

236. Fritz Ephraim und Priyadarajan Rây: Über Spektralverschiebung bei Neodymverbindungen.

(Eingegangen am 18. April 1929.)

Nachdem wir nunmehr die Beeinflussung des Reflexionsspektrums von Praseodymverbindungen bei Wechsel des Anions ausführlich untersucht haben¹⁾, sollte festgestellt werden, ob die daselbst gefundenen Ergebnisse auf Verbindungen anderer seltener Erden übertragbar sind. Es war von vornherein wahrscheinlich, daß dies der Fall sein würde, und die Analogie wurde vollauf bestätigt. Ein Vorzug des Praseodymspektrums bei diesen Untersuchungen liegt jedoch in seiner großen Einfachheit, seiner Linienarmut, welche beim Vergleich verschiedener Verbindungen sofort sichtbar werden läßt, welche Linien einander entsprechen. Die jetzt von uns untersuchten Neodym- und Samariumspektren sind viel linienreicher, und bei den hier auftretenden Kanellierungen der Banden ist aus der bloßen Betrachtung nicht immer einwandfrei ersichtlich, welche Linien der verschiedenen Verbindungen verglichen werden müssen. Dennoch sind sicher vergleichbare Linien auffindbar. Am besten geeignet hierfür ist für Neodymverbindungen das Helligkeitsmaximum der bei etwa 430 m μ gelegenen Bande. Seine Lage ist aus folgender Tabelle ersichtlich, in der zum Vergleich die Lage der Hauptlinie (früher mit II. bezeichnet) der entsprechenden Praseodymverbindung beigegeben ist:

	Nd	Pr		Nd	Pr
MeF ₃ ..	426.5 m μ	468 m μ	(NH ₄) ₂ Me(NO ₃) ₆ , 4 H ₂ O	426.1 m μ	464 m μ
Me(OH) ₃	429.5 ..	474 ..	(NH ₄) ₂ Me(NO ₃) ₅	427.9 ..	469.2 m μ
MeCl ₃ ...	431.3 ..	475.5 m μ	Me ₂ (SO ₄) ₃ , 8 H ₂ O	428.5 ..	470.4 ..
MeBr ₃ ..	433.4 ..	478.8 ..	Me ₂ (SO ₄) ₃	429.1 ..	470 ..
Me ₂ O ₃ ..	437.8 ..	485 ..	Me ₂ (C ₂ O ₄) ₃ , 10 H ₂ O ..	429.9 ..	470 ..
			Me ₂ (HPO ₃) ₃	430.2 ..	471 ..
			Me ₃ (HPO ₃) ₃ , aq	431.0 ..	469.9 ..
			Me ₂ O ₃ , SO ₃	434.0 ..	472 ..

Der Verlauf ist innerhalb der subjektiven Beobachtungsfehler bei den Praseodym- und Neodymverbindungen durchaus analog. Die Verschiebung ist jedoch in der Halogenid-Oxyd-Gruppe bei den Praseodymverbindungen im Vergleich mit den Neodymverbindungen größer als in der Gruppe der sauerstoff-haltigen Salze, eine Erscheinung, deren Ursache in der „Lanthaniden-Kontraktion“ zu sehen ist, und auf die bei der demnächst erfolgenden Besprechung der Samariumverbindungen ausführlicher zurückzukommen ist.

In Fig. 1 sind fünf Spektren von Neodymverbindungen zusammengestellt, in denen, wenn auch die Zuordnung der einzelnen Linien schwer ist, wenigstens gewisse Liniengruppen erkennbar sind, und deren Verschiebungsgrad in den Verbindungen wohl schon durch bloßen Anblick ersichtlich ist. Fig. 2 enthält ferner die Spektren der vier wasser-freien Neodymhalogenide. Selbst wenn man hier auf den Vergleich der einzelnen Linien

¹⁾ vergl. voranstehende Arbeit.

verzichtet, ist die Rot-Verschiebung der zusammengehörigen Liniengruppen von Fluorid zum Jodid sofort erkennbar. Auffällig ist, daß die Liniengruppe 620–630 μ nur beim Chlorid sichtbar war, ebenso, daß die für die drei

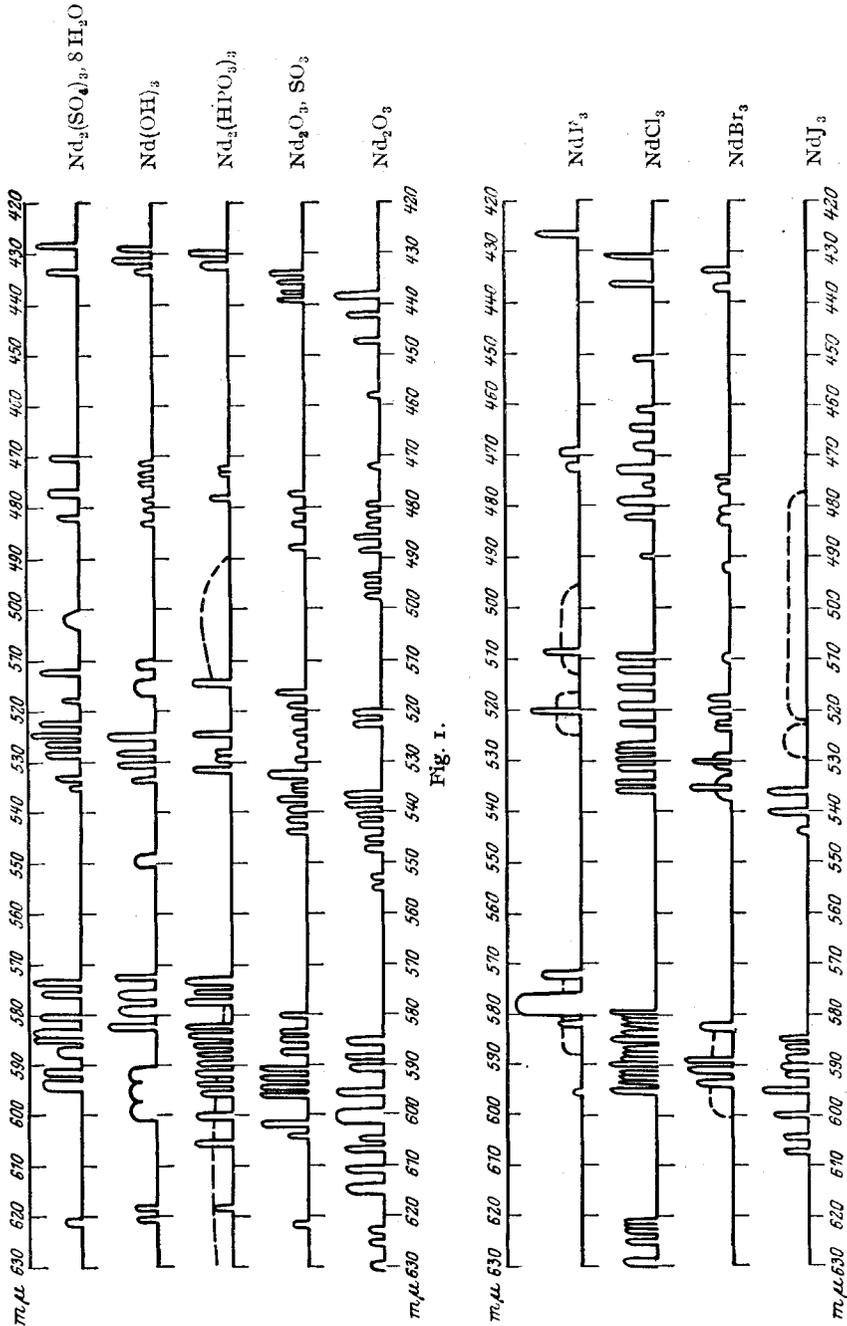


Fig. 1.

Fig. 2.

niederen Halogenide so charakteristische Anfangslinie des Spektrums um 430 μ beim Jodid unauffindbar blieb. Es darf kaum angenommen werden, daß diese Linie nicht existiert; es scheint oft an der Art des Präparates zu liegen (Krystallgröße), ob die Absorptionslinien deutlich werden. Auch werden Linien des Erdmetalls zuweilen durch Totalabsorption infolge von Verbindungsfarben verdeckt, die nicht vom Metallatom an sich herrühren, sondern durch Kombination des Metalls mit dem Anion in Form längerer Banden auftreten. Vergleiche sollten daher in erster Linie an den beobachteten Linien gezogen werden, und auf das oft nur scheinbare Ausfallen von Linien oder ihre Intensitäts-Abschwächung sollte weniger Wert gelegt werden. Auch hierauf wird gelegentlich der Samariumverbindungen zurückzukommen sein. Mit im Hinblick hierauf wurde auf die Wiedergabe der Spektren sämtlicher Neodymverbindungen in Tafelform verzichtet. Diese Bilder sind wegen der Vielheit der Linien und der durch unsere Mittel nicht ausführbaren Entwirrung gewisser Banden nicht sehr übersichtlich. Es muß in dieser Beziehung auf das unten wiedergegebene Zahlenmaterial verwiesen werden.

Eine Besprechung einzelner Verbindungen im experimentellen Teil findet wieder nur dort statt, wo die Verbindungen neu sind oder zu besonderer Besprechung Veranlassung geben.

Beschreibung der Versuche.

Neodymfluorid, wasser-haltig: Fällt man die Lösung des Chlorids mit Flußsäure, so setzt sich der sehr schleimige Niederschlag beim Erhitzen zum Sieden zu rötlichblauen Flocken zusammen. Filtriert man diese ab und läßt sie 12 Stdn. an der Luft stehen, so verliert sich der blaue Farbton, und das Produkt wird ausgesprochen rosa. Beide Verbindungen haben aber bezüglich ihrer Absorptionslinien nahezu genau das gleiche Spektrum. Ein Unterschied besteht vielleicht im Bezirk um 580 μ , ferner konnte die in dem rosa Präparat auftretende Linie bei 619—620 μ in dem blauen nicht beobachtet werden.

Ein auffällig blauer Farbton trat auch im hydratischen Carbonat auf. Es ist möglich, daß hier im Rot diffuse Absorptionsbanden vorhanden sind, die schlecht zur Beobachtung kommen, weil sie sich in einzelne Linien nicht auflösen lassen.

Ammonium-Doppelnitrat, $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5](\text{NH}_4)_2$: Das Salz, das 4 Mol. H_2O enthält, läßt sich unzersetzt entwässern, wie beim Praseodymsalz beschrieben (vergl. voranstehende Arbeit).

4.830 g Sbst.: 0.6573 g H_2O .

$[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5](\text{NH}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 13.23. Gef. H_2O 13.61.

Neodym phosphit, $\text{Nd}_2(\text{HPO}_3)_3, 4.5\text{H}_2\text{O}$: Darstellung ebenfalls wie diejenige des kürzlich beschriebenen Praseodymsalzes, das jedoch nur 3 Mol. Wasser enthielt.

0.4588 g Sbst.: 1.0696 g HgCl , 0.1183 g H_2O (105°), 0.1322 g H_2O (155°), 0.1395 g H_2O (175°), dann bis 225° kein weiterer Verlust. Der Verlust bei 105° betrug 11.33%, der bei 155° 12.66.

$\text{Nd}_2(\text{HPO}_3)_3, 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. P 15.28, H_2O 13.36. Gef. P 15.34, H_2O 13.50.

Das Spektrum nach Verlust von 4 und $4\frac{1}{2}$ Mol. H_2O ist identisch; es ist also wohl kein Konstitutions-Wasser ausgetreten.

Für die Aufnahme des Hydroxyds wurde ein unter sorgfältigem Ausschluß von Kohlensäure hergestelltes Präparat verwendet. Die Kohlensäure läßt sich, einmal gebunden, nur schwer austreiben. Das käufliche Oxyd erwies sich ebenfalls als basisches Carbonat, nahezu von der Formel $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$, (CO_2 -Gehalt 11.76% statt 12.52%), in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Preiss und Rainer²⁾, die dies Carbonat als besonders stabil befanden. In der Tat verlor es beim Glühen im Porzellantiegel auf starkem Brenner nicht an Gewicht, sondern erst über einem kräftigen Teclu. Das Spektrum eines so erhaltenen Neodymoxyds war völlig identisch mit dem im Knallgas-Gebläse geschmolzenen, Existenz verschiedener Modifikationen durch das Spektrum war nicht zu bemerken, in Übereinstimmung mit den auf diesen Temperatur-Bezirk bezüglichen Untersuchungen von Goldschmidt³⁾. Das kohlen säure-freie Oxyd ist ganz bedeutend röter als das basische Carbonat. Auch das basische Sulfat, $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, ist durch Glühen von $\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$ sogar über einem Teclu-Brenner erhältlich und von großem Existenz-Bereich.

Neodymjodid, NdJ_3 : Das wasser-freie Salz läßt sich, wie die Praseodymverbindung, rein herstellen durch vorsichtiges Erhitzen eines Gemenges von wasser-haltigem Jodid mit Ammoniumjodid, bis letzteres absublimiert ist. Der Rückstand hat die gewöhnliche Farbe der Neodymsalze, jedoch mit einem Stich ins Gelbliche. Ob dieser von Spuren beigemengten Jodes herrührt, läßt sich nicht sagen. Vielleicht ist der Einfluß dieser Färbung im violetten Teil des Spektrums die Ursache, daß die sonst charakteristische Linie um $430 \text{ m}\mu$ hier nicht zu beobachten ist.

Neodymbromid-Ammoniakate: 3.368 g wasser-freies Neodymbromid absorbierten bei Zimmer-Temperatur mehr als 8 Mol. Ammoniak. Bei 30° war das Produkt nahezu Oktamin; Abbau erfolgte dann über eine Reihe fester Lösungen, so daß bei etwa 69° Hexamin(5.5-Ammin?) erreicht war. Von sonstigen definierten Amminen ließ sich noch das Monamin über ein größeres Existenz-Gebiet nachweisen; ferner liegt das Triamin am Ende einer vom Hexamin ausgehenden Abbaukurve fester Lösungen, wie die folgenden Zahlen sowie die Kurve, Fig. 3, zeigen:

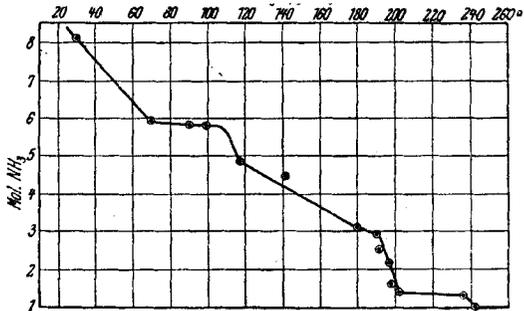


Fig. 3. Thermischer Abbau von $\text{NdBr}_3 \cdot n \text{NH}_3$.

3.37 g wasser-freies NdBr_3 enthielten bei:

Temp.	30	69	90	99	117	141	180	190	191 ^{a)}
g NH_3	1.22	0.89	0.88	0.88	0.74	0.68	0.47	0.44	0.38
Mol. NH_3	8.1	5.9	5.8	5.8	4.85	4.45	3.1	2.9	2.5
Temp.	193	198	202	236	242	351	355	368 ^{b)}	
g NH_3	0.33	0.24	0.22	0.21	0.16	0.15	0.13	0.08	
Mol. NH_3	2.16	1.57	1.4	1.3	1.0	0.9	0.8	0.5	

^{a)} Ztschr. anorgan. Chem. **131**, 291 [1923].

^{b)} Geochem. Verteilungs-Gesetze IV, 8 [1925].

Reflexionsspektren.

NdCl_3 , wasser-frei. — 431.1—431.5 (10); 435.8—436.9 (9); 450—451 (4); 461.7 bis 462.2 (3); 464—465.5 (5); 467.5—469 (4); 472—474 (8); 475.8—476.2 (2); 478—480 (8); 481.9—482.3 (6); 489.5—490.5 (3). — Gruppe mit Helligkeit 8: 509—510; 511.5 bis 512.5; 515—516; 518—520; 522.5—523.5; 526—527.1; 527.3—528.6; 528.8—530; 530.5 bis 531.8; 534—534.9; 535.1—535.6. — Gruppe mit Helligkeit 10: 579.5—580; 580.3 bis 595.5 enge Kanellierung, besonders hell bei 585, 590, 595. — Gruppe mit Helligkeit 7: 621—622; 622.7—623; 624.5—626; 628.5—630.

NdBr_3 , wasser-frei. — 433.6—433.8 (5); 436.5—438 (3); 474—474.8 (3); 475.2 bis 478 (3); 480—481.8 (2); 482.2—484 (2); 491—493 (1); 509—511 (2); 517.6—518.2 (5); 519.8—520.8 (5); 522.3—523 (4); 523.5—524.5 (4); 529—532 (4), darin 530—530.5 (8); 533—538 (4); darin 535—535.5 (8); 582—583.5 (7); 589—590 (10); 590.2—591.5 (10); 593—594.5 (8); schwächere Bande bis 601.5.

NdJ_3 , wasser-frei. — 477—522 Bande mit zahlreichen Linien (4); 522.5—529 desgl. (5); 535.5—536.5 (8); 539.8—540.3 (8); 543.5—544.5 (2); 584.7—585.2 (6); 585.8 bis 586.8 (5); 587.8—589.8 (5); 590—590.8 (6); 591.2—592.5 (5); 595—596 (10); 599.6 bis 600.4 (7); 604—605 (5); 607—608 (5).

NdF_3 , aq. rötlichblau. — 426—427 (3); 469—470 (1); 472—476 (1); 508—509 (5) enthalten in 500—512 (3); 519.5—520.5 (10) enthalten in 518—524 (5); 571.5—573 (8) enthalten in 569—573.5 (6); 575.5—580.5 (9); 581—582.5 (5).

NdF_3 , aq. rosa. — 525.9—527 (8); 554—561 (2); 568.2—569.8 (4); 572—574 (3); 508—509 (8) enthalten in 495—513 (6); 519.5—520.5 (10) enthalten in 517—525 (8); 567—574 Mitte am hellsten (10); 576—588 Mitte am hellsten (10); 595—596 (1); 619 bis 620 (4).

Nd_2O_3 . — 437.5—438.2 (9); 442—442.6 (6); 446.9—447.5 (5); 457.9—458.2 (2); 471—472.5 (2); 479—480 (3); 481—482.2 (3); 483.5—484.1 (3); 485.6—486.1 (5); 487.2 bis 488 (4); 493—494 (2); 495—496 (2); 497—498 (2); 519.5—521 (6); 522—523 (6); 536—537 (8); 538—539 (8); 540—541 (5); 542—543 (5); 544.8—546 (4); 546.5—548 (4); 552.5—553.8 (2); 554—555.5 (2); 584.6—586 (8); 588—589 (8); 590—591 (7); 594.5 bis 596 (10); 598.5—601.5 (10); 604.5—605 (5); 606—607 (8); 610—611.5 (8); 613.5—615.5 (8); 622—623.5 (3); 624.5—626 (3); 629—631 (3).

$\text{Nd}(\text{OH})_3$. — 429.2—429.8 (8); 431.6—432.0 (8); 433.8—434 (4); 435.9—436.1 (4); 470.5—471.5 (3); 472—473 (3); 474.3—475.5 (3); 477—478 (2); 480—481 (2); 482.5 bis 483.5 (2); 509—512 (4); 513—517 (4); 524.5—526 (10); 527.8—528.5 (8); 530—531 (8); 533—534 (5); 548—551 (5); 572—573 (9); 575—577 (8); 578—580 (8); 582—583 (10); 590—601 (6) kanelliert, zwei dunkle Stellen bei ca. 593 und 597; 618—619 (5); 620—621 (4).

$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — 428—429 (8); 433.3—434 (6); 469.5—470.5 (6); 476.5—478 (7); 481.5—482.5 (4); 500—504 (3); 511.5—512.5 (8); 517.5—518 (3); 522.3—522.7 (8); 524.7—525.1 (10); 526—527 (7); 528—529 (7); 532.5—533.5 (5); 534.8—535.2 (2); 573 bis 574 (10); 575.5—576.5 (8); 579.8—581 (9); 582.5—584.5 (10); 584.7—585.2 (10); 586—588.5 (7); 590.5—592 (8); 593—595.1 (8); 620—622 (3).

$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3$, wasser-frei. — Hauptlinien: 429—429.2 (8); 432.2—432.8 (6); 470.2 bis 471.2 (5); 474—476 (6); 509.5—511 (8); 522—523.5 (8); 524.5—525.5 (8); 526.5 bis 527.5 (8); 531—532 (9); 533—534.5 (10); 589—590 (6); 590.5—594.5 (5).

$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$. — 433.8—434.2 (7); 435.8—436.2 (5); 437.8—438 (4); 439—439.6 (5); 477—478 (3); 480.8—481.5 (2); 483—484 (2); 487.5—488.5 (3); 516—517 (6); 518.5 bis 519.5 (4); 521—522 (3); 524—525 (3); 526—527.5 (2); 529.5—530 (2); 532—534 (8); 534.5—535 (3); 535.3—536 (3); 537—538 (6); 539—540.5 (4); 541—542 (4); 543.5—544 (4); 579.5—580.5 (6); 583—584 (6); 584.5—585.2 (6); 587—588 (6); 590.5—591.5 (10); 592—593 (10); 594.5—595 (10); 595.2—596.2 (10); 601—602.5 (10); 603.5—604.2 (4); 621—622 (3).

$\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. — 429.6—430.2 (6); 471—472 (2); 477—478.5 (1); 479—480.5 (1); 523.5—524.5 (6); 525—526 (6); 529—530 (3); 574—575 (7); 575.5—576.5 (7); 579 bis 580 (10); 581—583 (10); 586—587 (7).

$(\text{NH}_4)_2\text{Nd}(\text{NO}_3)_6, 4\text{H}_2\text{O}$. — 426—426.3 (8); 427.5—427.8 (5); 455—560 (1); 469.5 bis 470.5 (1); 496—509 (von 1—8 ansteigend); 509—511 (10); 512—520 (3); 520—521 (8); 521.2—525 (10); 536.5—537.5 (10); 566—598 (7); darin 570—571 (10); 580—581 (10); 614.8—615.2 (3); 619—620 (3).

$(\text{NH}_4)_2\text{Nd}(\text{NO}_3)_6$, wasser-frei. — 427.5—428.4 (8); 437.6—438.5 (5); 453.5—457.5 (3); 457.8—460.3 (4); 464.5—466.5 (2); 469.5—471.2 (6); 472—473.7 (6); 474—475.5 (6); 482—484 (2); 489—491 (1). Allgemeine Aufhellung von 500 bis > 650; darin hervortretend: 509—512 (2); 517—519 (5); 523—526 (5); 529.5—530.5 (8); 535—537.3 (8). Von hier bis 565 schwache Kanellierung (1); 565—590.5 helle Bande (9); 593—597 (8); 615—618 (8); 620—622 (10); 650—652 (10).

$\text{Nd}_2(\text{HPO}_4)_3, 4\text{H}_2\text{O}$. — 430.5—431.5 (7); 471.8—472.4 (3); 478.5—479.5 (3); Bande 478.5—525, Maximum 500—510 (4); 514—516 (5); 526.8—527.8 (8); darauf Schraffierung (2 Linien) bis 531; 534—535.5 (4); 539.5—540.5 (3); 574—575 (10); Bande 572 > 600 (6), darin: 579.5—581 (10, gespalten); 582.5—592 Schraffierung (8—5); 594.5—597 (5); 599.5—600.5 (3).

$\text{Nd}_2(\text{HPO}_4)_3, 0.5\text{H}_2\text{O}$ und wasser-frei. — 429.8—430.5 (8); 431.8—433.3 (5); 472.2—474.2 (2), gespalten; 477.5—478.2 (4); 513.5—515 (8); Bande 490—515, Maximum ca. 502 (6); 524.5—525 (8); 527.5—528.5 (3); 529—530 (3); 531—531.8 (8); Bande ab 571, darin: 572.5—574.5 (10); 575—576 (8); 576.5—578 (10); 582—596, kanellierte Bande aus etwa 8 Linien (10—7); 599—601 (8); 605—606 (8); 618—619 (4).

237. Hans Werner: Studien über die Stabilität von Suspensionen dispergierter grober Teilchen in Lösungen, IV.¹⁾: Entstehung und Abbau von Flüssigkeitshüllen in Suspensionen von Bolus alba. Ein Beitrag zur Kenntnis der umkehrbaren Sol-Gel-Umwandlung, der Thixotropie²⁾.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 20. April 1929.)

Viele Gele lassen sich durch Schütteln, Rühren oder ähnliche mechanische Einwirkungen in ein Sol verwandeln. Hört die mechanische Einwirkung auf, so verwandelt sich das Sol wieder in das Gel zurück³⁾. Bisher wurde dieser Vorgang fast ausschließlich an Systemen untersucht, deren Teilchen so klein waren, daß sie sich unter dem Mikroskop nicht mehr erkennen ließen⁴⁾. Wohl vor allem deshalb ist über den Bau dieser Gele, namentlich über ihre quantitative Zusammensetzung, erst wenig Sicheres bekannt. Günstiger für die Untersuchung sind entsprechende Vorgänge in grobdispersen Systemen. Fügt man wäßrigen Suspensionen von Bolus alba eine geeignete Menge

¹⁾ Studien über die Stabilität von Suspensionen dispergierter grober Teilchen in Lösungen, III.: B. **61**, 802—809 [1928].

²⁾ Der Ausdruck „Thixotropie“ wurde von Péterfi, Arch. Entwickl.-Mechanik d. Organismen **112**, 660 [1927], eingeführt; vergl. hierzu: H. Freundlich, B. **61**, 2227 [1928]; Kolloid-Ztschr. **46**, 290 [1928].

³⁾ vergl. hierzu: H. Freundlich, B. **61**, 2219—2233 [1928]; Kolloid-Ztschr. **46**, 289—299 [1928].

⁴⁾ Als einziges System mit größeren Teilchen wurde bisher ein Teig aus dem natürlichen Silicat Bentonit und Wasser untersucht. Aber auch diese Teilchen, deren Ausmaße zu 1, 0.1 und 0.01 μ geschätzt wurden, waren nur in einer Dimension mikroskopisch sichtbar; vergl. hierzu: H. Freundlich, Kolloid-Ztschr. **46**, 295 [1928]; A. v. Buzágh, Kolloid-Ztschr. **47**, 223—229 [1929].