II. Studien über die Erden der Cerium-
und Yttrium-Gruppe;

von A. Bettendorff.

(Eingelaufen den 24. Januar 1891.)

(Hierzu Tafel I.)

Die Erden der von mir verarbeiteten Orthite hatten, nachdem die Yttererden sowie alles Ceroxyd und die Lanthanerde auf das sorgfältigste entfernt waren, das Aequivalentgewicht $RO = 113,2$ bis $114,0$ *). Sie enthalten das Didym, Samarium, Gadolinium und Terbium. Treibt man die systematische partielle Zersetzung der Nitate derselben in der bereits beschriebenen Weise weiter, so findet man, daß das Didymnitrat der Zersetzung am besten widersteht, daß es sich in Folge dessen in den letzten Fractionen anreichert. Schon die 19. Fraction der ersten Zersetzungsreihe lieferte ein Didymoxyd von $RO = 110,76$, welches entfernt wurde. Alle vorhergehenden Fractionen vereinigt gaben eine zweite Reihe, deren letzte, die 20. Fraction, wiederum ein Didymoxyd von $RO = 110,79$ lieferte. Aus 15 Zersetzungsreihen wurden in dieser Weise als Endfractionen Didymoxyde vom Aequivalentgewicht $RO = 110,76$ bis $111,30$ gewonnen. Andererseits wurden aus den ersten Fractionen gelbe bis rothgelbe Oxyde vom Aequivalentgewicht $RO = 118,0$ bis $119,5$ erhalten, deren concentrirte gelbe Lösung in 0,1 m langen Schicht keine Spur der Absorptionslinien des Didyms, dagegen die des Samariums sehr intensiv zeigten.

Mit der Abnahme des Didymgehaltes und dem Steigen des Aequivalentgewichts der Oxyde sinkt der Schmelzpunkt

*) Diese Annalen **256**, 162.

ihrer Nitate sehr stark, so dafs z. B. das Nitrat des Oxyds $RO = 118,0$ beim Eindampfen im Platintiegel aus dem breiigen wasserhaltigen Zustande direct in den wasserfreien geschmolzenen übergeht, während die Nitate der Oxyde mit kleinerem Aequivalentgewicht zu einer festen wasserfreien Salzmasse eintrocknen, die erst durch verstärktes Feuer zum Schmelzen gelangt.

Das Verhalten der Lösungen der Oxyde $RO = 118,0$ bis $119,5$ gegenüber Kaliumsulfat ist bemerkenswerth. Während die concentrirten Salzlösungen der Ceritoxyside mit kleinerem Aequivalent auf Zusatz einer wässerigen gesättigten Kaliumsulfatlösung sofort die darin schwerlöslichen Doppelsalze liefern, bleibt die concentrirte Nitratlösung der genannten Oxyde, wenn man sie vorsichtig damit mischt und ruhig stehen läfst, viele Stunden, manchmal einige Tage lang vollkommen klar, ehe die Abscheidung des Doppelsalzes beginnt; dieses hat eine gelbliche Farbe, besteht bald aus feinem Pulver, bald aus glänzenden, durchsichtigen, schwefelgelben Kryställchen, die mitunter den Durchmesser von $0,5$ mm erreichen. Es besteht vorwaltend aus Kaliumsamariumsulfat, da die bei verschiedenen Versuchen daraus abgeschiedene fast weifse Erde ein Aequivalentgewicht von $RO = 116,30$ bis $116,49$ zeigte. Die mir zur Verfügung stehende Menge der Oxyde $RO = 118$ bis $119,5$ betrug $34,8$ g. Die Abscheidung der darin enthaltenen Samarerde geschah in folgender Weise. Nach der Ueberführung in möglichst neutrales Nitrat wurde die kalte, concentrirte, stark gelbe Lösung in eine Flasche von $2\frac{1}{2}$ Liter Inhalt gegeben, die mit gesättigter Kaliumsulfatlösung fast gefüllt und deren Boden mit einer dicken Kruste des Salzes bedeckt war *). Nach vorsichtigem Mischen wurde die Flasche ganz mit Kaliumsulfatlösung gefüllt, verkorkt, um-

*) Diese Annalen **256**, 160.

gestülpt und ruhig stehen gelassen. Nach 24 Stunden begann die Abscheidung des Samariumdoppelsalzes, die erst nach mehreren Tagen beendet war. Es lieferte nach dem Lösen in salzsäurehaltigem Wasser, Fällen mit Oxalsäure, Glühen und Auswaschen des Kaliumcarbonats eine fast weisse Erde vom Aequivalentgewicht 116,49. In Lösung blieb ein Doppelsalz, aus dem eine stark gelbroth gefärbte Erde $RO = 119,20$ erhalten wurde. Durch eine zweite Behandlung mit 1 Liter Kaliumsulfatlösung wurde noch eine kleine Menge des Samariumdoppelsalzes daraus abgeschieden und ihr Aequivalent auf $RO = 119,96$ gebracht. Sie konnte nun durch fernere gleiche Behandlung nicht mehr erheblich verändert werden.

Die spectroscopische Prüfung der concentrirten Lösung ihres Nitrats zeigte, dafs bis auf ganz geringe Mengen alle Samarerde entfernt war. So war auf verhältnifsmäfsig einfache Weise durch das beschriebene Verfahren, welches im Wesentlichen mit dem von Marignac *) benutzten übereinstimmt, die Erde $RO = 118,0$ bis $119,5$ in ein reichhaltiges Samarium-Material A und ein Material B, das die Terbin- und Gadolinerde enthalten mufs, geschieden worden.

Die rohe Samarerde A konnte durch fortgesetzte Behandlung mit Kaliumsulfat nicht weiter gereinigt werden. Es wurde daher der Weg der partiellen Fällung des Nitrats mit verdünnter Ammonlösung eingeschlagen. Nach vielen Fällungsreihen, bei denen neben etwas Terbium- und Gadoliniummaterial auch eine kleine Menge einer zwischen Gadolin- und Samarerde liegenden, kein Absorptionsspectrum gebenden, fast weissen Erde mit dem Aequivalentgewicht $RO = 115,0$ bis $115,2$ erhalten wurde, gelang es eine vollkommen weisse Samarerde zu gewinnen, deren Nitrat, der partiellen Zersetzung durch Schmelzen unterworfen, 9 Fractionen gab, von

*) Compt. rend. **90**, 899.

denen die erste, fünfte und neunte in Sulfat übergeführt, die folgenden Aequivalentgewichte ergaben. $O = 15,96$. $S = 31,98$.

Fraction 1.

1,0467 g Samarerdegaben 1,7675 Samariumsulfat $RO = 115,97 R_2O_3 = 347,91$

Fraction 5.

1,0555 g Samarerdegaben 1,7818 Samariumsulfat $RO = 116,05 R_2O_3 = 348,15$

Fraction 9.

1,0195 g Samarerdegaben 1,7210 Samariumsulfat $RO = 116,06 R_2O_3 = 348,18$

Das Atomgewicht des Samariums ergibt sich daraus im Mittel zu $R = 100,06$ oder $R = 150,09$.

Die der Ceriumgruppe angehörende Erde, die wir heute Samarerde nennen, wurde zuerst von M. Delafontaine*) im Jahre 1878 bei der Untersuchung des Samarskit von Nord-Carolina, U. S. A. entdeckt. Er schied daraus ein didymhaltiges Oxyd $RO = 122,0$ ab, welches aufser den Absorptionsstreifen des Didyms zwei neue Streifen $\lambda = \mu\mu 4160$ und 4780 zeigte, die er einem neuen Erdmetall, dem Decipium, zuschrieb. Gleichzeitig hatte sich auch Lecoq de Boisbaudran**) mit den Erden des Samarskits beschäftigt und gefunden, dafs sie sowohl ein Emissions- wie Absorptionsspectrum mit neuen Linien geben, die einem neuen Elemente zuzuschreiben seien. Er beobachtete die Absorptionsstreifen $\lambda = \mu\mu 4800, 4635, 4007$, und benannte das dieselben erzeugende Element Samarium***). Im Jahre 1880 unternahm Marignac†) die Untersuchung des Samarskits von Nord-Carolina und seiner erfahrenen und geschickten Hand gelang es eine weit reinere Erde abzuscheiden, welche die Streifen des Decipiums von Delafontaine zeigte. Er wies nach,

*) Compt. rend. 87, 632; Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1878, 259.

**) Compt. rend. 88, 322.

***). Daselbst 89, 212.

†) Daselbst 90, 899; Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1880, 294.

dafs sie mit den Absorptionsstreifen des Samariums von Lecoq de Boisbaudran übereinstimmen, hielt sie für identisch mit dem Decipium und bezeichnete sie mit $\gamma\beta$; er erkannte die gelbe Farbe ihrer Salze und deren Lösungen und bestimmte das Aequivalentgewicht zu $RO = 115,6$. Soret*) schlofs sich den Ansichten Marignac's auf Grund eigener spectroscopischen Untersuchungen an. Da Delafontaine**) später erklärte, seine Decipinerde bestehe aus der eigentlichen, kein Absorptionsspectrum gebenden Decipinerde und einer zweiten Erde, für die er die Bezeichnung Samarerde als zweckmäfsig betrachte, so behielt die Erde, welche die oben angeführten Absorptionsstreifen zeigt, den von Lecoq de Boisbaudran gegebenen Namen.

Wir verdanken P. T. Clève***) eine genaue und ausführliche Untersuchung der Samarerde und ihrer Salze. Das Aequivalentgewicht der aus Orthit und Thorit dargestellten Erde fand er zu $R_2O_3 = 347,92$, $\bar{R} = 150,02$; ihr Absorptionsspectrum wurde von Soret**) namentlich für den blauen, violetten und ultravioletten Theil bestimmt. Das Emissionspectrum hat R. Thalén†) beschrieben. Auch G. Krüfs††) giebt genaue Messungen für die Lage der Absorptionsstreifen an.

Die reine Samarerde ist vollkommen weifs; sie besitzt, an einem feinen Platindraht zum Glühen gebracht, ein beträchtliches Lichtemissionsvermögen und zeigt dabei die Eigenschaft, welche von J. Bahr und R. Bunsen†††) zuerst

*) Compt. rend. **91**, 378; Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1880, 210.

) Daselbst **93, 63.

***) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1883, 361 und 1885, 485.

†) Ann. d. Phys., Beiblätter **3**, 893.

††) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2144.

†††) Diese Annalen **137**, 13.

an der Erbinerde, später an dem Didymoxyd*) beobachtet worden ist, ein leuchtendes Spectrum mit hellen Streifen zu geben, die den dunkeln Bändern des Absorptionsspectrums ihrer Lösung genau entsprechen. Um dieses leuchtende Spectrum der Samarerde in seiner vollen Intensität zu erhalten, muß die gleiche Behandlungsweise mit Phosphorsäure befolgt werden, wie sie von J. Bahr und R. Bunsen**), auf Grund von Folgerungen aus dem Kirchhoff'schen Theorem, zur Erzeugung des Spectrums der leuchtenden Erbinerde angewendet worden ist. Gemessen wurden die folgenden hellen Streifen, Siehe Tafel I, Fig. III.

$\lambda\mu\mu$ 6410	—	6372,	Max. d. Helligkeit b.	$\lambda\mu\mu$ 6385,
" 6012	—	5940,	" " " " "	6000,
" 5650	—	5562,	" " " " "	5605,
" 5021	—	4880,	" " " " "	4960,
" 4810	—	4594,	" " " " "	4755.

Vergleicht man das Spectrum der leuchtenden Samarerde mit dem Absorptionsspectrum ihrer Salzlösungen, so zeigt sich, daß in dem ersteren helle Streifen auftreten, denen keine Absorptionsstreifen im letzteren entsprechen. J. Bahr und R. Bunsen ***) machten diese Beobachtung schon bei der Erbinerde. Der sichtbare Theil des Absorptionsspectrums von Samariumlösungen besteht bekanntlich aus sechs Streifen. Etwas verschieden davon ist das der krystallisirten Samariumsalze. Läßt man das Licht der im Knallgasgebläse glühenden Zirkonerde durch einen zur Platte von circa 1,5 mm Dicke geschliffenen, in Canada-Balsam zwischen dünnen Glasplatten gebetteten Krystall von Samariumsulfat strahlen, so erhält man ein Absorptionsspectrum von ungemein großer Reinheit und Schärfe, in dem die 6 Bänder der Lösungen sich aufge-

*) Diese Annalen **137**, 17.

) Daselbst **137, 15.

***) Daselbst **137**, 18.

löst zeigen in 11 schmale, scharf begrenzte Linien, die fast die Schärfe von Fraunhofer'schen Linien besitzen. Gemessen wurden die Wellenlängen der folgenden Linien und Bänder a für krystallisirtes Samariumsulfat, b für eine concentrirte Lösung von Samariumnitrat. Siehe Tafel I, Fig. I u. II.

a.		b.	
$\lambda\mu\mu$	5582 haarscharfe Linie	$\lambda\mu\mu$	5590 — 5582
"	{ 5021 schmale, schwache Linie	"	{ 5039 — 4995
"	{ 4990 desgleichen	"	{
"	{ 4840 Mitte eines schmalen Streifens	"	{
"	{ 4795 desgleichen	"	{ 4885 — 4736
"	{ 4765 desgleichen	"	{
"	{ 4725 desgleichen	"	{
"	{ 4657 desgleichen	"	{ 4690 — 4619
"	{ 4617 schmale scharfe Linie	"	{
"	{ 4205 Mitte eines scharf begrenzten Bandes	"	{ 4220 — 4151.
"	{ 4160 desgleichen	"	{

Aehnlich dem krystallisirten Samariumsulfat verhält sich das krystallisirte Didymsulfat. Eine 0,27 mm dicke Platte desselben*) zeigt nicht weniger als 32 zum grössten Theil haarscharfe Linien. Das Funkenspectrum des Samariumchlorürs zeigt eine ungemein große Anzahl feiner Linien, von denen die des grünen und blauen Theils die charakteristischsten sind. Man erhält es am schönsten nach der früher angegebenen Weise**) mit einer fast syrupösen Lösung. Die Schlagweite der überspringenden Funken darf nicht mehr als 5 mm betragen. Der zu den Messungen benutzte Spectralapparat stammt aus der Werkstätte von A. Krüfs in Hamburg und gestattet sehr genaue Ablesungen. Die folgende Zusammenstellung giebt die Wellenlängen der gemessenen Linien und zur Vergleichung die von R. Thalen***) ermittelten Werthe.

*) Diese Annalen **256**, Tafel 2.

) Daselbst **256, 169.

***) Beiblätter d. Ann. d. Phys. **7**, 893.

Auf der beigegebenen Tafel (Fig. V) sind die Linien in Wellenlängen nach geschätzten Intensitäten eingetragen.

$\lambda\mu\mu$	R. Thalén	$\lambda\mu\mu$	R. Thalén	$\lambda\mu\mu$	R. Thalén	$\lambda\mu\mu$	R. Thalén
5829		5253	5251	4784 *)	4785		4519,5
5784		5222		4782	4782,5		4511,0
5744		5200	5200	4760	4759,5	4500	4498
5642			5174,5	4746	4745		4477,5
5621		5157		4727	4728	4466 *)	4466,5
5601			5121,5 *)	4714 *)		4455 *)	4457,5
5591		5116	5117	4704	4703,5		4454
5553	5551	5106		4685		4451	4452,5
5518	5515	5089		4672	4673,5	4435	4433,5 *)
5493	5493,5	5070	5071	4668	4668,5		4424,5
5485		5056	5052,5	4647	4648,5	4421	4420,5
5467	5465,5	5045	5044	4642	4642	4392	4390
5453	5452	5027		4628	4626,5	4349 *)	4347
5423		4974		4616	4615	4318	4318
5404		4945 *)		4595	4593	4295	4296,5
5368	5367,5	4917 *)	4919	4580 *)	4581	4279	4280
5352		4910 *)	4910,5	4568	4567	4263	
5343	5340,5	4882	4883,5	4540 *)	4544	4256	4256,5
5326	5320		4847		4537,5	4236	
5287	5282	4842 *)	4841 *)	4523	4524	4205	
5274	5271	4812	4815		4522,5	4153 *)	

*) = breit.

Von einigen Chemikern wird die Samarerde als eine, aus mehreren Erden von fast gleichen Eigenschaften bestehende, zusammengesetzte Substanz gehalten. Diese Ansicht gründet sich auf beobachtete relative Verschiedenheiten in der Zahl und Intensität der Absorptionsstreifen der Samarerde-Lösungen je nachdem sie aus dem einen oder andern Minerale von verschiedenen Fundpunkten gewonnen wurde *). Bei den zahlreichen Fractionirungen, die ich vornehmen mußte um zu der reinen Samarerde zu gelangen, habe ich keine Beobachtung gemacht, die eine solche Vermuthung hätte unterstützen können.

*) G. Krüfs und L. Nilson, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2167 bis 2169.

Alle untersuchten und mit einander verglichenen, oft sehr weit von einander liegenden Fractionen zeigten vollständige Uebereinstimmung bezüglich der Zahl, der Lage und der Intensität der Absorptionslinien, wenn dafür gesorgt wurde, daß gleiche Mengen Samarerde von der Lichtquelle durchstrahlt wurden. Das ist nun freilich kein Beweis für die elementare Natur des Samariums, wohl aber gelangt man zu der Ueberzeugung, daß die uns heute zu Gebote stehenden Methoden eine Trennung der Componenten dieser Erde, wenn sie sich wirklich als zusammengesetzt erweisen sollte, schwerlich ermöglichen werden. Auch von anderer Seite als der eben genannten wird auf Grund von Experimentalarbeiten die complexe Natur der Samarerde behauptet.

Seit langer Zeit ist die Thatsache bekannt, daß viele Körper die Eigenschaft haben nach Bestrahlung mit Sonnenlicht im Dunkeln zu leuchten. Diese Erscheinung, die früher von den Anhängern der Newton'schen Lichttheorie als unwiderlegbarer Beweis für ihre Richtigkeit angesehen wurde, wird jetzt zurückgeführt auf die Wirkung ultravioletter Strahlen, die unter dem Einfluß der betreffenden Körper secundäre Wellensysteme, Wellen von größerer Länge erzeugen. Es ist ferner bekannt, daß dieselbe Erscheinung in viel höherem Grade und in zur Beobachtung bequemerer Weise in hochverdünnten Räumen hervorgerufen wird durch die Strahlen, welche darin z. B. von der Kathode eines Ruhmkorff'schen Inductors ausgehen, die nach H. Hertz, E. Wiedemann *) u. A. den Lichtstrahlen verwandte Aetherwellen von kurzer Schwingungsdauer sind. Das unter solchen Umständen hervorgerufene Leuchten gewisser Substanzen wird als Fluorescenz, Phosphorescenz, strahlende Materie oder, nach

*) Ann. Phys. [2] **19**, 782 und **20**, 756.

E. Wiedemann *), weit zweckmäßiger, Luminescenz bezeichnet.

In neuerer Zeit hat sich W. Crookes **) besonders eingehend mit der Untersuchung der Luminescenz der seltenen Erden beschäftigt. Er bezeichnet seine Versuche als radiant matter test. Der Yttererde wird die Fähigkeit zu leuchten und ein charakteristisches Luminescenzspectrum zu geben zugeschrieben, wodurch sehr kleine Mengen derselben erkannt werden können. Wird sie einer Reihe von partiellen Fällungen unterworfen, so zeigen dieselben trotz identischer Funken-spectra charakteristische Verschiedenheiten der Luminescenz-(Phosphorescenz-) Spectren, was W. Crookes zu der Annahme der complexen Natur der Yttererde führt. Für die Samarerde wurden ähnliche Beobachtungen gemacht, sie soll aus zwei oder drei Substanzen bestehen. Im Besitze der reinen Samarerde schien es mir geboten, dieselbe auf das Luminescenzvermögen zu prüfen. Ich habe dazu Glasgefäße benutzt von der Gröfse und Form einer 5-cbcm-Pipette, in deren weiterem Theile Platinelektroden in einem Abstände von 30 bis 40 mm eingeschmolzen sind. Die Gefäße wurden mit der vorher heftig geglühten, auf verschiedene Weise dargestellten Samarerde beschickt und an die eingeschliffenen Endstücke einer vorzüglichen Geißler'schen Quecksilberluftpumpe angeschmolzen. Nachdem der ganze Apparat bis auf 0,5 mm Quecksilberdruck leergepumpt war, wurden die samarerdehaltigen Röhrchen stark erhitzt und sorgfältig getrocknete Luft eintreten gelassen. Dies wurde einige Male wiederholt, um jede Spur von Feuchtigkeit zu entfernen. Nun wurde wieder leergepumpt und gleichzeitig der Strom eines Ruhmkorff'schen Funkeninductors, der im Stande ist, Funken von 10 cm Länge zu liefern, durch das die Samarerde enthaltende

*) Ann. Phys. [2] **34**, 446.

**) Genesis d. Elemente. Braunschweig. Vieweg u. Sohn.

Röhrchen geleitet. Das Auspumpen geschah so lange, bis der Widerstand in den Röhrchen so groß geworden, daß von beiden Elektroden Ausgleichung der Elektrizität durch die Luft erfolgte. Während der ganzen Dauer der mehrmals wiederholten und variirten Versuche wurde nicht die schwächste Luminescenz der Samarerde beobachtet.

Bevor die eben beschriebenen Versuche angestellt wurden, hatte ich mir durch Prüfung einer großen Zahl von Substanzen auf das Luminescenzvermögen die nöthige Erfahrung und Uebung zu verschaffen gesucht, die zu dergleichen Arbeiten erforderlich sind. Es hat sich dabei unter Anderem gezeigt, daß wir in der heftig geglühten reinen Lanthanerde eine Substanz besitzen, welche die Fähigkeit, mit smaragdgrünem Lichte zu luminesciren, im höchsten Grade besitzt. Da sie mit zu den Gegenständen dieser Studien gehört und ich in der Literatur nur die Angabe von W. Crookes *) finde, daß sie erst nach Erhitzung durch das Löthrohr schön braun phosphorescire, so möge hier das discontinuirliche Luminescenzspectrum der Lanthanerde, welches an Schönheit und Intensität das Flammenspectrum des Chlorcalciums übertrifft, beschrieben werden. Vgl. Tafel I, Fig. V.

$\lambda\mu\mu$. 6656	Mitte eines sehr hellen rothen Streifens.
„ 6454—6275	breites, rothes, lichtschwach beginnendes, an Helligkeit zunehmendes Band.
„ 6250	Mitte eines hellen Streifens.
„ 6156—6057	helles Band.
„ 5978—5902	lichtschwaches orangerothes Band.
„ 5524	heller grüner Streifen mit breitem grünen Schein, rechts und links.
„ 5397	heller grüner Streifen mit breitem grünen Schein, rechts und links.
„ 5110	hellster Streifen des Spectrums mit breitem grünen Schein, rechts und links.
„ 4955	lichtschwacher Streifen.

*) Jahresber. f. Chemie 1881, 131.