

Lösung, welche dann die Enddrehung der *d*-Glykuronsäure zeigte, wurde unter jedesmaliger Zugabe von 20 ccm Wasser 4-mal auf dem Wasserbade zum Sirup eingengt. Nach Animpfen erfolgte sofortige Krystallisation in den für *d*-Glykuron charakteristischen, derben Prismen. Die Masse wurde mit 90-proz. Alkohol verrieben, abgesaugt, mit 96-proz. Alkohol und mit Äther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 175—176°, entsprechend den Befunden von Rehorst<sup>7)</sup>.

Spez. Drehung in wäßr. Lösung ( $l = 2, c = 1.856$ ):  $\alpha_D^{23.5} = +0.70^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{23.5} = +18.9^\circ$  (entspr. den Literatur-Angaben). — 0.1021 g Subst. hatten nach 1-stdg. Stehen mit 15 ccm  $n_{10}$ -NaOH 5.9 ccm gebunden (ber. 5.82 ccm).

Vorliegende Arbeit wurde mit Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durchgeführt und von Hrn. Prof. Felix Ehrlich mit größtem Entgegenkommen durch Ratschläge unterstützt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen verbindlichen Dank auch an dieser Stelle zum Ausdruck zu bringen.

### 256. Fritz Ephraim und Priyadaranjan Rây: Lanthaniden-Kontraktion und Spektralverschiebung bei Verbindungsbildung. — Änderungen des Samarium-Spektrums.

(Eingegangen am 10. Mai 1929.)

Die Ausdehnung der Untersuchung<sup>1)</sup> über Spektralverschiebung bei Verbindungsbildung auf Samariumverbindungen wurde in erster Linie unternommen, um den Einfluß der Lanthaniden-Kontraktion auf diese Erscheinung zu prüfen. Bei gleicher Wertigkeit der Ionen der seltenen Erden nimmt bekanntlich ihr Volumen mit fortschreitender Ordnungszahl ab, d. h. in den späteren Gliedern werden die Elektronen von der Kernladung fester gehalten. Dementsprechend ist ein Hinüberziehen derselben durch den Säurerest schwieriger. Da wir nun als Ursache für die Verschiebung des Spektrums bei Salzen seltener Erden mit Wechsel des Anions den Wechsel der Energie ansehen<sup>1)</sup>, mit der die Elektronen der 4<sub>f</sub>-Gruppe vom Metallatom gebunden sind, so sollte mit fortschreitender Lanthaniden-Kontraktion, d. h. mit fortschreitender Bindungsfestigkeit der Elektronen am Metallkern, die Wirkung des Anionen-Wechsels sich abschwächen.

Wir glauben, dies erwartete Resultat deutlich gefunden zu haben. Wir dürfen aber nicht verhehlen, daß in der Auswahl unserer Zahlen eine gewisse Willkür gefunden werden kann, dadurch verursacht, daß es, wie bereits in der Abhandlung über die Neodymverbindungen gesagt ist, zuweilen nicht ohne weiteres ersichtlich ist, welche Spektrallinien verglichen werden dürfen. Daß die Spektren der seltenen Erden von äußeren Umständen stark abhängig sind, weiß man seit langem. Daß die Verschiedenheiten aber selbst bei kleiner Variation derart groß sind, wie wir sie festgestellt haben, ist doch unerwartet. Bei den zuerst untersuchten Praseodymverbindungen trat diese Verschiedenheit auch lange nicht so hervor, wie jetzt bei den Samariumsalzen. Recht typisch ist hierfür der Vergleich der Spektren des wasserfreien Chlorids und Bromids (vergl. Fig. I, Nr. 10 und 12).

Chlorid-Linien: 408—410 (10), 420—421.6 (8), 423.2—423.8 (8).

Bromid-Linien: 408—408.2 (3), 409.9—410.7 (2), 413.6—414.2 (3), 415.6—416.2 (10)  
417.7—419.2 (10), 423.6—425.2 (8), 428.2—428.8 (6), 430.3—432.1 (8).

Für die sehr starken Bromid-Linien, die um 430 m $\mu$  liegen, gibt es beim Chlorid und übrigens auch bei irgendeinem anderen Samariumsalz, soweit wir es untersucht haben, überhaupt keine Analogie. Diese Linien können sicher

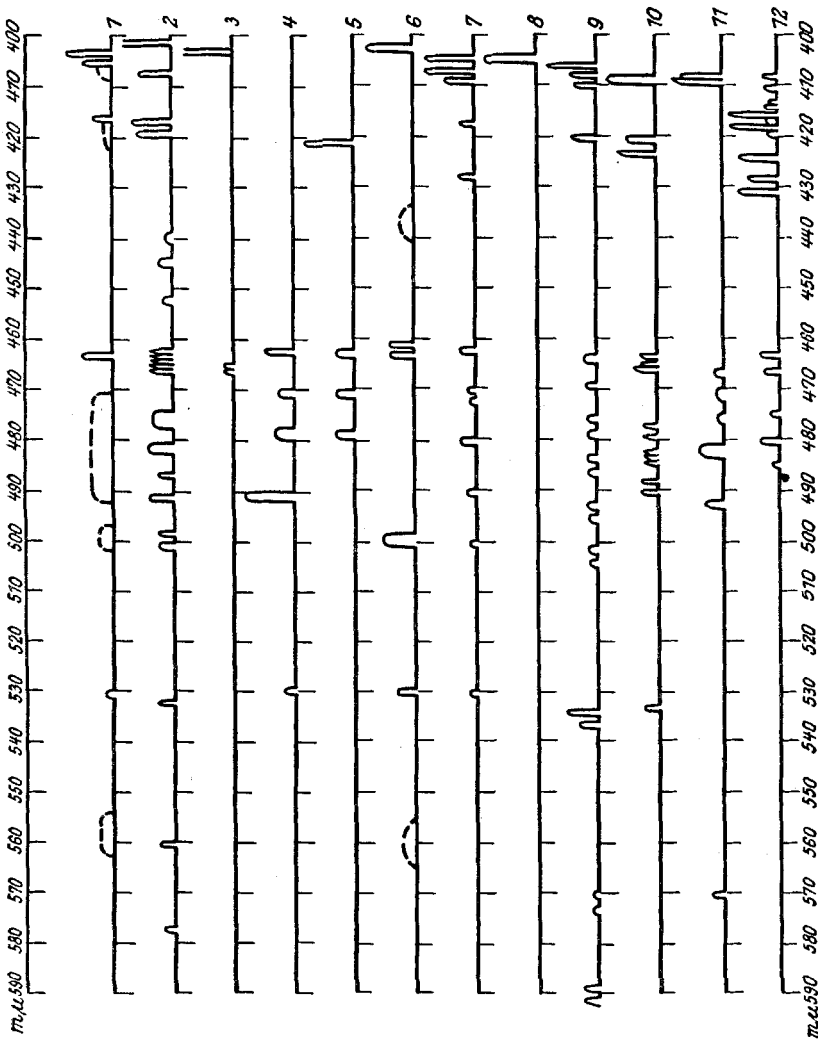


Fig. 1.

1. Sm-Acetat, 4 H<sub>2</sub>O. — 2. Sm-Formiat wasser-frei. — 3. Sm-Acetyl-acetonat. —
4. desgl. alkohol. Lsg. — 5. desgl. CS<sub>2</sub>-Lsg. — 6. Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. — 7. Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>. —
8. SmCl<sub>3</sub>, 8 NH<sub>3</sub>. — 9. SmOF. — 10. SmCl<sub>3</sub>. — 11. Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 12. SmBr<sub>3</sub>.

nicht durch bloße Verschiebung der Chlorid-Linien im üblichen Ausmaß entstanden sein. Es wäre sehr interessant, röntgenographisch zu untersuchen, wieweit derartige Verschiedenheiten mit Verschiedenheit der Krystallstruktur zusammenhängen, und die Beobachtung lehrt aufs neue, wie vorsichtig man bei der Ankündigung neuer Elemente bei den seltenen Erden selbst bei Auftauchen neuer, sehr starker Spektrallinien sein muß.

Selbst die Temperatur ist, wie man zwar bereits weiß, aber in diesem Ausmaße doch kaum vermuten wird, von wesentlicher Bedeutung für die Lage der Spektrallinien. Wir haben die Verbindung  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bei Zimmer-Temperatur und auch in flüssiger Luft untersucht und zitieren aus den erhaltenen Wellenlängen die am meisten charakteristische Gruppe, indem wir weiterhin auf den Vergleich in Fig. 2, Nr. 10 und 11 verweisen:

$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bei  $20^\circ$ : 400—401.1 (10); 401.9—402.3 (10); 403.8—404.8 (10).

$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bei  $-180^\circ$ : 400—400.6 (9); 400.7—401.3 (10); 401.9—402.2 (10); 407.1—407.3 (9); 414.4—414.8 (9).

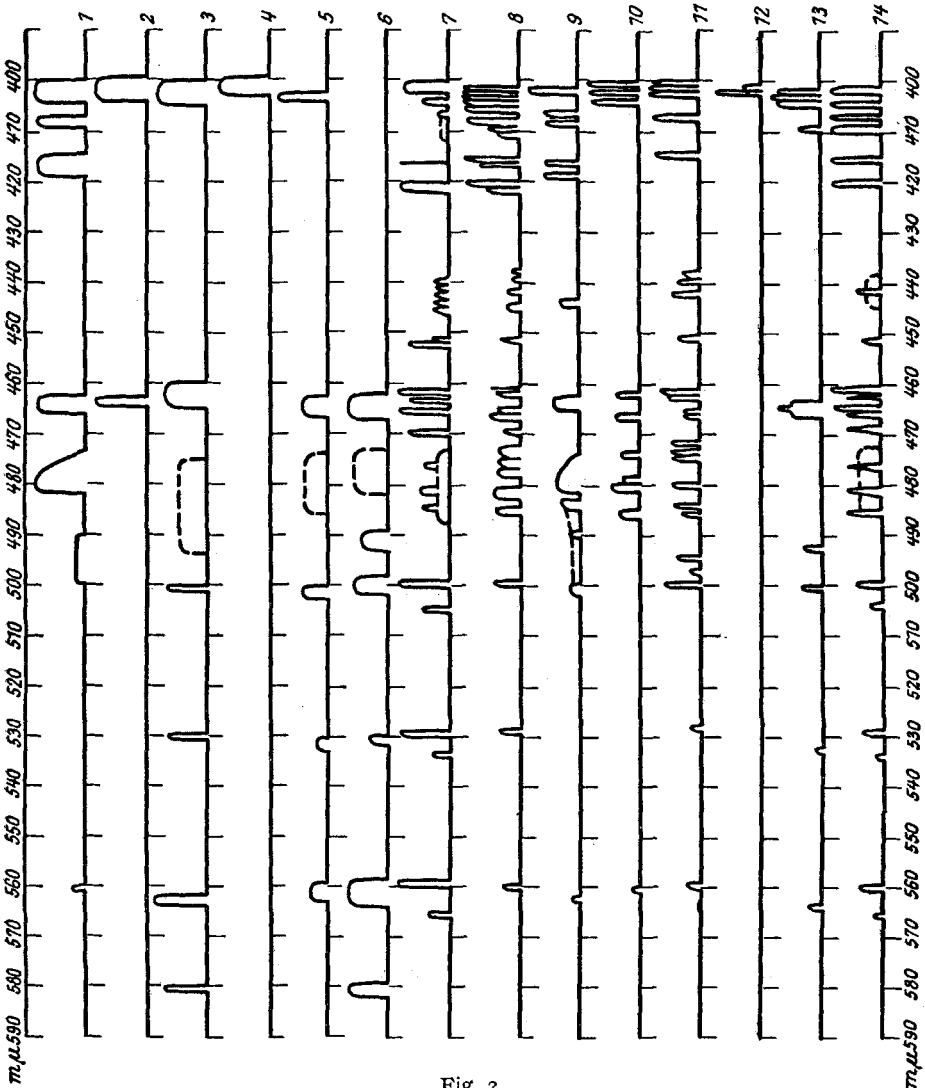


Fig. 2.

1. Verdünnte Lösung. — 2.  $\text{Mg}_3\text{Sm}_2(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . — 3.  $\text{Mg}_3\text{Sm}_2(\text{NO}_3)_{12}$ . — 4.  $\text{SmF}_3$ , aq. —  
 5.  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — 6.  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — 7.  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — 8.  $\text{SmBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . —  
 9.  $\text{SmJ}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . — 10.  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . — 11. desgl. bei  $-180^\circ$ . — 12.  $\text{SmPO}_4$ , aq. —  
 13.  $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ , aq. — 14.  $\text{Sm}(\text{CNS})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Während also die ersten beiden der bei Zimmer-Temperatur vorhandenen, äußerst charakteristischen und scharfen Linien sich auch bei  $-180^{\circ}$  noch vorfinden, wenn auch die erste gespalten, so ist die dritte Linie verschwunden, wenn man nicht ihre Verschiebung um mehrere  $m\mu$  annehmen will. Statt ihrer sind zwei neue, starke Linien an Stellen aufgetaucht, die vorher keine Linien erkennen ließen, nämlich bei 407 und 414  $m\mu$ . Selbst wenn man annehmen will, daß diese durch starke Zusammenziehung einer schon vorher vorhandenen, sehr diffusen, schwachen und breiten Bande entstanden sind, so ist das Bild des Spektrums doch so vollkommen verändert, daß es sozusagen nicht wieder zu erkennen ist.

In anderen Fällen wieder bleiben Linien, die bei den meisten anderen Verbindungen deutlich und stark sind, bei gewissen Verbindungen, wie bereits beim Neodym erwähnt, unauffindbar. Wieder in anderen Fällen treten Linien, die meist schwach vorhanden sind, plötzlich stark auf oder umgekehrt.

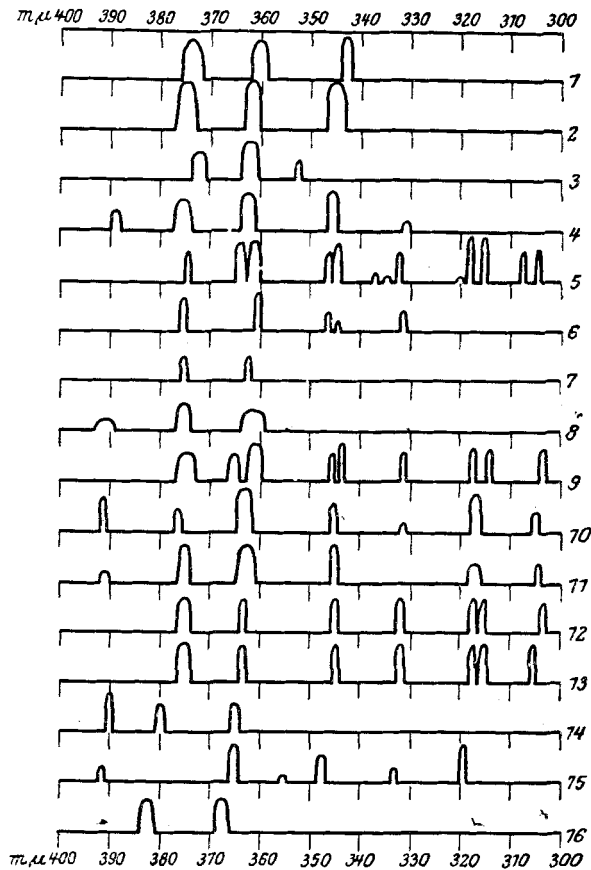


Fig. 3.

1.  $Mg_2Sm_2(NO_3)_{12}$ , 24  $H_2O$ . — 2.  $Mg_3Sm_2(NO_3)_{12}$ . — 3.  $SmF_3$ , aq. — 4.  $Sm(NO_3)_3$ , 6  $H_2O$ . —
5.  $SmCl_3$ , 6  $H_2O$ . — 6.  $SmBr_3$ , 6  $H_2O$ . — 7.  $SmJ_3$ , 9  $H_2O$ . — 8.  $Sm(CNS)_3$ , 6  $H_2O$ . —
9.  $Sm_2(SO_4)_3$ , 8  $H_2O$ . — 10. Sm-Formiat, 0  $H_2O$ . — 11. Sm-Acetat, 4  $H_2O$ . —
12.  $Sm_2(SO_4)_3$ . — 13.  $Sm_2O_3 \cdot SO_3$ . — 14. SmOF. — 15.  $SmCl_3$ . — 16.  $Sm_2O_3$ .

Die Fig. 1 und 2 liefern hierfür zahlreiche Beispiele. Oder es wird eine Teilung der Linien beobachtet, so daß die Frage, welche Linie man vergleichen soll, überhaupt illusorisch wird.

Die relativ größte Beobachtungs-Sicherheit und daher das beste Material zu Vergleichen bietet beim Samarium die starke Liniengruppe zwischen 400 und 410  $\mu$  und die im Ultraviolett befindliche Bande zwischen 360 und 370  $\mu$ . Diese wurden für die folgenden Betrachtungen hauptsächlich verwendet. Des darin enthaltenen Unsicherheits-Faktors sind wir uns jedoch durchaus bewußt.

Leider gelang es uns trotz vieler Bemühungen nicht, das für den Vergleich besonders wichtige wasser-freie Jodid rein darzustellen. Eine weitere Störung für den Vergleich war es, daß wir auf keine Weise ein Ultraviolett-Spektrum des Bromids erzielen konnten, das im sichtbaren Teil die erwähnten, merkwürdigen Anomalien ergab. Es mag sein, daß eine gewisse, wenn auch mäßige Banden-Absorption hier die Beobachtung der an sich nicht sehr starken Einzellinien unmöglich macht. Mit einer besseren Apparatur als der uns zur Verfügung stehenden wird sich dieser Mangel vielleicht beheben lassen.

Die folgende Tabelle zeigt zunächst, daß der Gang der Verschiebung bei den Samariumverbindungen sehr ähnlich ist demjenigen bei den Praseodym- und Neodymverbindungen. Auch hier sind Doppelnitrat, Fluorid und die verdünnte Lösung am kurzwelligsten, es folgen die hydratisierten Salze, sowie diejenigen mit viel Sauerstoff enthaltenden Säuren. Am meisten nach Rot liegen die Spektren von Chlorid, Oxyd, Bromid und jedenfalls auch Jodid (vergl. Fig. 3).

Als Vergleich wurde die Mitte der bei etwa 360  $\mu$  liegenden Bande, sowie das kurzwellige Ende der Liniengruppe bei etwa 400  $\mu$  gewählt. Die Tabelle zeigt ferner, daß die beiden Vergleichsgruppen nahezu gleichartige Verschiebung zeigen, was für ihre Verwendbarkeit spricht. Eine kleine Abweichung findet sich beim Nitrat-Hexahydrat, die anderen Abweichungen liegen wenig außerhalb der subjektiven Fehler. Das wasser-freie Jodid enthielt basisches Salz, jedoch auch reines Jodid. Ob die scharfe Linie bei 410.2 von dem einen oder anderen verursacht wird, kann nicht gesagt werden.

SmBr <sub>2</sub> .....	415.6	—	Sm <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 10H <sub>2</sub> O	402	—
SmJ <sub>3</sub> .....	410.2 (?)	—	Sm(HCO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .....	401	363.2
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	408.2	367.5	SmPO <sub>4</sub> , 10H <sub>2</sub> O .....	401	—
SmCl <sub>3</sub> .....	408	365.6	Sm <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 8H <sub>2</sub> O .....	400	363.1
SmOF .....	406	365	SmBr <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O .....	401.4	362.8
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> .....	404.8	363	SmJ <sub>3</sub> , 9H <sub>2</sub> O .....	401.4	362.5
SmCl <sub>3</sub> , 8 und 5NH <sub>3</sub> .....	403.7	—	Sm(CNS) <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O .....	401	361.5
Acetyl-acetonat, OH <sub>2</sub> O ..	403.7	—	SmCl <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O .....	400	362.5
Ferrocyanid .....	403.5	—	Mg <sub>3</sub> Sm <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> , 24H <sub>2</sub> O	400	361.8
Acetat, 4H <sub>2</sub> O .....	403	363	Mg <sub>3</sub> Sm <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> .....	400	361.8
Lactat, 1.5H <sub>2</sub> O .....	403	363	verd. Lösung aller Salze	399.6	—
Sm(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O .....	402.5	362.5	SmF <sub>3</sub> , aq .....	399	362
Sm <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	402.2	363.2			

Die folgende Tabelle bringt nun einen Vergleich der Verschiebungen bei Praseodym-, Neodym- und Samariumsalzen für drei Halogenide und das Oxyd. In der mit  $\Delta$  bezeichneten Spalte ist angegeben, um wieviel  $\mu$

das Spektrum der Verbindung langwelliger ist, als das des als erstes Glied angeführten Fluorids:

	Pr	$\Delta$	Nd	$\Delta$	Sm	$\Delta$
F . . . .	468	—	426.5	—	362	—
Cl . . . .	475.5	<b>7.5</b>	431.3	<b>4.8</b>	366.1	<b>4.1</b>
Br . . . .	478.8	<b>10.8</b>	433.4	<b>6.9</b>	?	—
O . . . .	485	<b>17.0</b>	437.8	<b>11.3</b>	367.5	<b>5.5</b>

Man sieht nun in der Tat, daß die Verschiebung mit wachsender Atomnummer abnimmt. Zwischen Fluorid und Oxyd beträgt sie z. B. beim Praseodym 17.0  $m\mu$ , beim Neodym 11.3  $m\mu$ , beim Samarium nur noch 5.5  $m\mu$ . Wählt man allerdings für Samarium die Gruppe bei 400 zum Vergleich, so werden die Verhältnisse weniger günstig infolge der besprochenen Anomalien.

Bei den Salzen sauerstoff-haltiger Säuren ist die Erscheinung weniger deutlich, da die Verschiebung der Spektren bei diesen überhaupt gering ist.

Vielleicht steht auch die Gesamtfarbe der seltenen Erden mit der Lanthaniden-Kontraktion in einem gewissen Zusammenhang. Während die ersten Glieder, Lanthan und Cer, im sichtbaren Spektralgebiet in 3-wertigem Zustande keine Absorption zeigen, ist diese beim nächsten Glied, dem Praseodym, nunmehr ins sichtbare Spektralgebiet getreten, jedoch unter völliger Freilassung des Ultravioletts bis auf recht kleine Wellenlängen hin. Beim Neodym beginnt dann eine schwache Besiedelung des Ultravioletts mit Linien. Diese hat sich beim Samarium gewaltig verstärkt, wobei gleichzeitig die stärksten Linien im sichtbaren Teil ebenfalls zum violetten Ende hin gewandert sind. Die Wanderung ist dann beim Europium noch weiter gegangen, und beim Gadolinium sind die Absorptionslinien aus dem sichtbaren Spektralteil ganz herausgerückt, seine Salze sind farblos<sup>2)</sup>. Es ist also zweifellos bei diesen Elementen eine gewisse Wanderung des Spektrums vom langwelligen zum kurzwelligen Ende eingetreten. Ein Vergleich einzelner Linien ist hier natürlich nicht angängig, es kann sich nur um einen solchen der Gesamtlage des Spektrums handeln, wie er übrigens bereits von Yntema<sup>3)</sup>, sowie von B. S. Hopkins<sup>4)</sup> angestellt worden ist.

Was die Spektren der einzelnen Samariumverbindungen anbetrifft, so schließen sich ihre Eigenschaften den schon erörterten der Praseodym- und Neodymverbindungen an. Hingewiesen sei darauf, daß auch hier die innere Komplexbildung, wie wir sie im Acetyl-acetonat oder im Lactat haben, zwar eine spürbare, aber doch nur geringe Rotverschiebung veranlaßt; daß die sehr gut charakterisierten „basischen“ Salze sich durch stärkere Rotverschiebung und durch Vermehrung der Linien auszeichnen; daß die Natur des Lösungsmittels, wie beim Acetyl-acetonat, einen Einfluß auf die Spektrallage ausüben kann. Es sei ferner darauf aufmerksam gemacht, daß die Samariumlinien im Ultraviolett, ganz im Gegenteil zu denen im sichtbaren Spektralteil, nahezu äquidistant sind, wie ein Blick auf die Fig. 3 lehrt. Eine völlige Äquidistanz liegt allerdings nicht vor. Besser als jede Diskussion lehrt ein Blick auf die Figg. 1 und 2 den Charakter und die Veränderlichkeit der Spektren kennen. Er zeigt auch, wie die Linien des langwelligeren Teils

<sup>2)</sup> Bei den späteren Erden beginnt dann erneutes Auftreten von Farbigkeit, offenbar im Zusammenhang mit der Besiedelung einer neuen Elektronen-Untergruppe.

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1598 [1926].

<sup>4)</sup> Columbia University Press, 1927.

in vielen Spektren völlig zurücktreten, in anderen Präparaten wieder ganz deutlich werden. Wir führen dies auch hier wieder auf die Teilchengröße der Präparate und die damit zusammenhängende „Durchsichtigkeit“ zurück. Ist das Präparat sehr feinpulvrig, so wird das Licht reflektiert, ohne in die Tiefe der Krystalle eingedrungen zu sein; man sieht dann wenig von Spektrallinien. Sind die Krystalle größer, so erfolgt auch von ihren inneren Partien Reflexion, die vom Lichte durchsetzte Schicht ist dicker, die Linien deutlicher. Deshalb geben besonders Lösungen, sowie klare Krystalle Spektren mit vielen und intensiven Linien, während feinstes Pulver, wie Fluorid oder Ammoniakate, oft völlig weiß erscheinen und keine Linien geben. Lange und hoch erhitzte Präparate, bei denen Krystall-Orientierung eintreten konnte, geben daher auch bessere Aufnahmen als bei tiefer Temperatur hergestellte (Beispiel: die wasser-freien Halogenide). Es liegt hier einer der Gründe dafür, daß das Verschwinden von Spektrallinien bei Umwandlung in ein anderes Präparat nur scheinbar sein kann. In Lösung, d. h. bei ausschließlicher Benutzung von durchfallendem Licht, fällt diese Komplikation natürlich dahin.

Eine andere Möglichkeit, die Auswirkung der Lanthaniden-Kontraktion zu studieren, lag in der Untersuchung der Stabilität der Anlagerungsprodukte, wie Ammoniakate. Bei gleicher Wertigkeit, gleichem Atomtypus und gleichem Anion wächst ja diese Stabilität mit Verkleinerung des Volumens. Es sollten also die Ammoniakate der seltenen Erden mit steigender Atomnummer stabiler werden. Große Effekte sind hier allerdings nicht zu erwarten, weil ja die Volumverminderung nur geringes Ausmaß hat. Der erwartete Effekt konnte insofern festgestellt werden, als beim Samariumchlorid ein Dekammin bis  $31.5^{\circ}$  beständig ist, was für die Chlorid-Ammoniakate der früheren Erden<sup>5)</sup> nicht zutrifft. Die Existenz dieses Dekamins haben kürzlich W. Klemm und J. Rockstroh<sup>6)</sup> verneint, doch geht dieselbe aus unseren Versuchen sicher hervor. Ihr Schluß, daß die Differenz zwischen dem höchsten und dem nächst niedrigen Ammin bei Trihalogeniden 5 beträgt, trifft also für Samariumverbindungen nicht zu. Sonst konnten wir, wie Klemm und Rockstroh, das Auftreten von Amminen mit 8, 5, 4, sowie niederen Amminen bestätigen, deren Natur aus der Fig. 4 ersichtlich ist.

Was nun die Abbau-Temperaturen anbetrifft, so lassen sie sich leider nicht direkt mit denen der Ammoniakate der anderen Erdchloride vergleichen, da die Abbau-Stufen andere, und zwar zahlreichere, sind. Bei allen anderen Oktammin-Chloriden hatte die Abbau-Temperatur zum Pentammin scharf bei  $70-71^{\circ}$  gelegen; hier, beim Samariumchlorid, war diese Temperatur nicht scharf. Der Abbau begann schon bei  $68^{\circ}$ , bei  $71^{\circ}$  war die Zusammensetzung 7.5 Mol  $\text{NH}_3$  und bei  $75^{\circ}$  war ein Gehalt von 5.5 Mol.  $\text{NH}_3$  erreicht. Groß ist also der Unterschied gegen die Abbau-Temperatur bei den anderen Metallen nicht. Die niederen Ammoniakate zerfallen alle unter Bildung fester Lösungen, immer jedoch so, daß ein größerer Sprung in der Zusammensetzung innerhalb eines kleinen Temperatur-Intervalls erfolgt. — Ebenso läßt sich ein Vergleich der Bromid-Ammoniakate, deren Abbau nur für Pr, Nd und Sm bekannt ist, schwer anstellen, da die Kurven durch die von Sm zu Pr zunehmende Neigung zur Bildung fester Lösungen kaum kommensurabel sind. Es kann hier nicht einmal mit Sicherheit festgestellt werden, ob eigentlich die Chlorid-

<sup>5)</sup> Ephraim und Bloch, B. **59**, 2692 [1926].

<sup>6)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **176**, 181 [1928].

oder die Bromid-Ammoniakate beständiger sind, weil sich die Kurven mehrfach überschneiden. Eine ausführlichere Diskussion mag darum bis zur Sammlung noch umfangreicheren Materials aufgeschoben werden.

Gerne hätten wir versucht, die Spektren der zweiwertigen Samariumverbindungen mit denen der dreiwertigen zu vergleichen. Es wäre zu erwarten gewesen, daß die zweiwertigen mehr zum Rot liegen, weil ein Elektron weniger von der Kernladung abgezogen ist. Leider scheiterte die experimentelle Prüfung an der intensiven Färbung der Verbindungen, die eine zu starke Totalauslöschung des Spektrums hervorrief. Auch als wir versuchten, die Farbe durch Ammoniakat-Bildung, d. h. feinste Pulverung, aufzuhellen, hatten wir keinen besseren Erfolg. Wir glauben jedoch, schon heute sagen zu können, daß der erwartete Effekt sich beim Studium der verschiedenen Oxydationsstufen von Uransalzen deutlich erkennen läßt.

### Beschreibung der Versuche.

**Samariumchlorid:** Bezüglich des wasser-freien Samariumchlorides, das wir durch Entwässern von hydratischem Chlorid im Salzsäure-Strom erhielten und völlig frei von basischem Salz befanden, ist zu bemerken, daß es weiß mit einem Stich ins gelbliche ist. Klemm und Rockstroh beschrieben kürzlich seine Schmelze als hell weinrot<sup>7)</sup>. Als wir das Chlorid durch Erhitzen von bei 90° entwässertem Hydrat mit einem Überschuß von Chlorammonium darstellten, bis dies Chlorammonium absublimiert war, erschien es sogar rein weiß. Es ist dies eine Frage der Temperatur und der Teilchengröße.

**Samariumbromid:** Wasser-freies Samariumbromid läßt sich sehr leicht und rein darstellen, wenn man seine Lösung auf dem Wasserbade mit der 4-fachen Menge Ammoniumbromid vermischt eindampft, wobei es teilweise entwässert wird und allmählich auf 550° erhitzt. Das Bromid hinterbleibt nach Absublimation des Ammoniumsalzes als gelblich-weißer Rückstand, während Klemm und Rockstroh es in Form einer weinroten Schmelze erhielten.

0.3702 g Subst.: 0.5353 g AgBr. — 0.2118 g Subst.: 0.1574 g  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ .

$\text{SmBr}_3$ . Ber. Sm 38.55, Br 61.4. Gef. Sm 38.01, Br 61.6.

Ein wasser-freies Jodid ließ sich auf diese Weise nicht erhalten, das Produkt enthielt stets basisches Salz, und zwar in ziemlicher Menge. Arbeiten im Stickstoffstrom verbesserte das Resultat nicht. In einem Falle enthielt der Rückstand 32.67% Sm und 61.0% J, während sich für  $\text{SmJ}_3$  28.37% Sm und 71.7% J berechnen.

**Samariumjodid,  $\text{SmJ}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ :** Das Jodid scheint bisher auch in wasser-haltigem Zustande noch nicht beschrieben zu sein. Wir stellten fest, daß es, aus der Lösung von  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  in Jodwasserstoff im Exsiccator erhalten, 9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthält, also dem Praseodymjodid analog ist:

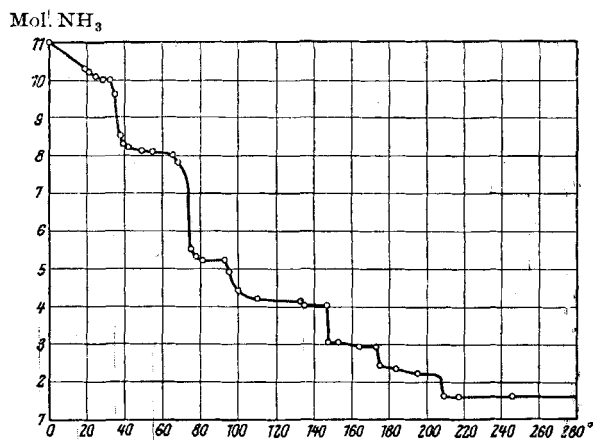
0.3769 g Subst.: 0.3870 g AgJ. —  $\text{SmJ}_3, 9\text{H}_2\text{O}$ . Ber. J 55.0. Gef. J 55.5.

**Samariumchlorid-Ammoniakate:** 3.293 g  $\text{SmCl}_3$  addierten bei 0° 2.403 g  $\text{NH}_3$ , entsprechend 11 Mol., da 1 Mol. 0.218 g entspricht. Diese Substanz ist wohl das Glied einer Reihe fester Lösungen und nicht ein über ein größeres Temperatur-Intervall beständiges Individuum. Die Zusammensetzung eines Dekammins ist bei 25° schon nahezu erreicht (10.1 Mol.  $\text{NH}_3$ ), sein Zerfall zu einem Ammin mit etwas mehr als 8 Mol. erfolgt im wesentlichen

<sup>7)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **176**, 196 [1929].



bei  $35.5^{\circ}$ . Die letzten Ammoniak-Überschüsse über 8 Mol. entweichen erst bis  $68^{\circ}$ . Hier beginnt ein schneller Abbau, der in der Hauptsache von 71 bis  $75^{\circ}$  zur Zusammensetzung 5.5 Mol. geführt hat, und abermals braucht das letzte Mol. zur Austreibung ein größeres Temperatur-Intervall. Abbau des Fünfer- zum Vierer-Ammoniakat erfolgt dann nahe bei  $100^{\circ}$ , das des Vierer- zum Dreier-Ammoniakat bei  $147^{\circ}$ . Die Existenz des letzteren ist scharf bewiesen. Außerdem besteht aber wohl noch ein Ammoniakat mit etwa 2.5 Mol.  $\text{NH}_3$ , das sich bei  $173^{\circ}$  aus dem Triamin bildet und allmählich bis  $208^{\circ}$  zum Diammin abgebaut wird. Die Existenz einer Verbindung mit 1.5 Mol.  $\text{NH}_3$  bis  $322^{\circ}$  und mit 1 Mol. Ammoniak bis zu noch höherer Temperatur möchten wir ebenfalls für wahrscheinlich halten; Näheres über dieselben ergibt sich aus Fig. 4 und der folgenden Tabelle:

Fig. 4. Abbau von  $\text{SmCl}_3 \cdot n \text{NH}_3$ .

## Abbau der Samariumchlorid-Ammoniakate.

3.293 g  $\text{SmCl}_3$  enthielten bei:

Temp. $^{\circ}$ . . . . .	0	19	21	24.5	28	31.5	34.5	35.5—37.5
g $\text{NH}_3$ . . . . .	2.40	2.25	2.33	2.21	2.19	2.17	2.10	bis 1.85
Mol. $\text{NH}_3$ . . . . .	11	10.3	10.2	10.1	10.0	10.0	9.63	bis 8.5
Temp. $^{\circ}$ . . . . .	39.5	42.2	49.2	55.2	66.5	68.5	71—75	78
g $\text{NH}_3$ . . . . .	1.81	1.78	1.76	1.76	1.75	1.71	bis 1.21	1.17
Mol. $\text{NH}_3$ . . . . .	8.3	8.2	8.1	8.1	8.0	7.8	bis 5.5	5.3
Temp. $^{\circ}$ . . . . .	81	93	95	100	110	133	135.5	147—148.5
g $\text{NH}_3$ . . . . .	1.14	1.14	1.07	0.95	0.92	0.90	0.87	bis 0.65
Mol. $\text{NH}_3$ . . . . .	5.2	5.2	4.9	4.4	4.2	4.1	4	bis 3
Temp. $^{\circ}$ . . . . .	152.8	164.3	173—175	182.5	195.5	208.5—209.5	217	246
g $\text{NH}_3$ . . . . .	0.64	0.63	bis 0.52	0.50	0.48	bis 0.36	0.35	0.34
Mol. $\text{NH}_3$ . . . . .	3	2.9	bis 2.4	2.3	2.2	bis 1.6	1.6	1.6
Temp. $^{\circ}$ . . . . .				322—324	300	342.5		
g $\text{NH}_3$ . . . . .				bis 0.30	0.25	0.21		
Mol. $\text{NH}_3$ . . . . .				1.4	1.1	1.0		

Bei  $375^{\circ}$  sublimierte Ammoniumchlorid ohne Gewichtsverlust der Gesamtmasse. Erhitzt man noch weiter, so riecht das Produkt nach Zerreiben nach Chlor und enthält nicht unwesentliche Mengen von basischem Salz.

Jedenfalls ersetzt der hinzutretende Luft-Sauerstoff einen Teil des Chlors im Samariumchlorid.

Samariumbromid-Ammoniakate: 2.335 g wasser-freies  $\text{SmBr}_3$  adierten bei  $0^\circ$  1.121 g  $\text{NH}_3$ . 1 Mol. entspricht 0.102 g; es waren also 11 Mol. aufgenommen. Der thermische Abbau führte über eine Reihe fester Lösungen bei  $43.5^\circ$  zum Nonammin. Dann erfolgte lebhaftere Ammoniak-Abgabe, hauptsächlich bei  $44.25^\circ$ , bis zur Zusammensetzung  $\text{SmBr}_3, 8 \text{NH}_3$  und darauf sehr allmählicher Ammoniak-Verlust, der bei  $93^\circ$  zu  $\text{SmBr}_3, 7.5 \text{NH}_3$  geführt hatte. Bald nach  $93^\circ$ , besonders bei  $98^\circ$ , sank die Zusammensetzung auf  $\text{SmBr}_3, 6.4 \text{NH}_3$  und dann bis  $111.5^\circ$  auf  $\text{SmBr}_3, 5\frac{1}{2} \text{NH}_3$ . Dies Ammoniakat blieb bis  $147^\circ$  stabil, wo dann plötzlich Abfall bis auf  $\text{SmBr}_3, 3.9 \text{NH}_3$  eintrat; es entstand also wahrscheinlich Tetrammin. Indem nun bis  $180.5^\circ$  nur sehr wenig Ammoniak entwich, trat bei  $181.5^\circ$  schneller Abfall bis  $3.2 \text{NH}_3$  und bis  $192.5^\circ$  bis  $2.5 \text{NH}_3$  ein. Ein neuer Sprung ist bei  $227^\circ$  bemerkbar, der bis  $1.7 \text{NH}_3$  führt und vielleicht noch bei  $256^\circ$  ein solcher zu  $2.2 \text{NH}_3$ . Bei  $278^\circ$  enthält die Substanz nahezu 1 Mol.  $\text{NH}_3$ . Näheres s. Fig. 5.

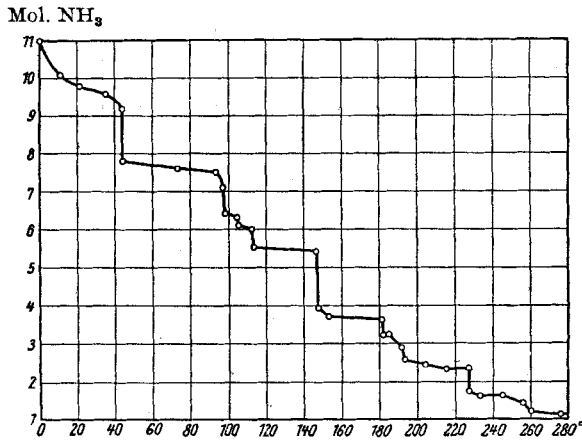


Fig. 5. Abbau von  $\text{SmBr}_3, n \text{NH}_3$ .

#### Abbau des Samariumbromid-Ammoniakates.

2.335 g  $\text{SmBr}_3$  enthielten bei:

Temp. $^\circ$ . . . . .	0	10.5	20.5	35	43.3	44.3	73	93
g $\text{NH}_3$ . . . . .	1.12	1.03	1.00	0.98	0.94	0.79	0.774	0.768
Mol. $\text{NH}_3$ . . . . .	11	10.1	9.8	9.6	9.2	7.8	7.6	7.5
Temp. $^\circ$ . . . . .	97.5	98	102	102.5	111	111.5	146	147
g $\text{NH}_3$ . . . . .	0.72	0.66	0.65	0.624	0.60	0.56	0.55	0.40
Mol. $\text{NH}_3$ . . . . .	7.1	6.4	6.3	6.1	6.0	5.5	5.4	3.9
Temp. $^\circ$ . . . . .	152	180.5	181.5	184.5	190.5	192.5	204.5	215
g $\text{NH}_3$ . . . . .	0.38	0.37	0.33	0.33	0.28	0.25	0.24	0.23
Mol. $\text{NH}_3$ . . . . .	3.7	3.6	3.2	3.2	2.8	2.5	2.4	2.3
Temp. $^\circ$ . . . . .	227	228	233	245	256	260	278	305
g $\text{NH}_3$ . . . . .	0.23	0.17	0.16	0.16	0.14	0.12	0.11	0.11
Mol. $\text{NH}_3$ . . . . .	2.3	1.7	1.6	1.6	1.4	1.2	1.1	1.1

## Reflexionsspektren der Samariumverbindungen.

$\text{Sm}_2\text{O}_3$  im Knallgas-Gebälse gesintert. — 366—369 (?) (7); 381—384 (7); 408.2—410.2 (9), darin 409.8—410.2 (10); 466.2—468.2 (2); 470—473 (1); 475—477 (1); 481—483.5 (6); 492—494 (4); 569.7—570.3 (4). — In einer nur bei 1000° geglühten Probe auch 410.6—412 (5).

$\text{SmF}_3$ , aq. — 352—353 (4); 360—364 (8); 371—374 (6); 399—403 (10). Im langwelligen Teil nur schwache Linien.

$\text{SmOF}$ . — 364—366 (6); 379—381 (6); 388.5—389.2 (8); 406—407.2 (10); 407.9 bis 408.3 (5); 409.9—410.5 (4); 420—421 (5); 463.2—465.5 (3); 469—470.2 (2); 475—477 (2); 478—480 (2); 483—484.7 (2); 485.2—487 (2); 491.8—493.8 (2); 494.2—496.2 (2); 501.5 bis 503 (1); 504—505.5 (1); 534—535 (6); 536—537 (4); 570—571 (1); 572.5—573.5 (1); 589—590 (3); 591.5—592.5 (3).

$\text{SmCl}_3$ , wasser-frei. — 319—320 (8); 333—334 (3); 347.5—348.5 (6); 355—356 (1); 364.5—366.8 (8); 380.2—380.8 (6); 391—392 (2); 408—410 (10); 420—421.6 (8); 423.2 bis 423.8 (8); 463.8—464 (3); 464.8—465.2 (3); 465.8—466.4 (5); 475.5—475.9 (3); 477.5 bis 477.9 (3); 479.5—479.9 (3); 482—485 kanelliert (3); 488.2—488.5 (3); 490.5—490.9 (3); 533—534 (2).

$\text{SmCl}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  \*). — 304—305 (8); 307—308 (8); 315.2—315.8 (10); 317—318 (10); 319.8—320.2 (1); 331.7—332.2 (6); 334.9—335.1 (1); 337—337.3 (2); 344.2—345.2 (8); 345.5—347 (7); 360—362.8 (9); 363.2—365.1 (8); 374—375 (6); 399.9—402.5 (10); 403 405 (6); 406—407 (2), Fortsetzung der Bande bis 411. 416—416.2 (10); 420—422 (10); 439—446 linienreiche Bande (4); 451—451.4 (3); 451.8—452.2 (8); 461.5—462 (10); 462.5—463.5 (8); 465—466 (10); 469—470 (8); 473—488 Bande, darin 475.5—476.5 (5); 480—482 (5); 484.5—485 (5); 499—500 (10); 504—505 (5); 529—530 (10); 533—534 (3); 559—560 (10); 565—566 (4).

$\text{SmCl}_3$ , verd. Lösung. — 399.6—404.3 (10); 407—409 (10); 414—419 (10); 462 bis 466 (10); 473—482, hellst bei 479—481 (10); 490—500 (2); 560—561 (2).

$\text{SmCl}_3$ ,  $8\text{NH}_3$ . — 403.7—405.6 (10).

$\text{SmCl}_3$ ,  $5\text{NH}_3$ . — 403.7—404 (10); 404.3—404.6 (8); 406.3—407.3 (7); 408.2—409.2 (7); 410.3—411.3 (4); 484.5—485.2 (4).

$\text{SmBr}_3$ , wasser-frei. — 408—408.2 (3); 409.9—410.7 (2); 413.6—420 Bande (2), darin 413.6—414.2 (3); 415.6—416.2 (10); 417.7—419.2 (10); 423.6—428.8 Bande (2), darin 423.6—425.2 (8); 428.2—428.8 (6); 430.3—432.1 (8); 463.6—464.2 (4); 466.6 bis 467.4 (4); 474.6—475.4 (2); 480—480.8 (4); 484.7—485.3 (1).

$\text{SmBr}_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ . — 331—332 (3); 344.5—345 (2); 346—347 (4); 360.2—361 (8); 364.6—365.4 (5); 374.8—375.8 (7); 401.4—402.3 (10); 402.5—403.5 (10); 404.1—404.3 (10); 405—406.2 (10); 407.4—409 (10); 409.2—410 (6); 410.2—411 (4); 415.7—416 (10); 416.1—416.4 (7); 420—420.8 (10); 421—422.2 (6); 437.5—438.5 (1); 439—440 (1); 441.6 bis 442.3 (2); 443.8—445.6 (2); 451—451.3 (3); 460.8—461.2 (6); 461.8—462.3 (4); 464.2 bis 465.5 (6); 466.2—467.2 (6); 469.2—469.6 (3); 472—478.5 (4, mehrere Banden); 480 bis 483 (5); 484.2—486.2 (5); 499.2—499.6 (5); 528.8—529.5 (4); 559.6—560.4 (3).

$\text{SmJ}_3$ ,  $9\text{H}_2\text{O}$ . — 362—363 (5); 375—376 (5); 401.4—402.8 (10); 406.5—407.2 (7) 407.4—408.2 (7); 415.5—416.2 (7); 418—419.3 (7); 443—445 (3); 462.2—465.8 (5); Bande von 473.5—502, am hellsten bei 480, zum langwelligen Ende dunkel werdend. Darin z. B.: 473.5—481.8 (4); 482.5—485 (3); 489.5—490.5 (2); 499.5—501 (2); 562—563 (1).

$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ . — 330—332 (?) (7); 344.5—346.5 (8); 361—364 (7); 374—377.5 (6); 388—390 (4); 402.5—404.2 (10); 462.5—467 (5); 474—486 (4); 500—503 (5); 530—533 (2); 559—563 (3).

$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ . — 462—467 (8); 473—482 (7); 488.5—493.5 (5); 498—502 (7); 530—532 (4); 559—564 (8); 579—582 (8).

$\text{Mg}_3\text{Sm}_2(\text{NO}_3)_{12}$ ,  $24\text{H}_2\text{O}$ . — 342—346; 359—362; 372—376; 399—404 (hellst bei 401.7—402); 563—564.5. Alle Linien etwa gleich hell.

\*) Das Präparat enthält eine Spur Feuchtigkeit.

$Mg_3Sm_2(NO_3)_{12}$ , entwässert. — 343.5—346.5 (8); 360—363.5 (8); 373—377 (8); 400—405 (8); 460—465 (8); 475—494 mehrere breite Banden; 500—501 (8); 529.5 bis 530.5 (8); 562.5—564 (10); 580—581 (8).

$Sm_2(SO_4)_3, 8H_2O$ . — a) bei Zimmer-Temperatur: 303—303.5 (7); 314.5—315.3 (7); 317—318 (7); 331—332 (6); 343.5—344.3 (8); 345—345.8 (6); 359.8—363 (8); 364—366.5 (6); 373—377.5 (6); 400—401 (10); 401.9—402.3 (10); 403.8—404.3 (10); 461.8—462.8 (5); 465.7—467 (5); 473—474.5 (4); 478—479.5 (3); 479.5—481 (5); 484.5—486.5 (4); 560—561 (1).

b) in flüssiger Luft: 400—400.6 (9); 400.7—401.3 (10); 401.9—402.2 (10); 407.1 bis 407.3 (9); 414.4—414.8 (9); 437.5—438.5 (3); 438.9—440.2 (4); 441.9—442.1 (5); 450.9—451.2 (4); 461.2—462.0 (8); 462.1—462.9 (6); 465.2—466 (3); 466.1—466.8 (3); 471.4—472 (5); 472.5—473.5 (6); 474.2—474.7 (5); dann wegen Sauerstoff-Bande nicht ablesbar; 479.8—480.1 (5); 483.7—484.3 (5); 485.2—485.9 (3); 494.4—495.2 (4); 497 bis 497.5 (2); 499.2—499.9 (7); 528—528.5 (2); 559—560 (2).

$Sm_2(SO_4)_3$ , wasser-frei. — 304—305; 315—316.4; 316.6—318; 331—333; 344.8 bis 345.3; 363—363.5; 374—376.5, diese Linien alle etwa gleich hell; 402.2—403.4 (10); 434—441 (Bande); 461.5—462 (5); 462.2—464 (5); 498—501 (7); 529—530.5 (4); 555 bis 565 (Bande).

$Sm_2O_3, SO_3$ . — 305.5—306; 317.5—318.5; 346—348; 361.5—364.5; 378.5—380, alle Linien etwa gleich hell; 404.8—405.5 (10); 407.4—407.9 (10); 409.1—409.6 (7); 417.5 bis 418 (2); 428—428.3 (2); 462—462.3 (3); 470—470.5 (1); 472—472.5 (1); 479.5—480.2 (3); 489.5—490.2 (2); 501—502 (1); 530—531 (1).

$SmPO_4$ , aq. — 401—402.5 (8), hellst bei 402—402.5 (10).

$Sm_2(C_2O_4)_3$ , aq. — 402—405.4 mehrere Streifen (8), hellst bei 402.8—403.5 (10); 408.8—409.7 schraffiert (6); 463.5—466.5 (5), hellst bei 464.5—465.5 (7); 492—493 (3); 500—501 (3); 532—533 (1); 563—564 (2).

Sm-Acetyl-acetonat, wasser-frei. — 403.7—403.9 (10); 404—404.3 (10); 465 bis 465.9 (2); 466—466.8 (2).

desgl., alkohol. Lösung. — 461.8—462.6 (6); 470—471.5 (3); 477.5—479 (4); 490—492 (10); 529.2—530.5 (2); kurzweiliger Teil wegen Allgemeinabsorption unsichtbar.

desgl.,  $CS_2$ -Lösung. — 421—422 (10); 462—464 (4); 470—472 (4); 478—480 (4); 490—491.5 (6).

$Sm(CNS)_3, 6H_2O$ . — 359—364 (4); 374—377 (4); 389—393 (2); 401—402.5 (10); 403.8—405 (10); 406.9—407.4 (10); 408.6—410.2 (10); 415—416 (10); 419.6—420.4 (10); 437.8—445.3 Bande (3), darin: 441.2—442 (5); 451—451.5 (3); 460.5—461 (10); 461.7 bis 462.3 (7); 464.2—465.2 (10); 465.4—466.5 (7); 468.5—469.2 (7); 472—486 Bande (5), darin 475.8—476.4 (7); 480.2—481.8 (7); 485—486 (7); 499.3—500 (5); 503.5—504 (2); 529—529.5 (4); 533.8—534.3 (1); 559.5—560.5 (4); 565—565.5 (1).

Sm-Ferrocyanid. — 375—376 (7); 403.5—403.9 (10).

Sm-Formiat, wasser-frei. — 304.6—305.2 (4); 316—318 (8); 331—332 (2); 345 bis 346 (6); 362—364.5 (8); 376—377 (5); 391.2—391.8 (3); 401—401.2 (10); 401.5 bis 402.2 (10); 407.8—408.4 (7); 417—417.8 (8); 419.3—419.7 (7); 439—441.5 (1); 443.3 bis 446.3 (3); 451.8—453.2 (2); 462.3—466.5 Bande aus fünf gleich hellen Linien (5); 474 bis 478 (4); 480.5—482.5 (5); weiterhin Bande bis 502 (2), darin 486.5—487.2 (3); 491 bis 491.5 (5); 498.5—499 (3); 500—502 (3); 532—532.5 (3); 560—561 (3); 577—578 (2).

$(CH_3, CO_2)_2Sm, 4H_2O$ . — 304—305 (4); 316—318.5 (4); 331—333 (1); 344.5—346 (8); 361—365 (6); 374.5—376.5 (8); 390—392 (2); 403—404.1 (10); 405.8—406 (6); Bande bis 409; 416—417 (4); Bande bis 422; 462.5—464.2 (6); Bande 471—493 (4); Bande 497—502 (3); 530—531 (1); Bande 555—563 (2).

Sm-Lactat, 1.5  $H_2O$ . — Spektrum sehr ähnlich dem des Acetats.

Der Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation, insbesondere Hrn. Prof. J. Eggert, danken wir bestens für freundliche Überlassung von photographischen Platten.

Bern, Anorgan. Laborat. d. Universität.