

Tiefrote Nadeln, löslich in Aceton, Pyridin, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform. Farbe der verd. Lösungen orangerot. Zers.-Pkt. im Vakuum unscharf bei 253–255°.

4.880 mg Sbst.: 9.448 mg CO<sub>2</sub>, 1.870 mg H<sub>2</sub>O. — 5.117 mg Sbst.: 9.960 mg CO<sub>2</sub>, 1.900 mg H<sub>2</sub>O. — 5.192 mg Sbst.: 0.581 ccm N (19°, 754 mm).  
 $C_{19}H_{17}N_4O_4SCl$ . Ber. C 52.69, H 3.96, N 12.95. Gef. C 52.77, 53.09, H 4.16, 4.12, N 12.98.

## 7 Fritz Ephraim und Rudolf Bloch: Über Spektralverschiebung bei Verbindungs-Bildung (beobachtet an Praseodymverbindungen).

(Eingegangen am 17. November 1927.)

Vor kurzem haben wir die Hypothese aufgestellt<sup>1)</sup>, daß die charakteristischen, schmalen Absorptionslinien, die sich im Reflexionsspektrum von Verbindungen bunter seltener Erden finden, um so mehr zum ultravioletten Ende des Spektrums verschoben werden, je größer die bei der Verbindungs-Bildung stattfindende Kontraktion der Erdatome ist. Denn bei der Kontraktion rücken die Elektronen-Niveaus näher zusammen, die Elektronen-Sprünge werden kürzer, daher auch die Wellenlängen kleiner. In der folgenden Abhandlung können wir Belege dafür erbringen, daß diese Annahme mit den Beobachtungen im Einklang steht, und wir möchten einige Folgerungen über den Bau der Verbindungen an die Messung einer größeren Reihe von Spektren knüpfen. Als Beobachtungsmaterial wurden Praseodymsalze gewählt, weil deren Spektrum relativ einfach und übersichtlich ist.

Die Kontraktion bei der Bildung der Halogensalze ist durch Dichte-Bestimmungen besonders gut studiert. In einer Reihe von Abhandlungen hat der eine von uns zeigen können, daß die bei der Bildung von Halogen-salzen erfolgende prozentuale Kontraktion vom Fluorid zum Jodid abnimmt, besonders wenn das reagierende Metall nur wenig Außen-Elektronen enthält, also 1–4 Stellen hinter einem Edelgase steht. Diese Tatsache läßt sich nach den Ausführungen von Fajans und anderen dahin deuten, daß die Kraftfeld-Wirkung der Halogene mit ihrer zunehmenden Größe abnimmt, so daß das Gegen-Ion weniger deformiert wird. Die für uns in Betracht kommende Deformation ist die Kontraktion, welchen Ausdruck wir daher im Folgenden beibehalten. Je intensiver das Anion sich der Valenz-Elektronen des Kations bemächtigt, um so ungeteilter wird dessen positiver Kern seine elektrostatische Anziehung den Elektronen der übrigen Schalen widmen können, und um so näher werden diese um den Kern zusammenrücken.

Die hierdurch hervorgerufenen Spektralverschiebungen lassen sich im Reflexionsspektrum des Praseodyms in überraschend guter Weise beobachten. Sie betragen beim Übergang von einem Halogenid zu dem anderen mehrere mμ. Die Verschiebung der verschiedenen Linien erfolgt in analoger

<sup>1)</sup> B. 59, 2692 [1926].

Weise, und die Lage der 3 Hauptlinien der Praseodymhalogenide ist aus folgender Tabelle ersichtlich<sup>2)</sup>:

	I.	II.	III.
PrJ <sub>3</sub> .....	456.5	482.1	495.9 m $\mu$
PrBr <sub>3</sub> .....	453.2	478.8	493.0 m $\mu$
PrCl <sub>3</sub> .....	450.3	475.5	489.8 m $\mu$
PrF <sub>3</sub> .....	442.5	468.0	480.3 m $\mu$

Diese Spektralbeobachtungen wurden an den festen, wasser-freien Salzen angestellt. Im Krystall ist nun aber das Atom, da es räumlich vollkommen von den Mitatomen umhüllt wird, in vielen Fällen nicht imstande, seine gesamte chemische Affinität auszunutzen. In der Tat vermögen ja solche Halogenide unter Verwendung ihrer Restaffinitäten noch Krystallwasser, Ammoniak usw. zu binden. Die größte Ausnutzung der chemischen Kraft wird stattfinden, wenn das Atom von der Hülle der es einengenden Atome gelöst und frei beweglich ist, also z. B. in Lösung. Die Einwirkung der Umgebung ist dann die denkbar intensivste, indem alle Affinitäten unter Solvatbildung sich völlig zu betätigen vermögen. Ist nun diese Affinitäts-Betätigung mit Kontraktion verbunden, so muß diese in Lösung besonders groß sein, das Spektrum also besonders weit nach dem kurzweligen Ende verschoben sein. Dies erwies sich in der Tat als richtig. Da ferner bei genügender Verdünnung eine sehr weitgehende elektrolytische Dissoziation der Verbindungen statthat, so wird das Anion nur noch von geringer Bedeutung für den Grad der Solvation sein; die Praseodymatome werden sich also, weitgehend unabhängig von der Natur des Anions, in Lösung alle gleichartig verhalten. Wir werden daher in Lösung nicht nur stets Annäherung

<sup>2)</sup> Lindh und Stelling haben in neuester Zeit die Verschiebung der Absorptionskonstanten von K-Röntgen-Absorptionsspektren mit Veränderung der Verbindungsbestandteile systematisch untersucht. Besonders die schönen Resultate des letztgenannten (vergl. B. 60, 650 [1927]: „Über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgen-Absorptionsspektren“, Lund, Universitäts-Buchhandlung) lassen sich leicht in Beziehung zu unseren Resultaten bringen und stehen in bestem Einklang damit. Stelling hat z. B. gefunden, daß sich in der Reihe LiCl-NaCl-KCl die Absorptionskante nach dem langwelligen Ende verschiebt. Seinen daraus gezogenen theoretischen Schlüssen können wir uns vollkommen anschließen, mit der Beschränkung, daß unter „Deformation“ eine Kontraktion zu verstehen ist. Da der Lindh-Stellingschen Methode überwiegend die Anionen zugänglich sind, so ist der Effekt zuweilen ein entgegengesetzter, als bei unseren Versuchen, ohne daß damit der Theorie Schwierigkeiten bereitet werden. Wir werden hierauf noch bei späterer Gelegenheit einzugehen haben. Zumal auch die Fajans-Joossche Betrachtung der Refraktion als Indicator für die Deformation bei Anionen ihre hauptsächliche experimentelle Grundlage findet, ist es wohl besonders augenehm, daß unsere Methode gerade Kationen als bestes Versuchsmaterial verwenden kann. Ihre Empfindlichkeit dürfte diejenige von Stelling übertreffen, vor allem aber ist sie apparativ sehr viel einfacher und zugänglicher, da sie den Vakuum-Röntgen-Spektrographen durch einen einfachen optischen Spektrographen ersetzt und fast ohne Übung ausführbar ist.

Auch auf die sehr interessanten Arbeiten von G. Scheibe, B. 58, 586 [1925], 59, 1321, 2617 [1926], kann hier verwiesen werden, dessen Untersuchungen über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen zu Resultaten führen, die mit den von uns erhaltenen durchaus vereinbar sind.

des Spektrums an das ultraviolette Ende erwarten dürfen, sondern auch Ausgleich der im festen Salze vorhandenen Differenzen der Linienlagen.

In der Tat gaben alle Halogensalze des Praseodyms<sup>3)</sup> in  $1/_{50}$ -n. Lösung Spektren, die innerhalb der Messungsfehler nahezu identisch waren (Daten vergl. unten), und es kann schon hier gesagt werden, daß nicht nur die Halogensalze, sondern, wie dies natürlich ist, überhaupt alle löslichen Salze dieses Metalls in genügender Verdünnung identische Spektren geben. Die schon früher oft beobachtete Verschiebung der Spektren von Salzen seltener Erden bei Verdünnung erklärt sich wohl einwandfrei aus dem mit Verdünnung allmählich zunehmenden Gehalt der Solvate an Wasser bzw. aus der allmählichen Bildung von Solvaten überhaupt. Schlüsse aus Beobachtungen können aber sinngemäß nur an definierten Verbindungen gezogen werden. Die eine Grenze liegt bei der völligen Solvatation — hier werden die Spektren aller Verbindungen identisch —, die andere bei den völlig wasser-freien Salzen.

Dazwischen aber liegen noch wohldefinierte Zustände in den festen Hydraten bestimmten Wasser-Gehaltes vor. In diesen muß die spezifische Wirkung des Halogens zurücktreten. Denn das Krystallwasser schiebt sich, allgemeiner Annahme nach, zwischen das Metall- und das Halogenatom, welches nun aus weiterer Entfernung, also schwächer kontrahierend, wirkt. Andererseits wird das Wasser selbst eine kontrahierende Wirkung auf das Metallatom ausüben, die um so deutlicher bemerkbar werden wird, je mehr Wasser-Moleküle das Hydrat enthält, und je geringer die kontrahierende Wirkung des Halogens war. Man ersieht dies aus folgender Tabelle:

	I.	II.	III.
PrJ <sub>3</sub> .....	456.5	482.1	495.9 m $\mu$
PrJ <sub>3</sub> , 6 H <sub>2</sub> O ..	448.4	473.7	485.5 m $\mu$
PrJ <sub>3</sub> , 9 H <sub>2</sub> O ..	445.2	470.8	484.5 m $\mu$
PrJ <sub>3</sub> , $\infty$ H <sub>2</sub> O .	443.9	468.9	482.0 m $\mu$
PrBr <sub>3</sub> .....	453.2	478.8	493 m $\mu$
PrBr <sub>3</sub> , 6 H <sub>2</sub> O .	446.2	471.8	484.5 m $\mu$
PrBr <sub>3</sub> , $\infty$ H <sub>2</sub> O	444.1	469.0	482.3 m $\mu$
PrCl <sub>3</sub> .....	450.3	475.5	489.8 m $\mu$
PrCl <sub>3</sub> , 7 H <sub>2</sub> O .	446.2	472.7	482.8 m $\mu$
PrCl <sub>3</sub> , $\infty$ H <sub>2</sub> O	444.7	469.0	482.4 m $\mu$
PrF <sub>3</sub> .....	442.5	468.0	480.3 m $\mu$

Das bei Zimmer-Temperatur beständige, also den Energie-Verhältnissen nach mit den Hydraten des Bromids und Chlorids vergleichbare Jodid-Hydrat, ist das Nouahydrat.

Man sieht also, daß die Kontraktion bei der Wasser-Anlagerung um so bedeutender wird, je weiträumiger die wasser-freie Verbindung war. Das ist nicht nur bei der vollständigen Absättigung der Affinität des Praseodymatoms mit Wasser der Fall ( $\infty$  H<sub>2</sub>O), sondern gilt schon für den Vergleich der bei Zimmer-Temperatur stabilen Hydrate mit den wasser-freien Salzen.

<sup>3)</sup> Das Fluorid konnte natürlich nicht untersucht werden, da es unlöslich ist.

Für die kurzwelligste Linie beträgt die Verschiebung z. B. beim Jodid 11.3 m $\mu$ , beim Bromid 7.0 m $\mu$ , beim Chlorid 4.1 m $\mu$ . Diese Beobachtung stimmt überein mit der von F. Ephraim<sup>4)</sup> auf Grund von Betrachtungen des spez. Gewichtes gemachten, daß die Kontraktion bei Einlagerung von Ammoniak in Metallsalze um so geringer ist, je größer sie bei der Bildung des betreffenden Salzes aus dem Metall und dem Säurerest war. Die prozentuale Kontraktion bei der Bildung von Hexamminen vieler Salze mit zweiwertigem Kation ist, wie dort ausgeführt wurde, für vergleichbare Verbindungen nahezu gleich. Zerlegt man sie aber in zwei Teile: 1. Kontraktion bei Bildung des Salzes aus Metall und Halogen, 2. Kontraktion bei nachfolgender Einlagerung von Ammoniak, so erweist sich die Wirkung von 2. um so stärker, je geringer diejenige von 1. war<sup>5)</sup>.

Diese Erscheinung wurde nun hier auch auf optischem Wege festgestellt. Es folgt daraus, daß sich die Affinitäts-Beanspruchung des Praseodym atoms aus der Lage seiner Spektrallinien ablesen läßt; je näher dieselben dem kurzwelligen Ende des Spektrums sind, um so höher ist die Beanspruchung. Es ist nun auch verständlich, daß das Jodid ein höheres Hydrat zu bilden vermag, als das Chlorid. Die geringe Kontraktion, die das Praseodymatom in ihm aufweist, läßt eben noch viel Spielraum für weitere Valenz-Betätigung. Ebenso folgt, daß das Fluorid unlöslich sein muß. Denn die Linien seines Spektrums liegen noch etwas weiter zum kurzwelligen Teil hin, als diejenigen der Lösungen. Die Reaktion der Solvatbildung müßte also hier nur unter Zuführung von Energie erfolgen können, nämlich unter Dehnung des Praseodymatoms, die ohne weiteres nicht statthat.

Auch die Ammoniakat-Bildung hat, wie zu erwarten, eine Kompression des Praseodymatoms zur Folge<sup>6)</sup>. Dieselbe ist nicht so stark, wie bei der Hydrat-Bildung, führt aber, ähnlich wie bei den Hydraten, für Ammoniakate verschiedener Zusammensetzung, aber ähnlicher Stabilität bei gegebener Temperatur zu ziemlich ähnlichen Werten:

PrCl <sub>3</sub> .....	450.3	475.5	489.8 m $\mu$
PrCl <sub>3</sub> , 8 NH <sub>3</sub> ..	449.1	474.4	488.0 m $\mu$
PrBr <sub>3</sub> .....	453.2	478.8	493 m $\mu$
PrBr <sub>3</sub> , 9 NH <sub>3</sub> ..	449.8	475	488.5 m $\mu$

Auch hier ist die Kompression um so stärker, je geringer sie bei der Bildung des Grundsalzes selbst war. Im übrigen sind die Ammoniakate besonders genau studiert worden, und es wird über sie später berichtet werden.

Das Spektrum des Praseodymfluorids ist, wie die erste Tabelle zeigt, noch kurzwelliger als das der verdünntesten Lösungen. Dies Fluorid hat ganz andere Eigenschaften als die übrigen Halogensalze, ähnlich so, wie Calciumfluorid andere Eigenschaften besitzt, als Calciumchlorid. Es ist unlöslich, nicht sichtbar krystallisiert und nach der Fällung äußerst schleimig, während die anderen Halogensalze krystallisiert und leicht löslich sind. Der tiefe Unterschied kommt auch in der Lage der Spektrallinien voll zum Ausdruck. Sie zeugen für eine ungewöhnlich starke Kontraktion des Pra-

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta 7, 302 [1923].

<sup>5)</sup> Ähnliche Beobachtungen haben dann später W. Biltz und H. G. Grimm, Ztschr. anorgan. Chem. 145, 63 [1925], veröffentlicht.

<sup>6)</sup> vergl. B. 59, 2692 [1926].

seodyms im Fluorid, die noch über diejenige in den gesättigten Solvaten hinausgeht. Es könnte daher wundernehmen, daß das Praseodymfluorid dennoch in wasser-haltigem Zustande ausfällt und dies Wasser relativ schwierig verliert. Denn das Praseodymatom dürfte kaum noch viel Affinität übrig haben, um Wasser festzuhalten. Da ist es denn von Interesse, daß das Spektrum des wasser-haltigen und des wasser-freien Fluorids sich in der Lage der Absorptionsmaxima nicht merklich unterscheidet. Man kann wohl daraus schließen, daß das Wasser hier mit dem Praseodymatom sehr wenig zu tun hat, daß es vielmehr eine Art Packungs-Wasser ist, das, wie in einem Gel, vorhandene Zwischenräume ausfüllt und der Capillarität seine Bindung verdankt. Hier wirken wohl die Fluorid-Moleküle als ganzes, wahrscheinlich sogar besonders mit Hilfe ihrer Fluoratome, anziehend auf das Wasser, so daß eine spezielle Beeinflussung des Metallatoms nicht oder kaum zu bemerken ist. Wir haben die Erscheinung, daß die Spektrallage sich bei der Entwässerung nicht oder nur sehr wenig verschiebt, bei schwerlöslichen Verbindungen mehrfach wiedergefunden, so beim Phosphat, Oxalat, Ferrocyanid u. a.

### Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung des wasser-freien Praseodymchlorids haben wir bereits beschrieben<sup>7)</sup>. Diejenige des wasser-freien Bromids gelang uns in entsprechender Weise nicht; das Präparat enthielt immer noch etwas basisches Salz, von dem es auch beim Erhitzen im Bromwasserstoff-Strom auf hohe Temperatur nicht vollkommen befreit werden konnte. Die Menge dieses basischen Salzes ist beim Bromid zwar so gering, daß sie die Spektralaufnahmen kaum stört, beim Jodid aber wird sie erheblich, und es gelingt hier durch Entwässern im Halogenwasserstoff-Strom auch nicht annähernd, ein reines Präparat darzustellen. In der Tat sind die wasser-freien Jodide des Praseodyms und ähnlicher Erden bisher nicht erhalten worden.

Die Darstellung eines völlig reinen Bromids gelang aber, als das Erhitzen im Bromwasserstoff-Strom bei Gegenwart von Ammoniumbromid und bis zu dessen Verflüchtigung vorgenommen wurde. Selbst wenn der Bromwasserstoff durch Wasserstoff ersetzt wird, ist der Rückstand frei von basischem Salz.

Man führt den Eindampfrückstand einer gemischten Lösung von Praseodymbromid und viel Ammoniumbromid in ein schwer schmelzbares Reagensglas über, das man mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschließt. Das durch die eine Bohrung führende Einleitungsrohr für Wasserstoff oder Bromwasserstoff endigt nahe bei der Substanz, die das Rohr zu  $\frac{1}{3}$  füllt; das durch die andere Bohrung führende Abzugsrohr ragt kaum über den Stopfen in das Glas hinein. Das Reagensrohr wird in einem elektrischen Röhrenofen unter fortwährendem Durchleiten des Gases langsam erhitzt, so daß das Ammoniumbromid nach etwa 2 Stdn. in den vorderen Teil des aus dem Ofen herausragenden Reagensglases sublimiert ist. Nachdem unter Durchleiten von Gas erkaltet ist, schmilzt man das Reagensglas zwischen der Schicht des Ammoniumbromides und der im unteren Teil zurückgebliebenen Substanz ab. Auf Anführung der Analyse kann verzichtet werden, da sie ganz die erwarteten Werte lieferte.

Ein nicht ganz so günstiges, aber doch für unsere Zwecke völlig ausreichendes Resultat lieferte die analoge Darstellung des Jodids mit Hilfe von Ammoniumjodid und Wasserstoff. Ob ein solches Produkt basisches

<sup>7)</sup> B. 59, 2699 [1926].

Salz enthält, erkennt man bereits, wenn man es in Wasser löst. Es hinterbleibt dann das basische Salz als unlösliches Pulver. Bei dem erhaltenen Produkt wurden nur ganz geringe Spuren eines solchen bemerkt, und die Spektralaufnahme zeigte sich hierdurch als nicht gestört. Neben den sehr starken Linien des Jodids wurden nur zwei ganz schwache Linien beobachtet, die offenbar der Verunreinigung ihre Anwesenheit verdanken (vergl. unten, Spektraldaten). Immerhin machte sich in der Analyse die Gegenwart dieser Verunreinigungen noch bemerkbar

0.6289 g Sbst.: 0.2101 g  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , 0.8195 g AgJ. 0.2932 g Sbst.: 0.0955 g  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ .  
 $\text{PrJ}_3$ . Ber. Pr 27.01, J 72.99. Gef. Pr 27.92, 27.23, J 70.43, 71.72.

Das aus wäßriger Lösung krystallisierende Jodid ist das Nonahydrat. Es ist weniger hygroskopisch als das Bromid und ähnelt in dieser Beziehung wieder dem gewöhnlichen Chlorid-Hydrat.

0.3064 g Sbst.: 0.0771 g  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , 0.3160 g AgJ.  
 $\text{PrJ}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Pr 20.61, J 55.70,  $\text{H}_2\text{O}$  23.69. Gef. Pr 21.03, J 55.75,  $\text{H}_2\text{O}$  23.43 (Diff.).

Das Salz verliert bei  $100^\circ$  3 Mol. Krystallwasser, es hinterbleibt also Hexahydrat:  
 0.5148 g Sbst.: 0.0445 g  $\text{H}_2\text{O}$  (Verlust bei  $100^\circ$ ). — Ber. für 3 Mol. 7.90. Gef. 8.64.

Nach 1-stdg. Erhitzen auf  $145^\circ$  betrug der Verlust bereits 36.92 %, war also größer als der gesamte Wasser-Gehalt. Es mußte demnach bereits Jod entwichen sein. Die Analyse zeigte, daß der Rückstand 15.10 % Pr und 32.83 % J enthält, entsprechend einem Molekularverhältnis  $\text{Pr} : \text{J} = 1 : 2\frac{1}{2}$ . Er löste sich unter Hinterlassung eines wesentlichen Rückstandes in Wasser.

Es finden sich in der Literatur Angaben darüber, daß Erdjodide Mercurijjodid zu lösen vermögen. Man konnte evtl. hoffen, aus einem entstehenden Doppeljodid durch Abtreiben des Quecksilberjodids das reine Praseodymjodid zu erhalten. Dies gelingt aber ebenfalls nicht, weil das Doppeljodid wasser-haltig und somit ähnlicher Zersetzung ausgesetzt ist, wie das wasser-freie Salz. Eine wäßrige Lösung von Praseodymjodid löst gefälltes Quecksilberjodid sofort und in großer Menge. Die Quantität scheint übrigens von der Konzentration abhängig zu sein, in konzentrierter Lösung gehen auf jedes  $\text{PrJ}_3$ -Molekül zwei  $\text{HgJ}_2$ -Moleküle in Lösung. Das entstehende Doppelsalz ist sehr leicht löslich, es krystallisierte erst aus sirupöser Lösung und war sehr hygroskopisch. Dampfte man die Lösung zur Trockne, so hinterblieb es in hellgelber Form. Trocknet man bei  $120^\circ$ , so findet bereits Zersetzung statt: es bilden sich erhebliche Mengen von rotem Quecksilberjodid, die beim Wiederauflösen in Wasser zurückbleiben, da offenbar bereits Jodwasserstoff entwichen ist. Das Doppelsalz zeigte die Zusammensetzung  $\text{PrOJ} \cdot 2\text{HgJ}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Ohne einen bereits sichtbaren Gehalt an freiem Quecksilberjodid läßt es sich nicht erhalten, es ist daher fraglich, ob ein chemisches Individuum vorliegt.

1.1179 g Sbst.: 0.1401 g  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , 0.3682 g  $\text{HgS}$ , 0.9652 g AgJ.  
 $\text{PrOJ} \cdot 2\text{HgJ}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Pr 10.41, Hg 29.55, J 46.88. Gef. Pr 10.47, Hg 28.38, J 46.67.

Befreit man es durch näßiges Erhitzen im Wasserstoff-Strom von Wasser und Quecksilberjodid, so hinterbleibt nunmehr die basische Verbindung  $\text{PrOJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , die weiß und in Wasser unlöslich ist. Ihr Spektrum ist von dem der nicht-basischen Jodide durchaus verschieden.

0.4486 g Sbst.: 0.2394 g  $\text{Pr}_6\text{P}_{11}$ , 0.3297 g AgJ.  
 $\text{PrOJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Pr 39.70, J 44.05. Gef. Pr 39.73, J 44.61.

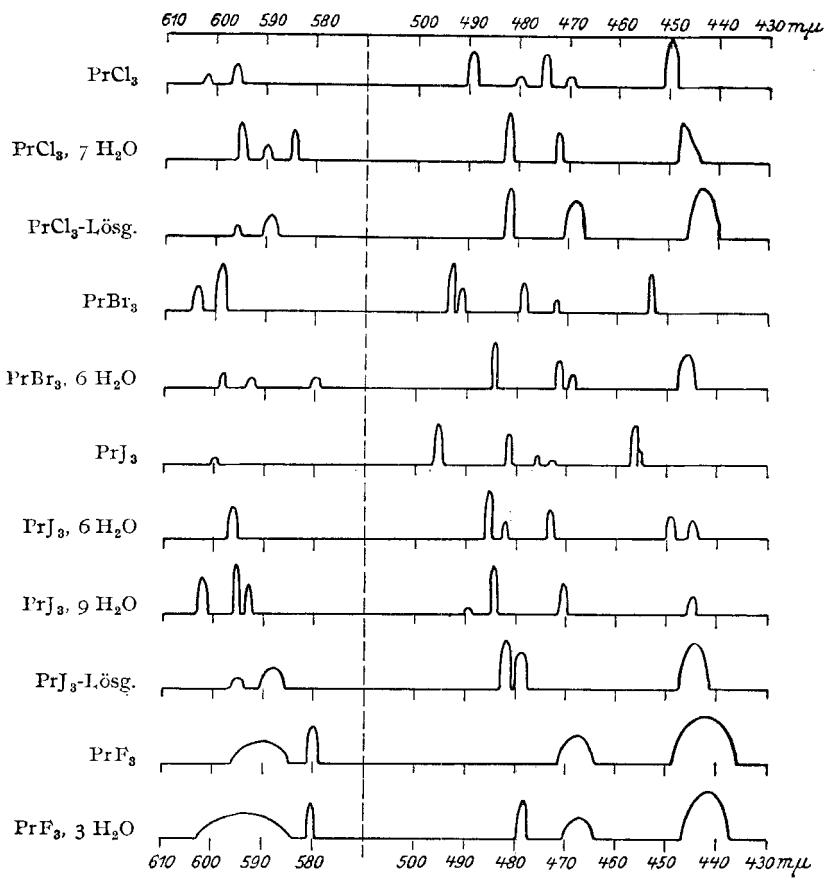
### Die Reflexionsspektren.

Die Reflexionsspektren wurden in der früher (l. c.) angegebenen Weise von uns aufgenommen. Für Substanzen, welche sich an der Luft nicht ver-

ändern, genügt es, das Präparat zwischen zwei Objektgläsern eingeschlossen dem Lichte auszusetzen. Je feiner es gepulvert ist und je ebener die Oberfläche der Schicht ist, um so schärfer werden die Linien. Gegenwart von Feuchtigkeit ruft eine bemerkenswerte Verbreiterung derselben hervor. Zur Ausmessung wurden diesmal die Platten selbst verwendet und nicht die Abzüge der Bilder auf Papier, da sich die photographischen Papiere bei der Behandlung stark verziehen. Die Abweichungen der unten angegebenen Daten für das Chlorid, sowie später für dessen Ammoniakate gegen unsere ersten Daten sind hierdurch veranlaßt. Im Prinzip hat sich keine Änderung ergeben. Die Maxima der Absorption liegen, wenn nicht anders bemerkt, in der Mitte der Absorptionsgebiete. Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Intensitäten; sie sind geschätzt, indem jeweils die hellste Linie die Bezeichnung 10 erhielt.

Bei der Empfindlichkeit der Methode ist die Möglichkeit gegeben, daß die schwächsten Linien Verunreinigungen zuzuschreiben sind, z. B. der Gegenwart minimaler Mengen anderer Hydrate, die durch Feuchtigkeits-Aufnahme aus der Luft entstehen können. Die hierdurch entstehende Unsicherheit ist aber sehr gering und dürfte gerade bei den hier beschriebenen Halogenverbindungen keine erhebliche Rolle spielen.

Ein Abbild der Messungen gibt die Tafel I.



Tafel I.

*PrCl<sub>3</sub>*. — 601—603 (3); 595—597.2 (4); 488.5—491 (7); 479—481 (2); 474.2—476.2 (6); 469—471 (2); 448.8—451.8 (10).

*PrCl<sub>3</sub>, 7 H<sub>2</sub>O*. — 594.5—596 (8); 589.5—590.3 (2); 584.4—585.2 (6); 482.2—483.4 (10); 472.2—473.2 (6); 444—448.4 (Max. b. 447.8) (8).

*PrCl<sub>3</sub>-Lösung* (Absorptionsspektrum). — 595—596.5; 588—591.5; 481.4—483.6; 467.7—470.2; 440.7—446.7.

*PrBr<sub>3</sub>*. — 603—605 (5); 598—600 (8); 492.2—493.8 (10); 491—492 (5); 472—473 (2); 477.8—479.8 (6); 453—454 (8). Außerdem sehr geringe Verdunkelungen von 470 bis 484 (1) und 450—457 (2), in denen sich die vorerwähnten Linien stark abheben.

*PrBr<sub>3</sub>, 6 H<sub>2</sub>O*. — 598—599 (2); 592.5—594.5 (2); 589—591.5 (2); 484—485 (10); 471—472.6 (6); 468.6—470 (3); 444.2—448.2 (8).

*PrJ<sub>3</sub>*. — Vielleicht 2 schwache Linien zwischen 603 und 610; 599.5—600.5 (1); 495.6—496.2 (10); 481.8—482.4 (6); 475.6—476.4 (2); 472—474 (1); 456—457 (8); 455—456 (3).

*PrJ<sub>3</sub>, 6 H<sub>2</sub>O*. — 595—597 (7); 485—486 (10); 482—483 (4); 473.2—474.2 (6); 447.8—450 (5); 443.5—445.8 (4).

*PrJ<sub>3</sub>, 9 H<sub>2</sub>O*. — 602—603.5 (8); 595—596.5 (10); 592.5—594 (7). Alle diese Banden sehr scharf, jedoch auch in den Zwischenräumen derselben eine Absorption (4); 489—490 (1); 484—485 (10) recht scharf; 469.5—472 (7) nicht scharf; 443.6—446.8 (10) verwaschen.

*PrJ<sub>3</sub>-Lösung* (Absorptionsspektrum). — 594—597 (2); 586—591.5 (4); 481—483 (10); 467.5—470.3 (8); 440.7—447 (10).

*PrF<sub>3</sub>*. — 585—597 (5); 479.5—481 (8); 464—472 (6); 436—449 (10).

*PrF<sub>3</sub>, 3 H<sub>2</sub>O*. — 584—603 (5); 480—481 (7); 478—480 (8); 464—471 (4); 437 bis 447 (10).

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

Anorgan. Laborat. d. Universität Bern.

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

(Eingegangen am 17. November 1927.)

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

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