

Bogen die Umkehrung der AlH-Linien beobachten konnten, die diffusen Linien jedoch ausgenommen.

Was schließlich die Deutung des sog. „Druckeffekts“ betrifft, möchte ich hier auf einige frühere Arbeiten<sup>1, 2</sup> verweisen. Luleå (Schweden), Seminarbet, den 22. Juli 1939.

E. OLSSON.

**Die Lösungswärmen der wasserfreien Chloride der seltenen Erden.**

Im Verlaufe einer Untersuchung über die Bildungswärmen von Verbindungen der seltenen Erden ergab sich für die Lösungswärmen der wasserfreien Chloride aller Erden einschließlich des Yttriums der in Fig. 1 dargestellte Kurvenzug. Die verwendeten Erden sind durchweg Präparate mit sehr geringen, genau definierten Gehalten an Fremderden. Jeder Meßpunkt ist mindestens doppelt belegt. Gleichzeitig wurden von den für die Lösung verwendeten Chloriden Röntgendiagramme aufgenommen. Danach treten

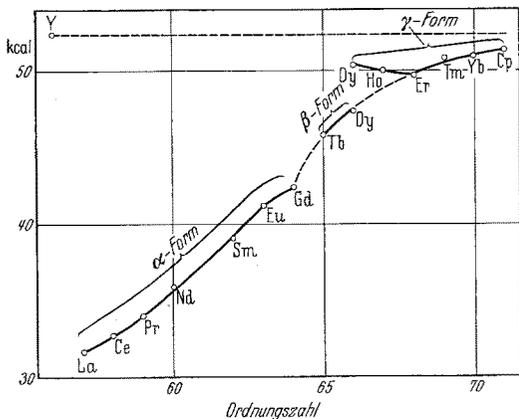


Fig. 1.

drei verschiedene Strukturen auf. Die  $\alpha$ -Form reicht von  $\text{LaCl}_3$  bis  $\text{GdCl}_3$ , die  $\beta$ -Form umfaßt nur  $\text{TbCl}_3$  und  $\text{DyCl}_3$ , die  $\gamma$ -Form reicht von  $\text{DyCl}_3$  bis  $\text{CpCl}_3$  einschließlich  $\text{YCl}_3$ .  $\text{DyCl}_3$  tritt in zwei Modifikationen ( $\beta + \gamma$ ) auf. Dies drückt sich in der Lösungswärme deutlich aus. Der Wert für die  $\gamma$ -Form liegt um rund 3 kcal. höher als der der  $\beta$ -Form. Allgemein ist festzustellen: 1. Der verhältnismäßig starke Anstieg von  $\text{LaCl}_3$  zum  $\text{CpCl}_3$ . 2. Das Absinken beim  $\text{GdCl}_3$  zeigt auch im Gange der Lösungswärmen die Sonderstellung des Gd und damit eine Zweiteilung der seltenen Erden. 3. In bezug auf die Lösungswärmen der Chloride steht  $\text{YCl}_3$  nicht in der Nachbarschaft des  $\text{HoCl}_3$ , sondern es zeigt die größte Lösungswärme aller Erchloride.

Eine ausführliche Mitteilung, in der diese Ergebnisse zusammen mit anderen Messungen näher ausgewertet werden, wird später in der Z. anorg. u. allg. Chem. erfolgen.

Danzig-Langfuhr, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, den 27. Juli 1939.

H. BOMMER. E. HOHMANN.

**Das Kupferazid und dessen Komplexe.**

Durch andauernde, 2 Monate lange Einwirkung von 2proz.  $\text{HN}_3$  auf feines rotes Kupferpulver gelang es 100proz., wasserfreies Kupferazid in Form schwarzwioletter, feiner, rhombischer Kristalle herzustellen. Das Salz ist gegen Reiben und Schlag empfindlich. Je nach Größe der Kristalle explodiert der Stoff beim Fallen eines 1-kg-Fallhammers von der Höhe  $h = 1-2$  cm, Explosionspunkt  $202^\circ$ , Ausbauchung nach TRAUZL<sup>3</sup> = 115 ccm netto.

Beim Stehen von  $\text{CuO}$  oder  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  unter der wässrigen Lösung derselben Säure gelang es,  $\text{CuN}_3$  in Form noch feinerer, jedoch moosgrüner Kriställchen darzustellen. Dieses Salz ist im trocknen Zustande noch viel empfindlicher (explodiert beim Wischen mit der Bürste). Die Verbindungen wurden auch röntgenographisch untersucht.

<sup>1</sup> E. OLSSON, Ark. f. mat., astr. och fysik 26 B, Nr 4 (1937).  
<sup>2</sup> E. OLSSON, Diss. Stockholm 1938.

Weiter wurden 2 basische Kupferazide erhalten, die schon viel weniger explosiv waren. Außerdem wurden noch 21 Azide der verschiedenen Amine und eine ganze Reihe neuer Komplexverbindungen des Kupferazids mit Ammoniak, Aminen und verschiedenen organischen Basen hergestellt (zusammen 87 Verbindungen): je 2 mit Ammoniak, Äthylendiamin, Äthanolamin, Propylendiamin, Diäthylamin, Benzylamin, Hexahydroanilin,  $\beta$ -Picolin und Dimethylpyridin; je 3 mit Methylamin, Xylidin, Piperidin, Äthylamin; 4 Komplexe mit Butylamin, 7 mit Dimethylamin. Dann weiter mit folgenden Basen: Propylamin, Allylamin, Dibutylamin, Trimethylamin, Triäthanolamin, 2-Amidothiazol, Bornylamin, Tetramethylammoniumhydroxyd, Phenylhydrazin, Urotropin, Tetrahydronaphthalin, Anilin, o-, m-, und p-Toluidin, o-, m- und p-Chloranilin, p-Bromanilin, o-Anisidin, Methylanilin, Dimethylanilin, Äthylanilin, Diäthylanilin, Cumidin pseudo, Benzidin, o-Tolidin, o-Dianizidin, p-Nitrozodimethylanilin, Pyridin,  $\alpha$ -Picolin, Lutidin, Chinolin, Chinaldin, 6-, 7- und 8-Methylchinolin, Isochinolin, Pyrrol, Azimidobenzol, Chinin, Nicotin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin und Brucin.

Alle neuen Verbindungen wurden analysiert und ihre Formeln aufgestellt. Es handelt sich meistens um solche mit der Koordinationszahl 4 und 3; nur einige von ihnen besitzen die Koordinationszahlen 6 und 2. Viele von den Verbindungen sind explosiv.

Näheres über die Verbindungen, deren Herstellung und Eigenschaften wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Riga, Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands, den 31. Juli 1939.

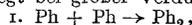
ARVID CIRULIS.

**Spektroskopische Bestimmung von Assoziations-Gleichgewichten.**

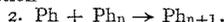
Phenol zeigt, wie die Alkohole, bei  $\lambda$  9680 eine scharfe „OH-Bande“ und bei  $\lambda$  9900 eine diffuse „Assoziationsbande“. Mit einem POHLISCHEN Doppelmonochromator und einer sehr empfindlichen, photoelektrischen Meßanordnung, die noch Absorptionsänderungen von 0,1 % zu erfassen gestattet, haben wir bei einer Lösung von Phenol in  $\text{CCl}_4$  den Intensitätsverlauf dieser Banden in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht, wobei letztere über einen Bereich von 1:200 variiert werden konnte. Wir stellten fest:

I. Die scharfe OH-Bande  $\lambda$  9680 ist nur dem nichtassoziierten Einzelmolekül zuzuschreiben. Der Absorptionskoeffizient  $\epsilon_0$  der Bandenspitze, gemessen in Einheiten des (extrapolierten) Koeffizienten für unendliche Verdünnung, gibt daher direkt den Bruchteil  $\alpha$  der nichtassoziierten Moleküle an.

II. Die Assoziation verläuft bimolekular, und zwar überwiegt bei großer Verdünnung die Reaktion



mit steigender Konzentration jedoch eine mehrfache Assoziation



Nimmt man nun an, daß der Assoziationsvorgang unabhängig vom Assoziationsgrad  $n$  bleibt, so gilt für sämtliche Assoziationsgrade

$$\alpha c \frac{\alpha_n}{n} = K_c \frac{\alpha_{n+1}}{n+1}; \quad \alpha_n = n \alpha \left[ \frac{\alpha c}{K_c} \right]^{n-1}.$$

Tatsächlich läßt sich die Phenolassoziation bei Zimmertemperatur über den gemessenen Konzentrationsbereich gut darstellen durch die hieraus folgende Beziehung

$$K_c = \frac{\alpha c}{1 - \sqrt{\alpha}} = 0,430 \text{ Mol/Liter.}$$

Tabelle I.

c Mol/Liter	$\epsilon_0$ cm <sup>2</sup> /Mol	$\alpha$ %	$K_c$ Mol/Liter
0	0,825 · 10 <sup>-4</sup>	100	—
0,0375	0,701	84,9	0,410
0,075	0,618	74,9	0,420
0,15	0,509	61,7	0,430
0,3	0,383	46,4	0,436
0,75	0,227	27,7	0,434
1,5	0,139	17,0	0,429
3	0,083	10,0	0,442
6	0,044	5,3	0,416