

Über den Einfluß des Verhältnisses von Aceton, Wasser und Äther auf Dauer und Ausbeute bei der Reaktion gibt die nachstehende Tabelle Auskunft:

Aceton, ccm .....	ca. 9	10	10	10	10
Wasser, ccm .....	ca. 2	0.5	0.1	0.1	0.1
Äther, ccm.....	0	0	0	10	25
Einwirkungsdauer, Stdn.....	1 <sup>1/2</sup>	1	1 <sup>1/2</sup>	3	3
Reaktion auf Halogen.....	—	—	—	+	+
$[\alpha]_D^{20}$ des Sirups .....	+98°	+105°	+110°	+112°	+110°
$[\alpha]_D^{20}$ der rohen Krystalle .....	+135°	+130°	+110°	+140°	+130°
Rohausbeute, g .....	0.3	0.5	1.1	0.9	0.9

Mehrfache Umkrystallisation aus Äther führte zu einem reinen Produkt von den eingangs angegebenen Konstanten.

0.187 g Tetraacetyl- $\alpha$ -glucose, in 50 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge gelöst und 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur verseift, verbrauchten 21.70 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge.  $C_{14}H_{20}O_{10}$ . Ber. CO.CH<sub>3</sub> 49.43. Gef. CO.CH<sub>3</sub> 49.93. — 0.0098 g gaben in 0.1085 g Campher eine Depression von 11.0°: Mol.-Gew. ber. 348, gef. 330.

### 235. Fritz Ephraim und Priyadaranjan Ráy: Über Spektralverschiebung bei Praseodymverbindungen (V.).

(Eingegangen am 18. April 1929.)

Beim Studium des Reflexionsspektrums von Praseodymverbindungen beobachteten F. Ephraim und R. Bloch<sup>1)</sup> eine deutliche Verschiebung der Absorptionslinien des Praseodyms bei Wechsel des Anions. So verschob sich in der Reihe der Halogenverbindungen das Spektrum mit steigendem Atomgewicht des Halogens bedeutend zum Rot hin; Belastung der Salze mit Krystallwasser oder Ammoniak bewirkte Verschiebung zum Violett u. a. m. Diese Erscheinungen waren mit einer Deformation des Erdatoms im Sinne von Fajans bzw. Goldschmidt erklärt worden. Unter Zugrundelegung der neueren Valenzvorstellungen, speziell des Kovalenz-Begriffes, läßt sich die Erscheinung, bei der früher der Volumen-Faktor in den Vordergrund geschoben war, auch unter Berücksichtigung der Energie-Verhältnisse der „gemeinsamen (shared) Elektronen“ deuten:

Für den Fall ausgesprochenster Unpolarität nimmt man bekanntlich an, daß gewisse Elektronen mehreren mit ihnen verbundenen Atomen durchaus mit gleicher Kraft angehören. Solche Fälle völliger Gleichmäßigkeit sind aber selten, und die Konkurrenz der Bestandteile des Moleküls um die Elektronen erzeugt Situationen gemäßigter Polarität, derart, daß aller Arten Übergangsglieder vom polaren zum unpolaren Zustand existieren, die sich durch die Intensität unterscheiden, mit der die „gemeinsamen“ Elektronen nach Richtung des einen Kernes verschoben sind. Je stärker ein negatives Atom die Elektronen vom positiven Atom abzieht, um so „positiver“ läßt es letzteres zurück: der elektrische Charakter eines Atoms ist vom Gegenatom beeinflußt und von Verbindung zu Verbindung wechselnd.

<sup>1)</sup> B. 59, 2692 [1926], 61, 65, 72, 80 [1928].

Vermag nun ein negatives Atom ein Atom seltener Erde, mit dem es verbunden ist, unter Elektronen-Entzug recht stark zu positivieren, so wird die Abspaltung weiterer Elektronen aus seiner  $4_f$ -Schale, die ja sein Absorptionsspektrum bedingt, erschwert sein, und der größeren, hierzu nötigen Energie wird die kleinere Wellenlänge des absorbierten Lichtes entsprechen. Es wird also die Violett-Verschiebung des Spektrums der seltenen Erden um so stärker sein, je „positiver“ die Erde relativ zu ihrem Verbindungspartner ist. Die negative Wirkung von Atomen, d. h. ihre Fähigkeit, Elektronen anzuziehen, wächst aber bekanntlich, gleiche Wertigkeit vorausgesetzt, mit Verkleinerung ihres Volumens, und derselbe Faktor wird Violett-Verschiebung des Erdspektrums bedingen.

Die Rot-Verschiebung des Spektrums beim Übergang vom Fluorid zum Jodid findet daher ihre Ursache darin, daß das negativere Fluoratom zunächst die „gemeinsamen“ Elektronen fester anzieht, als das weniger negative Jod, so daß im Jodid das Metallatom relativ weniger „positiv“ ist, als im Fluorid. Die Violett-Verschiebung bei Anlagerung von Wasser bzw. Ammoniak rührt gleichfalls davon her, daß diese Neutralteile das Metallatom „positivieren“, also ein Abrücken der Elektronen nach dem Säurerest hin gestatten. Im Extremfall kann man eine Zwischenlagerung der Neutralteile zwischen positivem Atom und „gemeinsamen“ Elektronen annehmen, wodurch die letzteren ganz zum negativen Atom hinübrücken, so daß jetzt ausgesprochen Kationen und Anionen entstanden sind. Mit steigender Anzahl der Neutralteile steigt ihre Wirkung und erreicht das Maximum in der verdünnten Lösung, wo sich wirklich mit größtmöglicher Ionisation auch die größte Violett-Verschiebung des Spektrums einstellt<sup>2)</sup>.

Für die Oxyde, im Gegensatz zu den Halogeniden, ist zu erwarten, daß infolge der höheren Wertigkeit des Sauerstoffs, die größere Coulombsche Abstoßung der äußeren Elektronen zur Folge hat, die innere Polarisierung nachläßt, das Metall also weniger „positiv“ und das Spektrum langwelliger wird, wenigstens als das der Fluoride und Chloride. Die Beobachtungen stehen hiermit im Einklang. — Sehr stark ist die Violett-Verschiebung bei Salzen mit sauerstoffhaltigen Säure-Radikalen, wie  $SO_4$ ,  $PO_4$ ,  $CO_3$  usw. Die Sauerstoffatome, an welche hier die Erdatome durch gemeinsame Elektronen gebunden sind, sind hier „negativer“ als im bloßen Oxyd, denn sie werden durch das dem Sauerstoff gegenüber positiv wirkende, hochwertige Nichtmetall (S, P, C) ebenfalls beeinflusst. Es liegt hier der von Goldschmidt als Kontrapolarisation bezeichnete Effekt vor. Die Polarisierung der Erdatome ist hier so bedeutend, daß diese Salze selbst bei weiterer Hydratation keine erhebliche Violett-Verschiebung mehr zeigen, da sie an sich bereits fast das Maximum einer solchen erreicht haben.

Diese Auslegung der Erscheinungen kann bisher nur qualitativ gegeben werden; eine quantitative Berechnung ist infolge der Kompliziertheit der Spektren nicht einfach.

In Ergänzung der früheren Arbeiten wurden, zunächst für Salze des Praseodyms, noch einige theoretisch interessante Punkte experimentell geprüft:

<sup>2)</sup> Die Verbreiterung der Banden in konzentrierten Lösungen mag mit dem Vorkommen verschiedenartiger Ionen zusammenhängen, jedoch auch mit der guten Durchlässigkeit der Lösung, die bewirkt, daß auch die schwächer absorbierenden Stellen des Spektrums infolge der großen Schichtdicke gut zur Wirkung kommen.

Die Gleichartigkeit des Spektrums von Salzen stark sauerstoffhaltiger Säuren war bereits erwähnt. Bei Salzen, die besonders viel Sauerstoff pro Praseodymatom enthielten (Nitrat, Doppelnitrat), war immerhin die Violett-Verschiebung besonders stark. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob bei systematisch vermehrtem Sauerstoff-Gehalt die Verschiebung kontinuierlich wuchs. Deshalb wurden die Spektren von Praseodymphosphat, -phosphit und -hypophosphit miteinander verglichen. Dies kann sinngemäß nur bei den wasser-freien Salzen geschehen, da das Krystallwasser seine besondere Polarisationswirkung hervorbringt. Das Verhältnis Pr:O steigt in den drei Salzen

	$\text{PrPO}_4$		$\text{Pr}_2(\text{HPO}_3)_3$		$\text{Pr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$
von	1:4	auf	1:4.5	auf	1:6

Ob dieser relativ kleine Unterschied den Effekt sichtbar werden ließ, zumal ja auch die H-Atome noch die O-Atome beeinflussen, war von vornherein fraglich. Der Effekt ist aber doch zu erwarten, weil im Hypophosphit die kontrapolarisierende Wirkung des Phosphoratoms größer ist als im Phosphat, da sie sich im letzteren über mehr Sauerstoffatome hin auswirken muß. Die Mitten der Hauptlinien lagen bei:

Phosphat .....	444.5	472.9	485 m $\mu$
Phosphit .....	445	471	483 „
Hypophosphit ...	445.2	471	482.5 m $\mu$

Bei der zweiten und dritten Linie scheint nun der erwartete Effekt eingetreten zu sein, wenn auch in sehr geringem Maße. Bei der ersten ist aber sogar die gegenteilige Wirkung vorhanden. Bei der großen Verschwommenheit dieser Bande (vergl. experimenteller Teil) sind aber gerade hier Messungsfehler unvermeidlich. Keinesfalls ist der Nachweis bündig.

Wie Fig. 1 auf S. 1512 zeigt, hat beim Phosphit die Entwässerung des 3-Hydrats zum 0-Hydrat fast keinen Einfluß auf das Spektrum, wie dies normalerweise der Fall ist (vergl. oben). Bemerkenswert ist aber, daß das Spektrum des 0.5-Hydrates nicht nur viel schärfere Linien zeigt, sondern auch einige zum Teil sehr helle und extrem gelegene, die wir bei den anderen Salzen nicht sahen (vergl. Fig. 1).

Viel besser sieht man naturgemäß die Wirkung der Sauerstoff-Anlagerung an dem Paar  $\text{PrCl}_3, \text{aq} - \text{Pr}(\text{ClO}_4)_3, \text{aq}$ . Die Mitten der Hauptlinien liegen bei

$\text{PrCl}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ .....	445.2	472.7	482.8 m $\mu$
$\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3, 8\text{H}_2\text{O}$ ..	442.2	469	482 „

Sicher wäre der Unterschied noch mehr hervorgetreten, wenn man wasser-freie Salze hätte vergleichen können. Das Perchlorat ganz unzersetzt zu entwässern, gelang uns aber bisher nicht.

Recht interessant ist auch der Vergleich Perchlorat—Perjodat bzw. Jodat. Das Spektrum der Jodverbindungen ist langwelliger als das der Chlorverbindungen, geradeso, wie wir früher das Spektrum der Selenate langwelliger gefunden hatten, als das der Sulfate. Das Chlor übt eine größere Kontrapolarisationswirkung aus als das Jod, daher liegt das Spektrum der  $\text{ClO}_4$ -Verbindung mehr nach Violett, als das der  $\text{JO}_4$ -Verbindung. Ferner ist das Perjodat violetter als das Jodat, weil das siebenwertige Jod stärker polarisiert als das fünfwertige. — Die Höhe des Wasser-Gehaltes macht auch hier, wie wir beim Jodat ausdrücklich feststellten, keinen großen Effekt,

so daß die Differenz zwischen Perchlorat und Jodat keinesfalls von deren verschiedenem Wasser-Gehalt herrührt.

Pr(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 8H <sub>2</sub> O.....	443.7	469	482 mμ
Pr(JO <sub>4</sub> ) <sub>1.5</sub> (OH) <sub>1.5</sub> , 5H <sub>2</sub> O .....	446	471.7	485 ..
Pr(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 4H <sub>2</sub> O .....	447.5	472	484.7 mμ

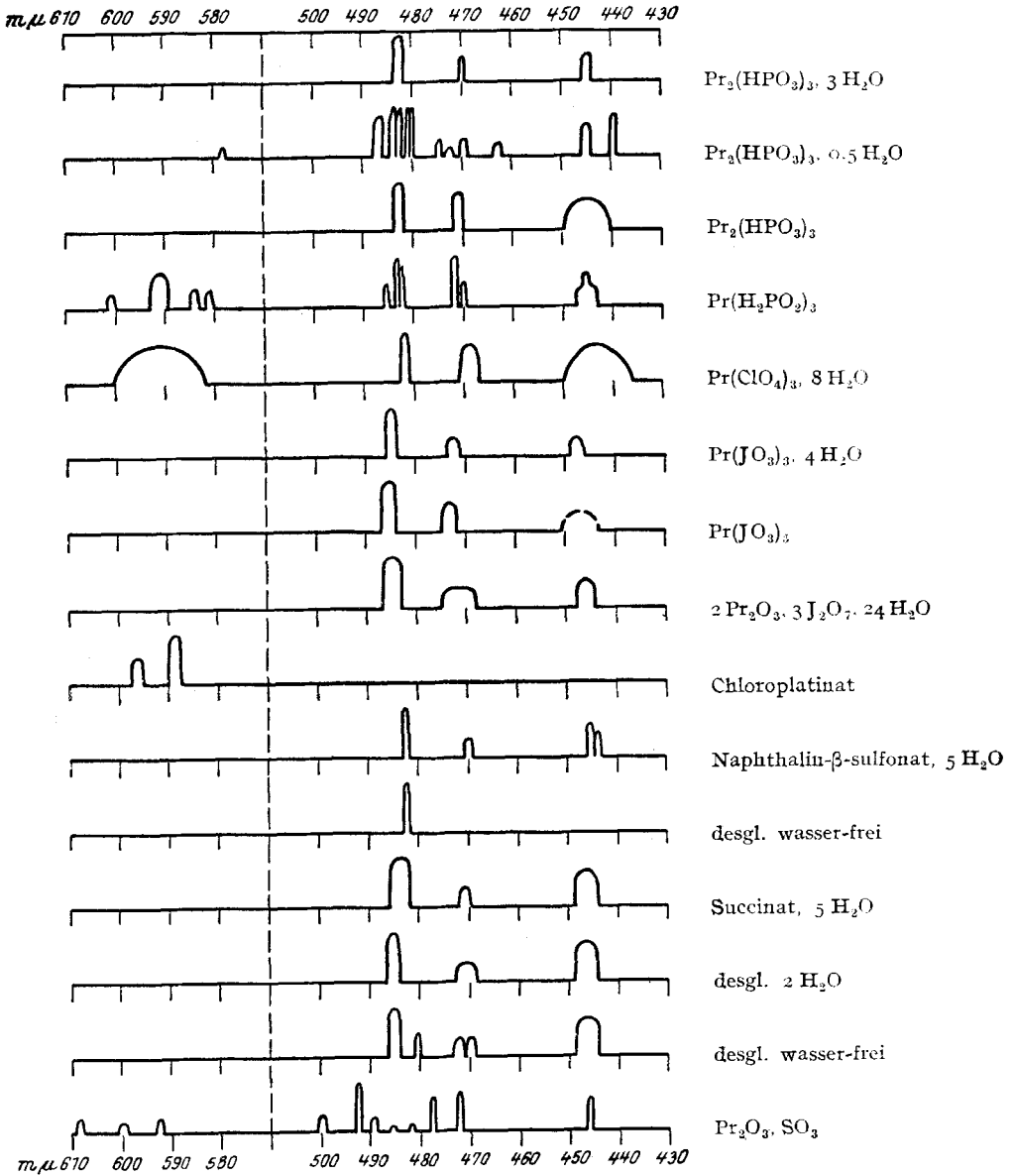


Fig. 1. Reflexionsspektrum von Praseodymverbindungen.

Auffällig ist hier, daß sich das Perjodat,  $2 \text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $3 \text{J}_2\text{O}_7$ ,  $24 \text{H}_2\text{O}$ , in die Reihe fügt, obwohl es, wenn auch aus saurer Lösung erhalten, „basisch“ ist.

Von Interesse war ferner ein Vergleich von Praseodymsalzen der zwei-basischen Schwefelsäure mit denen der einbasischen Naphthalin- $\beta$ -sulfonsäure:

$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ .....	444	47°	482 m $\mu$
$\text{Pr}(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3)_3$ .....	—	—	482.1 m $\mu$
$\text{Pr}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3)_3, 5 \text{H}_2\text{O}$ .....	444.6	47°	482.6 „

Beide Spektren sind nahezu gleich, zum Teil im Zusammenhang damit, daß die Wertigkeit des Schwefels die gleiche ist und sich seine Polarisationswirkung in beiden Fällen auf vier Atome verteilt. Auch ist die Beanspruchung des Praseodymatoms im Sulfat, in dem pro Praseodymatom sechs Sauerstoffatome vorhanden sind, bereits so groß, daß deren Erhöhung auf neun im Naphthalin-sulfonat keinen erheblichen Effekt mehr macht. Dagegen tritt eine bemerkenswerte Rot-Verschiebung auf, wenn in dem (sehr gut definierten) basischen Sulfat  $\text{Pr}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$  die Sauerstoff-Belastung pro Praseodymatom auf drei sinkt:

$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ .....	444	47° m $\mu$
$\text{PrO}_{1.5}(\text{SO}_3)_{1.5}$ ...	446	472.6 m $\mu$

In diesem basischen Sulfat treten dann noch eine ganze Anzahl neuer Linien auf, der Oxyd-Natur des Salzes entsprechend. Die Spektren basischer Salze, deren chemischer Charakter bei den Erden vorzüglich definiert ist und die umfangreiche Existenzgebiete besitzen, also keinesfalls als Mischungen aufzufassen sind, sind stets besonders linienreich und von besonderer Schärfe; zum Teil wegen ihrer vorzüglich krystallinischen Form. Diese Spektren erweisen sich nicht als Gemische des Oxyd- und Salz-Spektrums, sondern die Linien haben ihre ganz spezielle Lage. Der Linien-Reichtum steht wohl mit der Unsymmetrie des Moleküls in Beziehung. Dadurch, daß verschiedenartige Reste am Praseodymatom sitzen, wird dies in seiner festen Lage im Krystall nach den verschiedenen Richtungen auch verschieden beansprucht. Es resultiert hieraus geradezu ein Pleochroismus, der bei Verwendung größerer, nicht regulärer Einzelkrystalle, wie Hr. Bloch<sup>3)</sup> festgestellt hat, in der Tat durch Linien-Verschiebung zu beobachten ist, wenn man die Reflexion in Richtung verschiedenwertiger krystallographischer Achsen mißt. Hieraus erhellt erneut die große Bedeutung, die nicht nur der bloßen Bruttoformel, sondern auch der Molekularanordnung (Modifikation) auf die Lage der Spektrallinien zukommt. Übrigens sind diese Verschiebungen von geringerer Größe, als die durch Anionenwechsel bedingten. Um uns von der Wirkung der Krystallrichtung unabhängig zu machen und Durchschnittswerte zu messen, haben wir Krystallpulver genommen, worin eben alle Richtungen zur Geltung kommen.

In dieser Beziehung war es von Interesse, einmal das Spektrum von Krystall, Schmelze und Lösung in möglichst indifferenten Lösungsmitteln für ein und dasselbe Salz zu vergleichen. Hierzu bot sich das Acetylacetonat, das krystallisiert ist, bei relativ niedriger Temperatur aber schmilzt

<sup>3)</sup> Privatmitteilung. — Vergl. auch R. Brunetti, *Atti R. Accad. Lincei* [6] 7, 238.

und sich auch in Schwefelkohlenstoff löst. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die wichtigsten Linien bei verschiedenen Zuständen:

Acetyl-acetonat mit 2.5 H <sub>2</sub> O, fest	443.3	472.0	484.7 m $\mu$
desgl. alkohol. Lösung ....	445.2	472.3	484.2 „
desgl. fest, wasser-frei ....	445	473.7	485 m $\mu$
desgl. Schmelze .....	445	473.5	485.7 m $\mu$
desgl. CS <sub>2</sub> -Lösung .....	447	473.5	486 m $\mu$

Man sieht, daß das wasser-freie Salz und seine Schmelze innerhalb der Messungsfehler gleiches Spektrum haben, daß jedoch die CS<sub>2</sub>-Lösung offenbar langwelliger ist, weil in ihr die Praseodymatome am meisten entlastet sind, so stark, daß hier sogar Valenzkräfte für Polymerisation durch die Kohlenstoffkette verfügbar geworden sind, wie Molekulargewichts-Bestimmungen zeigen. In der alkoholischen Lösung sind die Praseodymatome durch das Lösungsmittel stärker beeinflußt, ihr Spektrum ist daher kurzwelliger und mit Ausnahme der ersten, verschwommenen Linie nahezu identisch mit dem des festen Hydrats.

Noch aus einem anderen Grunde verdient das Spektrum des Acetyl-acetonates Aufmerksamkeit: es ist nämlich dasjenige einer sicher unpolaren Verbindung. Wir hatten früher<sup>4)</sup> geglaubt, die beträchtliche Rot-Verschiebung des Spektrums eines bei hoher Temperatur dargestellten Oxydes mit dessen unpolarem Charakter begründen zu können. Eine solche Verschiebung liegt nun beim Acetyl-acetonat nicht vor, die Lage seines Spektrums ist vielmehr sehr ähnlich derjenigen von Salzen anderer sauerstoff-haltiger Säuren. Zweifellos ist hier der mit Kohlenstoff verbundene Sauerstoff des Acetyl-acetons auf den Polarisationszustand des Praseodymatoms von maßgebendem Einfluß. Es ist auch zu bemerken, daß im Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur 1½ O-Atome

auf ein Praseodymatom entfallen, im Pr  $\left( \begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right)_3$  aber deren sechs.

Schließlich haben wir noch einige Ammoniakat-Spektren untersucht. Das Nitrat-Ammoniakat bildet zwischen Zimmer-Temperatur und 100° eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen von ungefähr 8 bis 5 Mol. NH<sub>3</sub> reichend. Alle diese Produkte besitzen genau die gleiche Spektrallage, zum Zeichen dafür, daß es sich bei diesem Abbau um Packungs-Ammoniak handelt. Bemerkenswert ist aber, daß das Ammoniakat gegen das wasserfreie Nitrat bedeutende Rot-Verschiebung zeigt, während doch sonst die Ammoniakate (und Hydrate) ein violetteres Spektrum haben, als die wasser-freien Salze:

Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	440.5	466.5	481.7 m $\mu$
Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , nH <sub>2</sub> O .....	448.5	472	487 m $\mu$

Es hängt dies wohl damit zusammen, daß im Nitrat, ähnlich wie im Sulfat oder Fluorid, das Praseodymatom selbst kein Ammoniak zu addieren vermag, da es bereits durch den Säurerest eine so hohe Polarisation erfahren hat, daß es nur sehr schwierig wäre, dieselbe noch durch Anlagerung von Ammoniak zu steigern. Dies Ammoniak ist vielmehr durch den Nitratrest gebunden. Daß Nitratreste Ammoniak aufzunehmen vermögen, sehen wir z. B. an den Alkalinitraten (Diverssche Lösung), die im Gegensatz zu anderen Alkalisalzen leicht Ammoniak addieren. Wird nun aber das Volumen des

<sup>4)</sup> B. 61, 80 [1928].

Anions durch die Ammoniak-Aufnahme vergrößert, wodurch dessen kontrapolarisierende Wirkung abgeschwächt wird, so erfährt die Polarisation des Metalls eine Entlastung, und somit wird dessen Spektrum nach Rot verschoben. — Normales Verhalten zeigt sich dagegen bei der Entwässerung des Ammonium-Doppelnitrates. Hier ist das Hydrat kurzwelliger:

$(\text{NH}_4)_2[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .....	439	464	480.5 $\mu$
$(\text{NH}_4)_2[\text{Pr}(\text{NO}_3)_6]$ , wasser-frei ...	443	469.3	483.1 „

Schließlich wird noch, nach Versuchen von Hrn. R. Bloch, über die Ammoniakate des Praseodymbromids und deren Abbauprodukte berichtet. Die Ammoniakate der Bromide der seltenen Erden unterscheiden sich, wie wir fanden, nicht unwesentlich von denen der Chloride. Wir

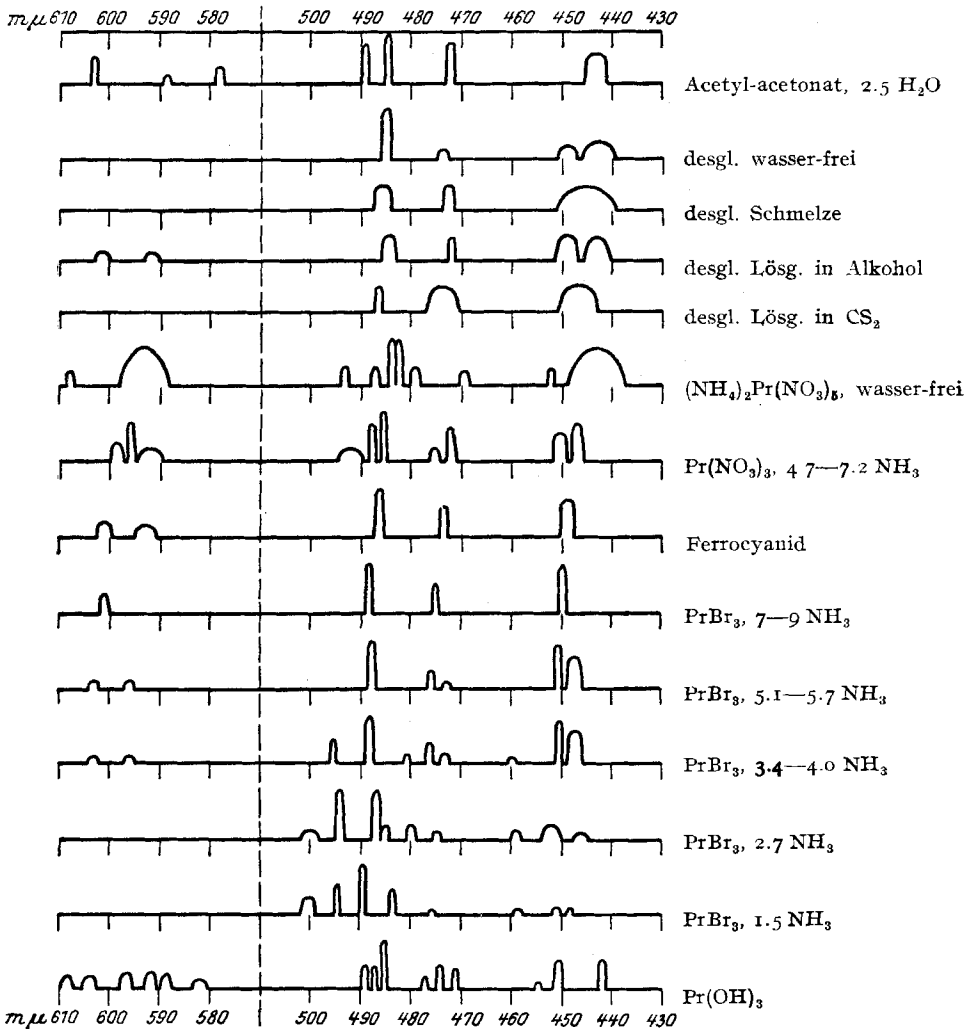


Fig. 2. Reflexionsspektrum von Praseodymverbindungen.

haben von den Produkten des Abbaues eine große Reihe von Spektralphotographien aufgenommen, und aus der Fig. 2 sind die allmählichen Ver-

änderungen, die das Spektrum beim Ammoniak-Verlust erleidet, ohne Kommentar ablesbar. Eine Deutung dieser Veränderungen möchten wir vorläufig vermeiden. Eine zahlenmäßige Gegenüberstellung der Spektren von Ammoniakat und ammoniak-freiem Salz, sowie von Chlorid-Ammoniakat und Bromid-Ammoniakat, haben wir schon früher<sup>5)</sup> gegeben.

#### Experimentelle Ergänzungen.

In den folgenden Angaben werden nur diejenigen untersuchten Verbindungen berücksichtigt, die neu sind oder zu besonderen Bemerkungen Veranlassung geben. Wo über die Praseodymverbindungen nichts bemerkt wurde, erwiesen sie sich als mit den Angaben der Literatur im Einklang.

Wasserfreies Ammonium-Doppelnitrat,  $(\text{NH}_4)_2\text{Pr}(\text{NO}_3)_5$ : Das hydratische Salz mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  schmilzt beim Erhitzen, wird bei  $100^\circ$  schwierig, bei  $130^\circ$  leichter wasser-frei und löst sich dann in Wasser noch ohne jeden Rückstand, enthält also kein basisches Salz. Bei  $160^\circ$  findet Zersetzung unter Bildung von Säure-Nebeln statt.

2.6726 g  $(\text{NH}_4)_2\text{Pr}(\text{NO}_3)_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  verloren bei  $130^\circ$  0.3658 g  $\text{H}_2\text{O}$ , d. h. 13.68, ber. für  $4\text{H}_2\text{O}$  13.31.

Praseodymnitrat-Ammoniakate: 1.145 g wasser-freies  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$  addierten bei  $0^\circ$  0.64 g  $\text{NH}_3$ , entsprechend 11.2 Mol. Die Substanz schwoh dabei nicht so stark auf, wie dies sonst bei Bildung gesättigter Ammoniakate auf trockenem Wege der Fall ist. Die Farbe des Ammoniakates war das gewöhnliche Grün der Praseodymsalze. Sein Zersetzungspunkt lag bei  $14^\circ$ , wo der Abbau bis zu einem Gehalt von 0.41 g  $\text{NH}_3$ , entsprechend 7.7 Mol., also nahezu deren 8, erfolgte. Bei weiterem Erwärmen vollzog sich der Abbau über eine regelmäßige Reihe fester Lösungen hin, bis bei etwa  $90^\circ$  die Zusammensetzung  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{NH}_3$  erreicht war.

Die Substanz enthielt bei:

Temp. ...	37	48	84	98.5 <sup>0</sup>
g $\text{NH}_3$ ...	0.40	0.35	0.29	0.28
Mol. $\text{NH}_3$ .	7.0	6.1	5.1	4.9

Das Verhalten bei höherer Temperatur wurde noch nicht studiert. Es scheint aber das Pentammin hier ein gewisses Existenzgebiet zu besitzen.

Praseodymphosphit,  $\text{Pr}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : 1.9 g  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  wurden mit einer Lösung von 2.5 g kristallisierter phosphoriger Säure in 10 ccm Wasser angerührt. Es erfolgte Umsetzung unter Bildung einer amorphen, gallertartigen Masse, die später in feine, hellgrüne Nadelchen überging. Die Umwandlung wurde durch mehrstündiges Digerieren auf dem Wasserbade vervollständigt.

0.2879 g Sbst.: 0.7004 g  $\text{HgCl}_2$ . — 0.6134 g Sbst. verloren bei  $80^\circ$  wenig, bei  $115^\circ$  0.0270 g, bei  $160^\circ$  0.0494 g  $\text{H}_2\text{O}$ ; der Rückstand enthielt nunmehr noch 0.5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Bei  $220^\circ$  betrug der Gesamtverlust 0.0584 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Pr}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Ber. P 15.82,  $\text{H}_2\text{O}$  9.39. Gef. P 16.00,  $\text{H}_2\text{O}$  9.52.

Praseodymhydroxyd: Bezüglich desselben ist zu bemerken, daß die Herstellung einer kohlen säure-freien Substanz nur unter besonderer Vorsicht möglich ist. Wir haben deshalb die Herstellung und Spektralbestimmung erneut unternommen und ein differenzierteres Spektrum gefunden, als früher (vergl. unten).

<sup>5)</sup> B. 61, 68 [1928].



Praseodymhypophosphit,  $\text{Pr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$ : Eine 1-proz. Lösung von freier unterphosphoriger Säure wurde durch Schlämmen mit Praseodymoxyd neutralisiert und auf dem Wasserbade abgedunstet. Es beginnt bald Krystallisation eines ziemlich schwerlöslichen Salzes. Das Hypophosphit ist wasserfrei und bildet kleine, dicke, glänzende Prismen von schön lauchgrüner Farbe.

0.4438 g Sbst.: 3.7179 g  $\text{HgCl}_2$  -  $\text{Pr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$ . Ber. P 27.68. Gef. P 27.51.

Praseodym-naphthalin- $\beta$ -sulfonat,  $\text{Pr}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$ : Aus der Lösung berechneter Mengen von naphthalin- $\beta$ -sulfonsaurem Natrium und Praseodymnitrat sofort als voluminöser Niederschlag ausfallend.

0.6138 g Sbst. gaben bei 170° 0.1044 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Pr}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  17.22. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  17.00.

Praseodym-acetyl-acetonat: Die benutzten Lösungen waren  $1/100$ -normal, Schichtdicke 1-10 cm. — Die Schmelze wurde in einem kleinen Trog hergestellt, der aus Objektgläsern zusammengekittet war; ihre Schichtdicke betrug 0.3 mm. Dieser Trog befand sich in einem zylinderförmigen Gefäß aus Eisenblech, das zwei einander gegenüberliegende Löcher hatte, zwecks Ein- und Austritt des durchfallenden Lichtes. Die Untersuchungstemperatur der Schmelze betrug 150°.

Praseodym-succinat,  $\text{Pr}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$ : Das in der Literatur als schwerlöslich angeführte Salz fällt nicht beim Vermischen einer Lösung von Praseodymchlorid mit Bernsteinsäure, wohl aber bei Verwendung von bernsteinsaurem Ammonium. Es bildet einen voluminösen, grünlichweißen Niederschlag ohne erkennbare Krystallform. Der Wasser-Verlust beträgt bei 130° 3 Mol., bei 160° 5 Mol. Das Lanthan-succinat wird ebenfalls als Pentahydrat beschrieben.

0.2428 g Sbst.: 0.1150 g  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  bzw. 0.1117 g  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . -- 0.4584 g Sbst. verloren bei 130° 0.0335 g  $\text{H}_2\text{O}$ , bei 160° 0.0557 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Pr}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Pr 39.20,  $\text{H}_2\text{O}$  12.5. Gef. Pr 39.20,  $\text{H}_2\text{O}$  12.2.

Praseodymperchlorat: Darstellung durch Digestion von Perchlorsäure-Lösung mit überschüssigem  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , Filtrieren und Eindunsten. Große, durchsichtige, hygroskopische Krystalle, die 23.15 bzw. 23.20%  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  enthielten, jedoch einen Überschuß von etwa  $1/4$  Mol.  $\text{HClO}_4$  auf jedes Mol.  $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3$ , 8  $\text{H}_2\text{O}$ , nämlich 53.67%  $\text{ClO}_4$ . Die im Vakuum über Calciumchlorid gewichtskonstant gewordene Substanz beginnt erst gegen 100° Wasser abzugeben, bei höherer Temperatur tritt etwas Zersetzung ein.

Das sehr hygroskopische Chlorat läßt sich in gleicher Weise herstellen.

Praseodymjodat,  $\text{Pr}(\text{JO}_3)_3$ , 4  $\text{H}_2\text{O}$ : Durch Fällung der Lösung des Nitrats mit Kaliumjodat und mehrstündiges Digerieren.

0.2919 g Sbst.: 0.0285 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2608 g Sbst. (entwässert): 0.1112 g  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ .  $\text{Pr}(\text{JO}_3)_3$ , 4  $\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  9.76,  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$  42.80. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  9.89,  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$  42.64.

Praseodymperjodat, 2  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , 3  $\text{J}_2\text{O}_7$ , 24  $\text{H}_2\text{O}$ : Praseodymoxyd wird in Essigsäure gelöst und dann mit der für  $\text{Pr}(\text{JO}_4)_3$  berechneten Menge von Perjodsäure versetzt. Der ausfallende Niederschlag ist zuerst schleimig, gallertig und wird bei einigem Stehen auf dem Wasserbade feinkrystallinisch. 1 g  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  liefert 2.3 g Salz. Ein saureres Salz konnte nicht erhalten werden.

0.1273 g Sbst. verbr. 28.2 ccm  $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , entspr. 0.0672 g  $\text{JO}_4$ . -- 0.1713 g Sbst.: 0.0850 g  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ .

2  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ , 3  $\text{J}_2\text{O}_7$ , 24  $\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Pr 25.74,  $\text{JO}_4$  52.34. Gef. Pr 25.07,  $\text{JO}_4$  52.79.

Der Wasser-Verlust betrug bei 180° 13.25% und war auch bei 240° nicht höher, während der Gesamt-Wassergehalt 16.45% beträgt.

Praseodymbromid-Ammoniakate: Wasser-freies Praseodymbromid, dargestellt durch langsames Erhitzen von hydratischem Praseodymbromid mit festem Ammoniumbromid, bis das letztere absublimiert war, wurde in früher beschriebener Weise mit gasförmigem Ammoniak behandelt und ergab unter starkem Aufschwellen bei Zimmer-Temperatur ein Produkt mit 9 Mol. Ammoniak, das über eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen abgebaut werden konnte und bei etwa 67° eine Zusammensetzung zwischen Hexammin und Pentammin erreicht hatte. Dies war bis 101° beständig, wo es zum Tetrammin zerfiel. Das Tetrammin wird abermals über eine Reihe fester Lösungen sehr regelmäßig bis zu einem Produkt mit etwa 1.5 Mol.  $\text{NH}_3$  abgebaut, was bei ungefähr 200° erreicht ist. Letzteres ist stabil bis 347°, wo es wieder Ammoniak abgibt, derart, daß es bei 400° noch eine sehr geringe Menge davon ( $1/2$  Mol.?) enthält. Die Abbaukurve wird durch Fig. 3

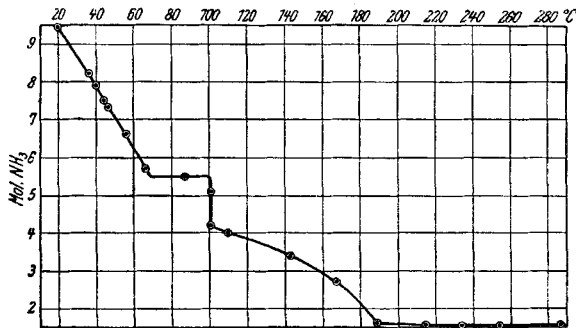


Fig. 3. Thermischer Abbau von  $\text{PrBr}_3 \cdot n \text{NH}_3$ .

dargestellt. Der Gehalt der Abbauprodukte an Ammoniak bei verschiedenen Temperaturen geht aus folgender Tabelle hervor:

3.10 g wasser-freies Praseodymbromid hielten bei:

Temp. ..	20	38	40	42	48	57	67°			
g $\text{NH}_3$ ..	1.23	1.32	1.06	1.03	1.00	0.9	0.78			
Mol. $\text{NH}_3$ ..	9.0	8.2	7.9	7.5	7.3	6.6	5.7			
Temp. ..	87	100	101	110	143	177	199	215	288	324°
g $\text{NH}_3$ ..	0.76	0.70	0.58	0.55	0.46	0.37	0.23	0.22	0.20	0.198
Mol. $\text{NH}_3$ ..	5.5	5.1	4.2	4.0	3.4	2.72	1.65	1.6	1.5	1.4

### Reflexionsspektren.

Praseodym phosphit. — Das Trihydrat und besonders das wasser-freie Salz geben ganz verwischte Spektren mit wenig Linien. Das Salz mit 0.5  $\text{H}_2\text{O}$  gibt dagegen ein sehr differenziertes Spektrum mit neuen Linien am kurzwelligen Ende, die bei weiterem Entwässern wieder verschwinden:

$\text{Pr}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — 443.8—445.8 (7); 469.5—470.3 (5); 481.8—483.8 (10).

$\text{Pr}_2(\text{HPO}_3)_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . — 438.5—440.2 (8); 444—446.2 (6); 462—464 (3); 468.5—470.2 (4); 471.8—473.3 (2); 473.8—475 (3); 479.6—480.1 (10); 480.3—481.1 (10); 481.8—482.9 (10); 483.1—484.1 (10); 485.5—487.5 (8); 577.5—578.5 (2).

$\text{Pr}_2(\text{HPO}_3)_3$ , wasser-frei. — 440—450 (6); 470—472 (8); 482—484 (10).

Hypophosphit  $\text{Pr}(\text{H}_2\text{PO}_2)_3$ . — 443—447 (4), darin 444.5—446 (7); 469.5—470 (5); 471—472.5 (10); 481.8—482.2 (8); 482.6—483.3 (10); 484.8—485.8 (5); 580—582 (4); 583—585 (4); 589—593 (7); 600—601.5 (3).

- Perchlorat.  $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3, 8\text{H}_2\text{O}$ . — 436.5—450 (8); 467—471 (7); 481—483 (10); 582—600 (8).
- Jodat.  $\text{Pr}(\text{JO}_3)_3, 4\text{H}_2\text{O}$ . — 446—449 (4); 471—473 (4); 483.5—486 (10).
- $\text{Pr}(\text{JO}_3)_3$ , wasser-frei. — Spektrum sehr undeutlich. 443—451 (?); 472—475 (6); 484—487 (10).
- Perjodat.  $2\text{Pr}_2\text{O}_3, 3\text{J}_2\text{O}_7, 24\text{H}_2\text{O}$ . — 444—448 (6); 468.5—475 (4); 483—487 (10).
- Chloroplatinat. — 587.5—590.5 (10); 595—597.5 (5).
- $\beta$ -Naphthalin-sulfonat.  $\text{Pr}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$ . — 443.3—444.2 (5); 444.5—446 (7); 469.5—470.5 (4); 482.2—483 (10).
- $\beta$ -Naphthalin-sulfonat, wasser-frei. 481.8—482.4 sehr deutlich.
- Succinat  $\text{Pr}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3, 5\text{H}_2\text{O}$ . — 443.5—449 (7); 469.5—472 (4); 482.2—486.2 (10).
- $\text{Pr}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . — 444—449 (8); 469—472.8 (4); 484—486.5 (10).
- $\text{Pr}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3$ , wasser-frei. — 444—449 (8); 469—470.8 (4); 471.2—473.8 (4); 480—481.3 (5); 484—486.5 (10).
- Acetyl-acetonat.  $\text{Pr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3, 2.5\text{H}_2\text{O}$ . — 441—445.7 (6); 471.2—472.8 (8); 484.5—485 (10); 488.5—489.4 (8); 577.5—579 (4); 588—589 (2); 602.5—603.5 (5).
- Acetyl-acetonat, wasser-frei. — 439—446 (3); 446.5—451 (3); 472.5—475 (2); 484—486 (10).
- Acetyl-acetonat, geschmolzen. — 439—451; 471—474; 484—487.5 (alle gleich hell). Unterkühlt sowie wieder glasig erstarrte Schmelze damit identisch.
- Acetyl-acetonat, alkohol. Lösung. — 439.5—446; 447—451; 471—473.5; 483—485.5 (alle fast gleich hell); 590—593; 600—603 (schwächer).
- Acetyl-acetonat,  $\text{CS}_2$ -Lösung. — 443—451; 470.5—476.5; 485.5—486.5.
- Ammonium-Praseodymnitrat.  $(\text{NH}_4)_2\text{Pr}(\text{NO}_3)_5$  entwässert. — 437.5—448.8 (8); 452—453 (2); 468.2—470.4 (3); 478—480 (4); 481.6—484.3 (Trennung in der Mitte) (10); 486.2—487.8 (4); 492—494 (4); 588—597.5 (8); 607—609 (3).
- Basisches Sulfat.  $\text{Pr}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$ . — 445.8—446.2 (7); 471.9—473 (8); 477.5—478.2 (7); 481.6—482.1 (2); 485—486 (1); 488.5—490.2 (3); 491.8—493.2 (10); 498.5—500.5 (3); 592—593 (3); 599—601 (2); 608—609 (3).
- Nitrat-Ammoniakat.  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3, 7.7$  bis  $4.9 \text{NH}_3$ . — Zeolithische Reihe, alle Spektren von gleicher Lage. 445.5—448.2 (8); 448.4—451.5 (6); 471—473 (6); 474—476 (3); 485—486 (10); 487.5—489 (7); 589—594.5 (3); 594.5—597 (8); 597.5—600 (4).
- Fällung mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ; bei  $150^\circ$  getr. — 447.5—450.3 (8); 473.6—474.8 (6); 485.5—487.2 (10); 590.5—595 (3); 599.5—602.5 (3). Ungetrocknete Sbst. nahezu gleiches Spektrum.
- Bromid-Ammoniakate.  $\text{PrBr}_3, 9$  bis  $7.3 \text{NH}_3$ . — 449.2—450.5 (10); 474.2—475.8 (6); 488—489 (10); 600—602 (4).
- $\text{PrBr}_3, 5.7$  bis  $5.1 \text{NH}_3$ . — 446—449.2 (7); 450—451.2 (9); 472—474.2 (2); 475—476.3 (4); 486.9—488.5 (10); 595—597 (2); 602—604 (2).
- $\text{PrBr}_3, 4.0$  bis  $3.4 \text{NH}_3$ . — Wie voriges, dazu 459—460.5 (1); 480—481 (2); 495 bis 496 (5).
- $\text{PrBr}_3, 2.72 \text{NH}_3$ . — 446—448 (1); 450—453 (3); 458—460 (2); 474—476 (2); 479 bis 481 (3); 484—486 (3); 486—487.5 (10); 493.5—495 (8); 498—502 (3).
- $\text{PrBr}_3, 1.5 \text{NH}_3$ . — 448—449 (1); 450—452 (1); 458—460 (1); 475.5—476.5 (1); 483—484 (5); 489—490 (10); 494—495 (6); 499—502 (4).
- $\text{Pr}(\text{OH})_3$ . — 441—443.5 (6); 449.5—451.5 (6); 453.8—455 (2); Bande 468—480 (2), darin: 470.8—471.3 (4); 473.8—474.3; 476.8—477.2 (3); 485—485.5 (10); 486—487.5 (5); 488—489 (5); 580—612 (Bande), darin: 580—584 (2); 587—590 (3); 590.5—593 (4); 595—598 (4); 602.5—606 (3); 607—609.5 (3).

Bern, Anorgan. Laborat. d. Universität.