 595—597 (7); 485—486 (10); 482—483 (4); 473.2—474.2 (6); 447.8—450 (5); 443.5—445.8 (4).

$PrJ_3, 9 H_2O$ . — 602—603.5 (8); 595—596.5 (10); 592.5—594 (7). Alle diese Banden sehr scharf, jedoch auch in den Zwischenräumen derselben eine Absorption (4); 489—490 (1); 484—485 (10) recht scharf; 469.5—472 (7) nicht scharf; 443.6—446.8 (10) verwaschen.

$PrJ_3$ -Lösung (Absorptionsspektrum). — 594—597 (2); 586—591.5 (4); 481—483 (10); 467.5—470.3 (8); 440.7—447 (10).

$PrF_3$ . — 585—597 (5); 479.5—481 (8); 464—472 (6); 436—449 (10).

$PrF_3, 3 H_2O$ . — 584—603 (5); 480—481 (7); 478—480 (8); 464—471 (4); 437 bis 447 (10).

Über die Dichte-Bestimmungen wird in anderem Zusammenhange berichtet werden.

Anorgan. Laborat. d. Universität Bern.

## 8. Fritz Ephraim und Rudolf Bloch: Das Spektrum von Praseodymsalzen sauerstoff-haltiger Säuren.

(Eingegangen am 17. November 1927.)

Die großen Unterschiede in der Lage der Spektrallinien, die, wie in der voranstehenden Abhandlung beschrieben, bei den verschiedenen Halogen-salzen des Praseodyms zu finden sind, und besonders diejenigen, die sich bei der Entwässerung dieser Salze ergeben, treten bei sauerstoff-haltigen Salzen dieses Metalls nicht auf. Die Spektren sind zwar nicht völlig identisch geworden, aber sie haben sich einander sehr stark angeglichen.

	I.	II.	III.
Carbonat, gefällt .....	444.5	472	484 m $\mu$
Phosphat, gefällt .....	444.5	472.9	483.8 und 485.8 m $\mu$
„ geglüht .....	444.5	472.9	483.8 und 485.8 m $\mu$
Oxalat, 9 H <sub>2</sub> O .....	445.5	470	484.1 und 486.2 m $\mu$
„ entwässert .....	444.5	471.5	484 m $\mu$
Sulfat, entwässert .....	444	470	482 m $\mu$
Selenat, entwässert .....		470.8	483 m $\mu$

Die Ursache hierfür ist wohl darin zu erblicken, daß in allen Salzen sauerstoff-haltiger Säuren das Praseodymatom direkt mit Sauerstoff verbunden ist, also mit dem gleichen Element, und zwar überall mit viel Sauerstoff. So kommen z. B. im Carbonat auf jedes Praseodymatom 4.5 Atome Sauerstoff, im Phosphat deren 4, im Sulfat  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$  oder im Selenat sogar deren 6. Das andere Nichtmetall, also Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Selen usw., beeinflußt das Praseodymatom erst sekundär, über den Sauerstoff hinweg, gewissermaßen nur durch Induktion.

Durch die Sauerstoff-Wirkung erklärt sich auch die große Kompression, in der sich das Praseodymatom in den Salzen sauerstoff-haltiger Säuren befindet, wie aus der Lage der Spektrallinien ersichtlich ist. Das Spektrum des wasser-freien Praseodymsulfats ist nämlich gegen das des wasser-freien Chlorids um etwa 6  $\mu$ , gegen das des Jodids sogar um etwa 13  $\mu$  nach dem kurzwelligen Ende hin verschoben; die Lagendifferenz ist also sehr groß. Die zahlreichen Sauerstoffatome, die im Sulfat dem Praseodym direkt anliegen, zeigen eine so stark kontrahierende Wirkung: 1. wegen ihres Volumens, das merklich kleiner ist als dajenige der Halogene, 2. wegen des doppelt so hohen Betrages ihrer Ladung und 3. eben wegen der größeren Menge, mit der sie das Zentralatom umgeben. Die Lage der Linien — langwelliger als beim Fluorid, aber kurzwelliger als beim Chlorid — entspricht dem Sauerstoff-Einfluß, wie er nach den Fajans-Joosschen Betrachtungen zu erwarten ist.

Die Kontraktion in den Praseodymsalzen mehrbasischer sauerstoff-haltiger Säuren nähert sich daher derjenigen im stärkst kontrahierten Halogenid, dem Fluorid, dessen Spektrum noch um etwa 2  $\mu$  mehr nach dem kurzwelligen Ende hin liegt. Sehr interessant ist, daß das Spektrum des Hydroxydes dagegen ein wenig langwelliger ist, als das dieser Salze:

$\text{Pr}(\text{OH})_3$  ..... | 446 | 474.9 | 484.9 und 488.2  $\mu$

Im  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  sind es eben nur drei Sauerstoffatome, die das Praseodymatom bedrängen; immerhin ist das Spektrum noch etwas kurzwelliger, als das des Chlorids.

In allen diesen Fällen ist auch die Gegenwart oder Abwesenheit von Krystallwasser von nur geringem Einfluß auf die Spektrallage. Durch die Sauerstoffatome des Säurerestes ist das Praseodymatom bereits derart belastet, daß die vermehrte Belastung durch die übrigens meist leicht und ohne Zersetzung austreibbaren Wasser-Moleküle nicht mehr stark ins Gewicht fällt.

Von besonderem Interesse ist nun das Spektrum des Salzes einer einbasischen, sauerstoff-haltigen Säure, z. B. des Nitrats, weil hier infolge der vermehrten Anzahl von Säureresten die Belastung mit Sauerstoffatomen ein Maximum erreicht. Im Nitrat stehen nicht weniger als 9 Sauerstoffatome einem Praseodymatom gegenüber. In der Tat erwies sich hier die Kontraktion als höchst bedeutend, selbst größer als diejenige beim Fluorid.

Das bei Zimmer-Temperatur beständige Hydrat des Nitrates, das Hexahydrat, schließt sich in der Linienlage noch den Salzen der mehrbasischen sauerstoff-haltigen Säuren an:

	I.	II.	III.
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 6 H <sub>2</sub> O .....	444.5	470.5	484.1 mμ
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 2 H <sub>2</sub> O .....	441		480.2 und 482.9 mμ
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	440.5		480.0 und 482.9 mμ

aber dessen Entwässerungsprodukte erleiden, wie die Halogensalze, eine Verschiebung nach dem kurzwelligen Ende. Dieselbe ist geringer als bei den Halogeniden, weil auch im wasser-freien Salz schon eine sehr starke Kontraktion Platz gegriffen hatte, und sie ist bei Erreichung des Dihydrats schon im wesentlichen beendet, so daß das Spektrum des wasser-freien Salzes schon das des Dihydrats kaum noch verschoben ist.

Für die Richtigkeit der Deutung der erwähnten Erscheinungen als Folge der Sauerstoff-Wirkung scheint dann schließlich zu sprechen, daß die Doppelnitrate des Praseodyms eine ganz außerordentliche Kontraktion erkennen lassen, die höchste bisher beobachtete, die sogar noch die des Fluorids nicht unerheblich übersteigt:

PrF <sub>3</sub> .....	442.5	468.0	480.3 mμ
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ], 4 H <sub>2</sub> O .....	439	464	481 mμ

Hier sind nämlich nicht weniger als fünf negative Reste um das Praseodymatom herum versammelt, also 15 Sauerstoffatome, die allerdings einen Teil ihrer Wirkung noch den Ammonium-Ionen zuwenden. Die Kontraktion hat hier wohl das Maximum des Möglichen erreicht. Hier liegt vielleicht auch eine Erklärung dafür, daß Doppelhalogenide des Praseodyms nicht darstellbar zu sein scheinen; die dafür vorauszusehende Kontraktion wäre gar zu groß. Am ehesten könnte man sie noch bei den Jodiden erwarten, die an sich am weiträumigsten sind.

Löst man das Doppelnitrat in Wasser, so ist mit einem Zerfall des Komplexes zu rechnen; die Lösung zeigt daher ein Spektrum, das dem der anderen Solvate durchaus ähnelt:

(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ], 4 H <sub>2</sub> O, <sup>1</sup> / <sub>50</sub> -n. . .	444	469	482.5 mμ
--	-----	-----	----------

Ihr Spektrum ist gegen das des festen Salzes sogar zum langwelligen Ende verschoben, der Druck auf das Praseodymatom hat sich hier gelockert, trotzdem er ja, wie erwähnt, in den Solvaten sehr bedeutend ist.

Eine weitere Gruppe von Praseodymverbindungen, die interessantes Vergleichsmaterial bildet, findet sich in Alkali-Doppelsulfaten, in welchen sich das Praseodym im komplexen Anion befindet. Es fragt sich, welche Wirkung hier das Kation auf das Praseodymatom ausüben wird. Schon einfache Salze des Praseodyms sind vielfach komplex. Das ergibt sich z. B. für das Sulfat daraus, daß bei Fällungen aller Art, z. B. mit Natronlauge, Carbonat u. a., die Niederschläge stets viel stärker SO<sub>4</sub>-haltig werden, als daß sich dies durch „Mitreißen“ erklären ließe<sup>1)</sup>. Aus diesem Grunde kann man z. B. den Sulfaten und Doppelsulfaten die in der untenstehenden Tabelle wiedergegebenen Komplexformeln zuerteilen, und für andere Salze

<sup>1)</sup> vergl. Beobachtungen von L. Dede und W. Faber, B. 60, 1654 [1927], an Cer-Salzen.

sauerstoff-haltiger Säuren, z. B. für Oxalate, sind sicherlich ähnliche Formeln aufzustellen<sup>2)</sup>.

Auch in diesen Komplexen, wie  $[\text{Pr}(\text{SO}_4)_3]'''$ , ist das Praseodymatom direkt an Sauerstoffatome des  $\text{SO}_4$ -Restes gebunden. Diese Sauerstoffatome sind zahlreich; man kann daher wohl erwarten, daß die Affinität des Praseodyms weitgehend abgesättigt, die Kontraktion also bedeutend ist. Was außer diesen  $\text{SO}_4$ -Resten noch in den Verbindungen vorhanden ist, wird das Praseodym nur noch wenig beeinflussen, teils weil das Zentralatom eben schon vom  $\text{SO}_4$  stark in Anspruch genommen ist, teils, weil die anderen Substituenten ihm ferner stehen, als das  $\text{SO}_4$ . Damit sind die Daten der folgenden Tabelle gut im Einklang, in der die Intensitätsmaxima der drei charakteristischen Spektralbanden wiedergegeben sind<sup>3)</sup>.

Nr.		I.	II.	III.
1	$\text{H}_3[\text{Pr}(\text{SO}_4)_3]$ .....	445	470.5	483 m $\mu$
2	$\text{K}[\text{Pr}(\text{SO}_4)_2], 2 \text{H}_2\text{O}$ .....	446	471.5	484.2 m $\mu$
3	$\text{K}_3[\text{Pr}(\text{SO}_4)_3]$ .....	443.5	470	482 m $\mu$
4	$\text{Cs}[\text{Pr}(\text{SO}_4)_2], 4 \text{H}_2\text{O}$ .....	445.8	470.5	483.5 m $\mu$
5	$\text{Pr}[\text{Pr}(\text{SO}_4)_3], 8 \text{H}_2\text{O}$ .....	444.3	470.4	482.4 m $\mu$
6	$\text{Pr}[\text{Pr}(\text{SO}_4)_3]$ .....	444	470	482 m $\mu$
7	$\text{Pr}[\text{Pr}(\text{SeO}_4)_3], 8 \text{H}_2\text{O}$ .....	446.8	471.5	483.4 m $\mu$
8	$\text{Pr}[\text{Pr}(\text{SeO}_4)_3]$ .....		470.8	483 m $\mu$
9	$\text{K}[\text{Pr}(\text{SO}_4)_2]$ (Lösung) .....	443.8	468.8	482.3 m $\mu$

Außer dem Praseodym befinden sich hier im Anion in den Verbindungen 2 und 4 noch zwei  $\text{SO}_4$ -Reste, in den anderen deren drei. In 2 und 4 ist daher die Kompression geringer, die Spektrallinien sind merklich langwelliger als bei den Verbindungen 3—6. Daß der Unterschied nicht noch größer ist, mag damit zusammenhängen, daß wenigstens ein Teil des Wassers sich ebenfalls im Komplex befindet und kontrahierend wirkt. In Verbindung 5 kann dies keinesfalls mehr der Fall sein, da der Komplex hier ausgefüllt ist. Austreiben des Wassers (Verb. 6) hat hier auch fast keine Wirkung mehr auf das Spektrum. Interessant ist, daß auch ein Ersatz des Schwefels durch Selen (Verb. 7 und 8) von nur sehr geringer, immerhin aber nicht zu verkennender Wirkung ist. Die Affinität des Selens ist geringer als die des Schwefels, da sein Volumen größer ist; daher ist die Kontraktion kleiner, das Spektrum mehr zum langwelligen Ende verschoben. Aber die Differenz beträgt höchstens 1 m $\mu$ , denn der Einfluß des Selens macht sich erst über die Brücke der Sauerstoffatome hin bei dem Praseodym bemerkbar, gewissermaßen mit Hilfe von induzierter Polarität.

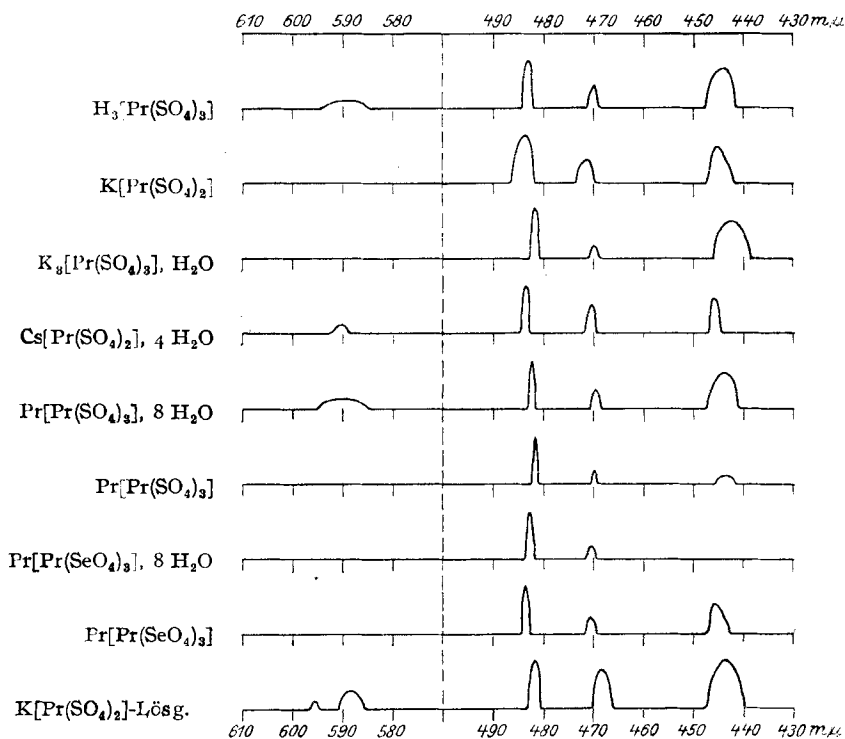
9 gibt das Spektrum einer verdünnten Lösung von 2. Wir sehen hier wie bei den Halogenverbindungen den kontrahierenden Einfluß der Solvation, das Spektrum ist das von allen am meisten zum kurzwelligen

<sup>2)</sup> vergl. hierzu R. Scholder, B. 60, 1510 [1927].

<sup>3)</sup> Dabei ist jeweils die zweite und dritte Zahl für den Vergleich die wertvollste; die erste entstammt einer etwas breiteren Bande, deren Intensitäts-Maximum nicht immer sehr scharf erkennbar ist.

Ende verschobene. Es ist mit dem der Praseodymjodid-Lösung nahezu identisch geworden (vergl. S. 67), unterscheidet sich aber ein wenig von dem der Chlorid-Lösung, was wohl damit zusammenhängt, daß das Volumen des Cl-Ions von dem des  $\text{SO}_4$ -Ions verschiedener ist, als das Volumen des J-Ions.

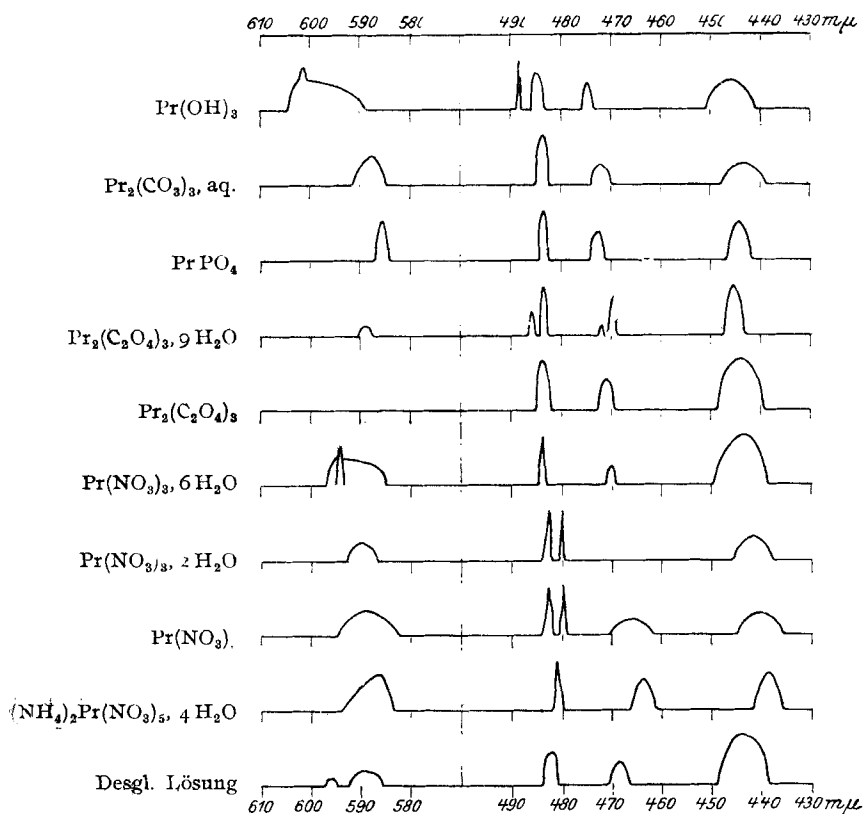
Volumen-Wirkung zeigt sich bei diesen Doppelsalzen auch darin, daß wir eine Caesiumverbindung,  $\text{Cs}_3[\text{Pr}(\text{SO}_4)_3]$ , nicht darzustellen vermochten, während die entsprechende Kaliumverbindung existiert. Das Ion  $[\text{Pr}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$  ist, mit Caesium verkettet, nicht haltbar. Es ist dies ein weiterer Fall für die von F. Ephraim oft erörterte Erscheinung, daß die Stabilität komplexer Anionen mit wachsendem Volumen des Kations fällt, wenigstens, wenn Atome gleicher Bauart verglichen werden.



Tafel 1.

Der Einfluß des Kations ist unvergleichlich geringer als der des Anions in den Halogenverbindungen. Auch dies erklärt sich dadurch, daß das Kation erst mit Hilfe von induzierter Polarität, über die Sulfatreste hinweg, auf das Praseodym wirken könnte. Genau ist der Gang nicht zu beobachten, da der Wasser-Gehalt der Verbindungen ein verschiedener ist. Beim Vergleich von 3 und 6 liegt der Unterschied innerhalb der Messungsfehler, beim Vergleich von 1 und 3 hat die stärkere Beanspruchung der  $\text{SO}_4$ -Reste durch den Wasserstoff an Stelle von Kalium eine Entlastung des Praseodyms als Dilatation zur Folge.

Manche Spektren zeigen besonders in der dritten der oben zitierten Linien-  
gruppen auffällige Verdoppelungen von Linien. Es scheint dies besonders  
da aufzutreten, wo durch Komplexbildung die Möglichkeit gegeben ist,  
daß die Praseodymatome verschiedene Rollen spielen können. Denken  
wir uns z. B. das wasser-freie Nitrat als  $\text{Pr}[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6]$ , so unterliegt das im  
Komplex befindliche Praseodymatom anderen Einflüssen, als das außerhalb  
desselben stehende. Beide werden verschieden komprimiert und müssen,  
jedes für sich, ein anderes Spektrum geben. Man sollte dann aber erwarten,  
daß alle Linien diese Verdoppelung zeigen, was nicht der Fall ist; möglicher-  
weise gibt sich die Erscheinung zuweilen nur in einer Verbreiterung der



Tafel 2.

Banden zu erkennen, so daß sie nur bei den schmalsten als Verdoppelung  
erscheint. Ein anderes Bedenken ist, daß in Fällen, wo gewiß komplexer  
Charakter vorliegt, wie beim wasser-freien Sulfat, Verdoppelung von uns  
nicht beobachtet wurde. Die Ursache dieser Erscheinung ist also noch nicht  
aufgeklärt.

Vielleicht ist es auch nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß auch  
die Lagerungsart der Atome im Krystall an sich bereits die Kontraktion  
beeinflusst. Die gleiche Substanz im Kochsalz- und im Caesiumchlorid-Gitter

hat verschiedene Atomspannung, also nach unserer Meinung verschiedenes Spektrum. Um dies berücksichtigen zu können, müßte erst die Krystallstruktur der Verbindungen erforscht sein.

### Beschreibung der Versuche.

Einige der von uns benutzten Doppelsulfate sind bisher nicht beschrieben worden. Wir teilen im Folgenden ihre Darstellung mit. Auf die Anführung von Analysen schon bekannter Substanzen verzichten wir, soweit sie nichts Bemerkenswertes bieten. Auch einige Doppelchromate haben wir hergestellt, in der Hoffnung, sie als Vergleichsmaterial gegenüber den Sulfaten benutzen zu können. Die intensive Farbe dieser Verbindungen macht sich aber in einem breitbandigen Absorptionsspektrum geltend, in dem die Linien des Praseodyms verschwinden. Überhaupt haben wir bisher keine Methode gefunden, um Praseodymverbindungen von intensiver Eigenfarbe für die Bestimmung des Reflexionsspektrums des Praseodymatoms zu verwenden.

Caesium-praseodym-sulfat,  $\text{CsPr}(\text{SO}_4)_2, 4 \text{H}_2\text{O}^4$ ). Aus berechneten Mengen der Komponenten im 30-fachen Gewicht Wasser. Die Krystallisation beginnt nach einigen Minuten, es entstehen Blättchen und Prismen von auffälliger Zwillingsschattierung, die oft drusig verwachsen sind. Die Ausscheidung dauert längere Zeit und liefert 75% der berechneten Menge (Analyse I).

Zwecks Erzielung eines caesium-reicheren Salzes wurde die Mutterlauge mit viel überschüssigem Caesiumsulfat versetzt. Das nach einigem Stehen auskrystallisierende Pulver besaß ein anderes Aussehen als das vorige und bildete dünne Prismen. Es hatte aber die gleiche Zusammensetzung; seine Menge betrug 10% (Analyse II). Beim Eindampfen wurden dann noch weitere 5% gewonnen, die zuerst blättrig aussahen, sich beim Stehen über Nacht aber in der Mutterlauge ebenfalls in dünne Prismen umwandelten. Ein caesium-reicheres Salz, wie es beim Kalium existiert, wird also so nicht erhalten.

I. 0.4283 g Sbst.: 0.0518 g  $\text{H}_2\text{O}$  (170°), 0.3712 g  $\text{BaSO}_4$ . — II. 0.2700 g Sbst.: 0.0357 g  $\text{H}_2\text{O}$  (400°), 0.2339 g  $\text{BaSO}_4$ , 0.1444 g  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ .

$\text{CsPr}(\text{SO}_4)_2, 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Ber.  $\text{Pr}_2\text{O}_5$  30.67,  $\text{SO}_3$  29.76,  $\text{H}_2\text{O}$  13.39,  $\text{Cs}_2\text{O}$  26.19.

Gef. „ 30.96, „ 29.73, 29.71, „ 13.10, 13.22, „ 26.11 (Diff.).

Man kann Barium nicht durch Schwefelsäure aus Praseodymlösung ausfällen, ohne daß es viel desselben mitnimmt. Das Bariumsulfat sieht dann grünlich aus und gibt auch an Salzsäure nichts ab. Es wurde daher das Praseodym mit Ammoniak abgeschieden und der Niederschlag in Sulfat übergeführt. Praseodymhydroxyd fällt bei Gegenwart von Sulfat stets  $\text{SO}_4$ -haltig aus, Bestimmung als Oxyd ist also nicht zugänglich.

Kalium-praseodym-sulfate<sup>3)</sup>, 1.  $\text{KPr}(\text{SO}_4)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ . Aus berechneten Mengen der Komponenten bei geringem Überschuß von Praseodym. Die Krystallisation beginnt nach kurzer Zeit, besonders beim Reiben. Die Krystalle sind körnig.

0.4687 g Sbst.: 0.0407 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.5316 g  $\text{BaSO}_4$ , 0.0984 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{KPr}(\text{SO}_4)_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{K}_2\text{O}$  11.52,  $\text{SO}_3$  39.22,  $\text{H}_2\text{O}$  8.83,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  40.43.

Gef. „ 11.35, „ 38.90, „ 8.69, „ 41.06 (Diff.).

2.  $\text{K}_3\text{Pr}(\text{SO}_4)_3, \text{H}_2\text{O}$ . Diese Verbindung wurde bereits von v. Schéele<sup>5)</sup> erhalten, jedoch als nur  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthaltend beschrieben. Seine Dar-

<sup>4)</sup> vergl. Baskerville und Holland, Journ. Amer. chem. Soc. 26, 71 [1904].

<sup>5)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. 18, 352 [1898].

stellungsweise können wir bestätigen; die sehr kleinen Krystallkörner sind Viellinge noch kleinerer Individuen.

0.4903 g Sbst.: 0.0152 g H<sub>2</sub>O (400°), 0.1430 g Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.2451 g Sbst.: 0.1126 g K<sub>2</sub>O.

K<sub>3</sub>Pr(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O. Ber. Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 29.24, K<sub>2</sub>O 25.00, H<sub>2</sub>O 3.19, SO<sub>3</sub> 42.56.

Gef. „ 29.38, „ 24.83, „ 3.10, „ 42.70 (Diff.).

Praseodymchromat, Pr<sub>2</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 6 H<sub>2</sub>O: Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird mit der Lösung der gleichen Gewichtsmenge CrO<sub>3</sub> in 20 ccm Wasser 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbade digeriert. Es wandelt sich dabei in gelbbraune, schwere Prismen um, die einen Stich ins Grünliche haben und unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte gelb erscheinen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. In entwässertem Zustande ist die Substanz rein braun; das Wasser entweicht unterhalb 200° völlig.

0.2528 g Sbst.: 0.1915 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.3648 g Sbst.: 0.1633 g Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.5266 g Sbst.: 0.0753 g H<sub>2</sub>O (200°).

Pr<sub>2</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 6 H<sub>2</sub>O. Ber. Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 44.69, CrO<sub>3</sub> 40.65, H<sub>2</sub>O 14.63.

Gef. „ 44.72, „ 40.35, „ 14.30.

Kalium-praseodym-chromate: 1. KPr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Man gießt zu einer Lösung von Praseodymchlorid im 10-fachen Gewicht Wasser eine solche von Kaliumchromat im 5-fachen Gewicht Wasser, derart, daß ein kleiner Überschuß von Praseodym vorhanden ist. Es fällt sofort ein dicker, amorpher Niederschlag aus, der die ganze Flüssigkeit zum Erstarren bringt. Nach etwa 1/2-stdg. Stehen setzt sich dieser Niederschlag ohne weiteres Zutun von selbst ziemlich plötzlich zusammen. Es entsteht ein sehr feinkrystallinisches Pulver, das in Wasser sehr wenig löslich ist, immerhin aber dasselbe gelb färbt. Die Farbe ist leuchtend gelb. In der Hitze wird es leuchtend rotbraun, nimmt aber beim Erkalten die ursprüngliche Färbung wieder an. Das Wasser entweicht bei 150° vollständig. Der Abbau scheint zeolithisch zu erfolgen.

0.5287 g Sbst.: 0.0235 g H<sub>2</sub>O. — 0.4540 g Sbst.: 0.1292 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1750 g Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

KPr(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Ber. K<sub>2</sub>O 10.93, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 38.37, CrO<sub>3</sub> 46.51, H<sub>2</sub>O 4.19.

Gef. „ 10.97, „ 38.55, „ 46.04 (Diff.), „ 4.44.

2. Ein anderes Doppelchromat, K<sub>3</sub>Pr(CrO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, wurde bereits von v. Schéele (loc. cit.) erhalten; seine Angaben wurden vollkommen bestätigt.

Praseodymoxalat: Das Oxalat wird in der Literatur als Dekahydrat geführt. Eine von uns hergestellte Probe verlor bei 105° jedoch nur 9 Mol. H<sub>2</sub>O.

0.2536 g Sbst.: 0.0584 g H<sub>2</sub>O. — Pr<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 9 H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 22.9. Gef. H<sub>2</sub>O 23.0.

Praseodymnitrat: Das krystallisierte Praseodymnitrat läßt sich unzersetzt entwässern, was bei den Halogeniden nicht der Fall ist; es verhält sich also ähnlich dem Sulfat. Von den 6 Mol. Wasser entweichen vier bei 90°, die beiden restlichen bei 165—170°. Bis oberhalb 200° ist noch keine weitere Zersetzung eingetreten.

0.8680 g Sbst. bei 90°: 0.1363 g, bei 170°: 0.2128 g Verlust.

Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 6 H<sub>2</sub>O. Ber. 16.56 für 4 H<sub>2</sub>O, 24.84 für 6 H<sub>2</sub>O.

Gef. 16.76 H<sub>2</sub>O (90°), 24.52 H<sub>2</sub>O (170°).

0.3527 g entwässerte Sbst.: 0.3527 g Pr<sub>4</sub>O<sub>11</sub>.

Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ber. Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 43.10. Gef. Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 43.66.

#### Reflexionsspektren.

H<sub>3</sub>[Pr(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]. — 442—448 (8); 469.5—471.5 (6); 482—484 (10); 585—595 (2).



$K[Pr(SO_4)_2]$ ,  $2 H_2O$ . — 442—448 (8), Max. bei 446; 469.5—473.5 (5); 482—486.5 (10), vielleicht bei 484.2 Zweiteilung.

Desgleichen, Lösung  $\frac{1}{50}$ -n. (Absorptionsspektrum). — 440.2—447.8 (10); 467 bis 470.5 (8); 481.2—483.4 (10); 586—591 (4); 594.5—596.5 (2).

$K_2[Pr(SO_4)_3]$ ,  $H_2O$ . — 439—446 (7); 469—471 (3); 481—483 (10); 583—584 (schwach); 596—597 (schwach).

$C_8[Pr(SO_4)_2]$ ,  $4 H_2O$ . — 445—447 (8), Max. bei 445.8; 470—472 (6), Max. bei 470.5; 483.6—484.4 (10); 589—593 (2), Max. bei 589—590.

$Pr[Pr(SO_4)_3]$ ,  $8 H_2O$ . — 441—447.5 (7); 469.7—471 (4); 482—482.8 (10); 585 bis 595 (2).

$Pr[Pr(SO_4)_3]$ . — 442—446 (2); 469.5—470.5 (3); 481.7—482.3 (10). Die erste Bande ist sehr verwaschen und an Intensität gegenüber denen der vorigen Substanzen stark geschwächt. Dagegen ist die letzte Bande merklich schärfer geworden.

$Pr[Pr(SeO_4)_3]$ . — 469.5—472 (3); 482—484 (10).

$Pr[Pr(SeO_4)_3]$ ,  $8 H_2O$ . — 443—447.6 (6—7), Max. bei 446.8; 470.8—472.2 (4); 482.8—484.1 (10).

$Pr(OH)_3$ . — 441—451 (6); 474—475.8 (6); 483.5—486.2 (8); 487.8—488.6 (10); 588.8—605 (8), stärkere Absorption bei 602.

$Pr_2(CO_3)_3$ , *aq.* — 439—448; 470—474; 483—485 (10); 585—>590.

$PrPO_4$ , *aq.* — 442—447 (8); 472—473.8 (6); 474—476 (?) (4); 483—484.5 (10); 484.7—487 (8).

$PrPO_4$  geglüht. — Identisch mit dem vorigen.

$Pr_2(C_2O_4)_3$ ,  $9 H_2O$ . — 443.5—447.5 (10); 469.2—470.8 (6); 471.5—472.5 (2); 483.6 bis 484.6 (10); 485.6—486.8 (5); 588—591 (?) (2).

$Pr_2(C_2O_4)_3$ , entwässert. — 440—449 (10); 470—473 (6); 482.5—485.5 (10). Viel unschärfer als das Spektrum des wasserhaltigen Oxalats.

$Pr(NO_3)_3$ ,  $6 H_2O$ . — 439—450 (10); 469.5—471.5 (4); 483.5—484.7 (10); 594—595 (8), liegt in einer Bande der Helligkeit (6), die von 585—597 reicht. Alle Linien ziemlich verschwommen.

$Pr(NO_3)_3$ ,  $2 H_2O$ . — 438—446 (5), sehr verschwommen; 479.5—480.8 (10), sehr scharf; 481.8—484 (10), sehr scharf; 587—593 (4), sehr verschwommen.

$Pr(NO_3)_3$ , wasser-frei. — 436—445 (4), sehr verschwommen; 462—471 (3), Absorption bei 475—477.5; 479.5—480.5 (10), sehr scharf; 481.8—484 (10), sehr scharf, schmale Teilung bei 482.6; 483—495 (5), sehr verschwommen. Emission im langwelligeren Teil ungewiß.

$(NH_4)_2Pr(NO_3)_6$ ,  $4 H_2O$ . — 436—442 (8); 461.5—466.5 (6); 479.9—482 (10), in der Mitte schmale Teilung; 584—594 (8), Max. bei 587.

Desgleichen Lösung  $\frac{1}{50}$ -n. (Absorptionsspektrum). — 439—449 (10); 467—471 (5); 480.7—484 (7); 586—592.5 (3); 595—598 (2).

Anorgan. Laborat. d. Universität Bern.

## 9. Fritz Ephraim: Über das Reflexionsspektrum des Praseodyms in kovalenten Verbindungen.

(Eingegangen am 17. November 1927.)

In den beiden voranstehenden Abhandlungen wurden die Spektren von Salzen des Praseodyms besprochen, die, wie das Chlorid, wahrscheinlich elektrovalenter, oder, wie man weniger gut sagt, heteropolarer Natur