

$K[Pr(SO_4)_2]$ ,  $2 H_2O$ . — 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.

$(NH_4)_2Pr(NO_3)_3$ ,  $4 H_2O$ . — 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.

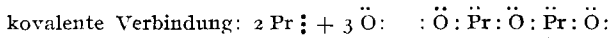
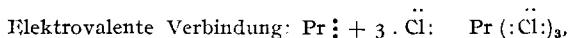
## 9. Fritz Ephraim: Über das Reflexionsspektrum des Praseodyms in kovalenten Verbindungen.

(Eingegangen am 17. November 1927.)

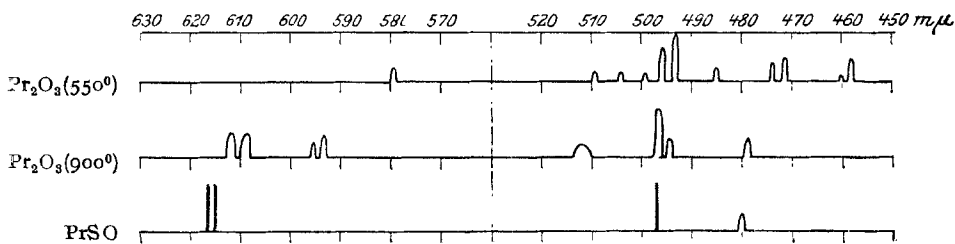
In den beiden voranstehenden Abhandlungen wurden die Spektren von Salzen des Praseodyms besprochen, die, wie das Chlorid, wahrscheinlich elektrovalenter, oder, wie man weniger gut sagt, heteropolarer Natur

sind. In ihnen hat das Praseodym in Betätigung seiner Wertigkeit 3 Elektronen an die Anionen abgegeben. In dem verbleibenden Rest des Atoms ist die Kernladung natürlich unverändert geblieben, die Kontraktion der Atomshalen muß also stärker sein als im freien Element, weil diese Kernladung auf weniger Elektronen elektrostatisch anziehend wirkt.

Das Oxyd des Praseodyms,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , gehört, wie die meisten Oxyde, wahrscheinlich zu einem anderen Verbindungs-Typus; es ist nicht elektrovalent, sondern homöopolar, oder, wie man nach der Lewis-Langmuirschen Nomenklatur besser sagt, „kovalent“. Hier hat sich die Verbindungsbildung nicht durch Elektronen-Übergang vollzogen, derart, daß das Metallatom 3 Elektronen verlor, sondern durch Verklammerung der äußeren Elektronen-Mäntel, wobei sich die  $2 \times 3$  Außen-Elektronen der zwei Metallatome mit den  $3 \times 6$  Außen-Elektronen von 3 Sauerstoffatomen derart ineinanderfügen, daß Oktetts entstehen, ohne daß von einem Verlust von Elektronen durch ein Atom gesprochen werden kann; alle Atome, sowohl die des Metalls wie die des Sauerstoffs, ergänzen ihre Außen-Elektronen zur 8-Zahl:



Es wird daher in dem kovalenten Oxyd das Praseodym von mehr Elektronen umhüllt, als im Chlorid, wo es seines Valenz-Elektronen-Mantels beraubt ist. Das Volumen des Atoms im Oxyd muß also größer sein, weil die elektrostatische Anziehung des Kerns mehr elektronegative Zielpunkte vorfindet. Diese größere Dehnung muß sich, wenn unsere Anschauungen richtig sind, darin bemerkbar machen, daß das Spektrum zum langwelligen Ende verschoben ist.



Tafel I.

Daß dies wirklich der Fall ist, ergibt sich aus der Tafel I ohne jeden Zweifel. Ob es möglich ist, die einzelnen Linien des Chlorid-Spektrums im Spektrum der Oxyde wieder aufzufinden, ist fraglich. Es ist ja ganz verständlich, daß bei der vollkommen veränderten Elektronen-Konfiguration in der kovalenten Verbindung auch die ganze Art der Elektronen-Sprünge gegenüber den in der elektrovalenten völlig verschoben wird. Eine leidlich gleichmäßige Dilatation würde sich beim Vergleich folgender Linien ergeben:

Chlorid .....	450.5	475.5	489.8 mμ
Oxyd 550° .....	458.5	485	496 mμ
Oxyd 900° .....	479	494.8	512 mμ.

Es wären dann gegen das Chlorid die Linien im bei  $550^{\circ}$  dargestellten Oxyd um etwa  $8\text{m}\mu$ , im bei  $900^{\circ}$  dargestellten um  $20-30\text{m}\mu$  verschoben. Aber selbst, wenn diese Linien im einzelnen einander nicht entsprechen sollten, so ist doch das Spektrum im gesamten in der erwarteten Weise verschoben.

Die Verschiedenheit der Spektren, besonders wenn man noch das der unten angeführten schwefel-haltigen Verbindung daneben betrachtet, ist derart groß, daß man beim bloßen Anblick ihre Zugehörigkeit zum gleichen Element nicht vermuten würde. Man erkennt so erneut, welche Vorsicht man walten lassen muß, wenn man die Reflexions- oder die ihnen entsprechenden Absorptions-Spektren als Kriterien neu aufgefunderer Elemente der Erdgruppe verwendet.

Tritt eine Verbindung in verschiedenen Modifikationen auf, so zeigt jede, wie zu erwarten war, ein besonderes Spektrum. Wir beobachteten dies beim Oxyd. Nach V. M. Goldschmidt, F. Ulrich und T. Barth<sup>1)</sup> werden drei Krystallarten der Erdmetalloxyde  $\text{Me}_2\text{O}_3$  beobachtet. Die Art A entsteht bei den höchsten, C bei den tiefsten Temperaturen. Die Beständigkeitsgebiete steigen mit steigender Atomnummer zu höheren Temperaturen. Krystallart C wurde von ihnen beim Neodym noch nicht, beim Samarium jedoch schon aufgefunden. Möglicherweise entsteht bei manchen Elementen neben B auch eine Krystallart  $\text{B}_2$ . Wir haben nun bemerkt, daß beim Behandeln von  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  mit Wasserstoff bei  $900^{\circ}$ , eine durchaus andere Verbindung entsteht, als wenn man bei  $550^{\circ}$  reduziert. Die erstere ist nach Goldschmidt, Lunde und Barth die Modifikation  $\text{B}_1$ , die zweite wurde bisher nicht beobachtet; sie dürfte  $\text{B}_2$  oder sogar C sein. Die Spektren der beiden Oxyde sind gänzlich verschieden, ebenso ihre Dichte.

Ein Hinweis auf die Existenz noch anderer Modifikationen findet sich in der verschiedenartigen Oxydierbarkeit der Oxyde an der Luft. Beläßt man dieselben nach dem Erkalten längere Zeit im Darstellungsgefäß, so bräunen sie sich bei nachherigem Luftzutritt unter Sauerstoff-Aufnahme. Schüttet man sie aber nach dem Erkalten sofort aus, so haben sie diese Eigenschaft verloren. Würde der verschiedene Verteilungszustand bei der Oxydation selbst eine Rolle spielen, so hätte man das umgekehrte Verhalten zu erwarten. Es muß also wohl beim Ausschütten eine rasche Umordnung vor sich gehen, die nicht mehr erfolgen kann, wenn die oxydierbare Form bei längerem Liegen im Gefäß gröber geworden ist.

Sehr interessant wäre es gewesen, das Spektrum des Sulfides  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  mit dem des Oxydes  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  zu vergleichen. Bekanntlich läßt sich aber reines  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  nur bei Gegenwart nicht unerheblicher Mengen von Cer darstellen, und hierdurch wäre natürlich die Möglichkeit einer starken Beeinflussung des Spektrums gegeben. Wir begnügten uns daher mit der Untersuchung der Verbindung  $\text{PrSO}$ , die ein vollkommen verändertes Spektrum gibt, welches im langwelligsten Teil, oberhalb  $600\text{m}\mu$ , besonders scharfe Linien gibt. Das Praseodym ist in dieser Verbindung höherwertig, seine Elektronen werden also von einer größeren Anzahl von negativen Resten in Anspruch genommen. Daher muß sich das Atom ausdehnen, und die Verschiebung zum langwelligsten Ende entspricht unseren Erwartungen.

<sup>1)</sup> Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, IV, 6, Oslo 1925.

Das Oxyd  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  wurde durch Reduktion von  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  mit Wasserstoff im Röhrenofen dargestellt, und zwar die Form  $\text{B}_1$  bei  $900^\circ$ , die bisher unbekannte bei  $500\text{--}600^\circ$ . Die Form  $\text{B}_1$  ist mehr grünlichgelb, die andere mehr weißlichgelb, doch ist der Unterschied nicht sehr bedeutend.

Über die Dichtebestimmungen wird demnächst in anderem Zusammenhange berichtet werden.

Die Verbindung  $\text{PrSO}$  wurde gemäß den Angaben der Literatur durch Erhitzen von Praseodymsulfat im Wasserstoffstrom bei  $900^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz erhalten.

#### Die Reflexionsspektren.

$\text{Pr}_2\text{O}_3$  bei  $550^\circ$ . — 457.9—458.5 (5); 459.8—460.3 (1); 471—472 (5); 473—474 (4); 484.5—485.5 (3); 493—493.8 (10); 495.8—496.3 (7); 499—500 (2); 503.5—504.5 (2); 509—510 (2); 579—580 (3); 607—608 (?) (1); 615—616 (?) (1); 622—623 (1). Die drei letzten Linien sind fraglich. Bei anderen Aufnahmen wurden zuweilen noch sehr schwach folgende Linien beobachtet: 515—516; 583—584; 585—586.

$\text{Pr}_2\text{O}_3$  bei  $900^\circ$ . — 478.3—479.7 (4); 494—495.8 (4); 496.2—497.8 (10); 510—514 (3); 593—594 (5); 595—596 (3); 608—610.5 (5); 611—613 (5).

$\text{PrSO}$ . — 479.5—481 (4); 497—497.5 (10); 599—601 (schwach); 615.5—616 (10); 616.5—617 (10); die letzten beiden Banden sehr scharf.

Anorgan. Laborat. d. Universität Bern.

### 10. E. Berl, A. Schmidt und K. Winnacker: Über eine Schnellmethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Körpern (II. Mitt.).

[Aus d. Chem.-techn. u. elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]  
(Eingegangen am 19. November 1927.)

In einer früheren Veröffentlichung<sup>1)</sup> wurde über eine halbmikrochemische Schnellmethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Körpern berichtet. Die beschriebene Methode hat die Unzulänglichkeit gehabt, daß Flüssigkeiten mit einem unter  $120^\circ$  liegenden Siedepunkt nicht verbrannt werden konnten. Im weiteren Verfolg hat sich herausgestellt, daß stickstoff-reichere Stoffe schlechte Werte ergeben<sup>2)</sup>. Es war erforderlich, diese beiden Nachteile zu beseitigen und, wenn möglich, die Methode so zu gestalten, daß sich ohne irgendwelche Änderung stickstoff-, schwefel- und halogen-haltige feste Körper, sowie Flüssigkeiten jeglicher Flüchtigkeit verbrennen ließen.

#### I. Die Verbrennung fester Substanzen.

a) Fehlerquellen bei der Wasserstoff-Bestimmung: Es stellte sich heraus, daß bei Verwendung von gewissen Sorten von Bleichromat bei der Trocknung auf  $200^\circ$  nicht alle Feuchtigkeit entfernt wird, und daß infolgedessen die Wasserstoff-Werte, besonders bei Verbrennung von wasser-

<sup>1)</sup> Berl und Burkhardt, B. 59, 890 [1926].

<sup>2)</sup> Wir sind für den Hinweis darauf dem Organischen Institut d. Darmstädter Techn. Hochschule, insbesondere Hrn. Prof. Dr. Finger, zu großem Danke verpflichtet.