

Monaten der Wirkung der atmosphärischen Luft ausgesetzt; ausserdem konnte er auch allmählich verdunsten, und das sind bekanntlich die Bedingungen zur Bildung oben erwähnter Beimengungen. Eine ganz analoge Beobachtung ist vor kurzem von H. Decker<sup>1)</sup> gemacht worden.

Moskau, Med.-chem. Univers.-Laboratorium. im Januar 1905.

#### 124. F. Giesel: Ueber Emanium.

(Eingegangen am 10. Februar 1905.)

##### I. Phosphoreszenzspectrum.

Meine Nachforschungen nach dem Ursprung der 3 Linien<sup>2)</sup> des selbstleuchtenden, Emanium haltenden Lanthanchlorides haben ergeben, dass dieselben nicht, wie anfänglich vermuthet werden durfte, dem Emanium, sondern dem Didym zukommen.

Ein käufliches Lanthanchlorid, entwässert und der Strahlung von 0.4 g Radiumbromid ausgesetzt, leuchtete und liess im Spectroskop 2 Linien erkennen, deren Lage auf Identität mit den am Emaniumpräparat gefundenen Linien hindeutete.

Keines Lanthanchlorid, welches mir Hr. Przibylla freundlichst zur Verfügung stellte, gab ein continuirliches Spectrum ohne jede Andeutung von Linien.

Da die Messung der Linien wegen ihrer Lichtschwäche und wegen der Gefahr, welche längeres Beobachten in der Nähe des Radiumpräparates in sich birgt, Schwierigkeiten bereitete, so wurde versucht, eine kräftigere und ungefährliche Phosphorescenz der Lanthanchloride durch directen Zusatz von ca. 2 pCt. Radiumchlorid zur Lösung zu erreichen. Zugleich wurden neben genannten beiden Lanthansalzen innige Mischungen (etwa 1—2 pCt. der farbigen Erde dürften die günstigsten Mischungen sein; es sind aber bei Didym z. B. noch Hundertelprocent erkennbar) durch Abdampfen der Lösungen von dem linienfreien Lanthanchlorid mit minimalen Mengen Neodym, Praseodym und Samarium angewendet. Jede dieser entwässerten Mischungen phosphorescirte sehr schön in bestimmter Farbe, und zwar das Lanthanchlorid:

1. rein: schön blau,
2. käuflich: bläulich mit orange Tönung,
3. mit Neodym: gelblich,
4. mit Praseodym: bläulich mit orange Stich,
5. mit Samarium: satt orange.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1212 [1903].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 1696, 3964 [1904].

Mit Ausnahme des reinen Lanthansalzes zeigten sämtliche Präparate hauptsächlich 2 Linien, welche dieselben schon auf den ersten Blick zu erkennen gestatten. Sehr gut konnte mit Hilfe des Taschenspectrometers von Schmidt & Hänsch festgestellt werden, dass diese Linien beim Neodym in der Gegend von  $\lambda 590$  und  $\lambda 530$ , beim Praseodym bei  $\lambda 530$  und  $\lambda 488$  liegen. Bei der angewendeten Dispersion und Spaltbreite fällt also die Linie  $\lambda 530$  der beiden Didymcomponenten zusammen. Bei stärkerer Dispersion mit 2 Rutherford'schen Prismen löst sich diese Linie ( $\lambda 530$ ) des Neodyms in ein Paar dicht bei einander liegender Bänder auf; die Linie des Praseodyms ( $\lambda 530$ ) liefert ein schmäleres Band, das die Lücke des Neodympaares ausfüllt. Alle 3 Linien stimmen mit denen am Emaniumpräparat gefundenen überein, was noch besonders durch Vergleich mit Hilfe des Vergleichsprismas festgestellt wurde.

Das käufliche Lanthanchlorid enthielt nur Praseodym; dieses (das Praseodym) ist noch neben den oben erwähnten 2 Linien durch weitere 2 schwächere in der Gegend von  $\lambda 620$  und  $\lambda 650$  charakterisirt. Bei beiden Präparaten (2 und 4) tritt beim Erwärmen dieselbe Erscheinung auf, nämlich ein starkes gelbliches Aufleuchten, wobei vorübergehend eine fünfte Linie, vielleicht bei  $\lambda 580$ , sichtbar wird. Samarium zeigt nur 2 nicht sehr deutliche Linien in der ungefähren Gegend  $\lambda 560$  und  $\lambda 600$ .

Wie zu erwarten war, leuchten auf diese Weise nur die festen Lösungen der farbigen Erden, nicht aber die reinen Salze. In wie weit sich diese Reaction gegenüber der üblichen Methode der Untersuchung der Luminescenz-Spectra in Kathodenstrahlen zum Nachweis der farbigen Erden<sup>1)</sup> eignet, und wie die Abweichungen der Spectra, je nach Art des verwendeten festen Lösungsmittels oder der Erregung, beschaffen sind, muss erst untersucht werden.

## II. Anreicherung des Emaniums.

Ein ausgezeichnetes Verfahren besteht in der Ausnützung der Eigenschaft des Baryumsulfates beim Mitreissen der Edelerden das Emanium zu bevorzugen. Schon durch eine Operation erhält man ein ausserordentlich verstärktes Präparat. Man eliminirt so auch am besten grössere Lanthanmengen. Deshalb sind die aus Radium-Baryum-Laugen erhaltlichen Edelerden entsprechend weit activer, als die aus der Pechblende gewinnbare Gesamtmenge, wenn sie ein- bis zwei-mal die Sulfat-Fällung passirt haben. Nächst dem hat sich fractionirte Fällung mit Magnesia am besten bewährt; das Emanium ist wie Lanthan am schwersten fällbar. Aber alle anderen Methoden,

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte 33, 1748 [1900]; 34, 2460 [1901].

welche Abtrennung des Lanthans bewirken, wie z. B. fractionirte Krystallisation der Ammonium-Doppelnitrate, sind brauchbar. Die Lanthantrennungen sind stets am stärksten, die Didymtrennungen am schwächsten activ. Cer nimmt leichter Emanium mit, indessen sind auch die Lanthan-reicheren Trennungen die activeren, die Cer-reicheren die schwächeren. Je vollkommener Cer bei reineren Präparaten abgetrennt wird, um so lebhafter ist die Eigenphosphorescenz des Chlorides.

### III. Emanium X.

Nach Analogie der von Rutherford beim Thor eingeführten Bezeichnung wird man am besten die durch Ammoniak vom Emanium trennbaren activen Substanzen<sup>1)</sup> als Emanium X oder abgekürzt »EX« bezeichnen dürfen. Ob die weiteren theoretischen Folgerungen, welche Rutherford an diese Bezeichnung knüpft, hier zutreffen, möchte ich dahingestellt sein lassen. Vorläufig habe ich mich experimentell nur davon überzeugen können, dass Neubildungen in Emaniumpräparaten, ähnlich wie beim Thor stattfinden, und dass die activen Wirkungen des Emaniums im wesentlichen auf EX zurückzuführen sind. In dem abgetrennten winzigen Salmiakrückstand hat man zunächst, genau wie bei Rutherford's ThX, fast die Gesamtwirkung des Emaniumpräparates in Händen.

Extrahirt kann EX zum grössten Theil aus den gebrannten Oxyden durch wenig verdünnte Salpetersäure werden, sodass nicht die Gesamtmenge der Edelerden mit Ammoniak gefällt zu werden braucht.

Fällung von EX erzielt man ausser nach den Angaben meiner vorigen Abhandlung durch Baryumsulfat-Fällung<sup>2)</sup>, wenn auch nicht vollständig. Ob das damals gefundene abweichende Verhalten des aus diesem Baryumsulfat nach Ueberführung in Carbonat erhaltenen activen Baryumbromids bezüglich der  $\beta$ -Strahlung in Lösung gegenüber dem durch Ammoniak abgetrennten Strontiumsalz auf die Methode der Trennung beziehungsweise auf zwei besondere Substanzen zurückzuführen ist, konnte noch nicht ermittelt werden. Einmal wurde durch Ammoniak aus einem Emaniumpräparat an Stelle von Strontium wesentlich Baryum abgetrennt; es zeigte keinen Unterschied im radioactiven Verhalten. Auch thermoluminescirte das Strontiumcarbonat wie das Baryumcarbonat in derselben Weise: orange mit conti-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3965 [1904].

<sup>2)</sup> Ueberhaupt reissen unlösliche Ausscheidungen aus neutraler oder saurer Lösung sehr oft EX mit nieder. Vergl. auch diese Berichte 36, 343 [1903].

nuirlichem Spectrum. Während der Lebensdauer dieser Präparate, die sich auf Monate erstreckt, kann die Thermoluminescenz in Pausen beliebig oft hervorgerufen werden.

Aus concentrirten EX-Lösungen fällt mitunter schon Ammoniak den grössten Theil aus. Ebenso enthält das nach stärkerem Erhitzen des Salmiakrückstandes in Wasser Unlösliche sehr viel EX.

Die aus EX resp. dem Strontiumsals früher<sup>1)</sup> erhaltene minimale Schwefelwasserstoff-Fällung hat jetzt (nach ca. 2 Monaten) die intensive  $\beta$ -Strahlung ganz verloren und giebt nur noch  $\alpha$ -Strahlen. Der Körper verhält sich hierin also genau wie mein »Polonium«.

### 125. Erich Müller und Fritz Spitzer:

#### Elektrolytische Oxydation von Ammoniak zu Nitrit.

(Eingegangen am 6. Februar 1905; mitgeth. in der Sitzg. von Hrn. A. Stock.)

Vor nicht langer Zeit theilten W. Traube und Biltz in diesen Blättern<sup>2)</sup> die interessante Beobachtung mit, dass Ammoniak in einer, freies Alkali enthaltenden Lösung zu Nitrit und Nitrat elektrolytisch zu oxydiren sei, wenn der Elektrolyt gleichzeitig Kupfersalz gelöst enthält.

Wir beschäftigten uns zu derselben Zeit mit der elektrolytischen Reduction von Nitraten zu Nitriten unter denselben Bedingungen — freies Alkali und Kupfer in Gestalt seiner complexen Ammoniakverbindung in Lösung. Da wir dabei ohne Diaphragma mit Eisenanoden arbeiteten, waren wir gezwungen, auf die anodischen Vorgänge bei Gegenwart von Ammoniak einzugehen und gelangten dabei zu einigen wesentlich anderen Resultaten, die im Folgenden mitgetheilt seien.

Traube und Biltz finden, dass in den ersten Stadien der Elektrolyse hauptsächlich der Vorgang  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2'$  stattfindet; dann aber kommt plötzlich ein Punkt, bei dem der Vorgang  $\text{NO}_2' \rightarrow \text{NO}_3'$  einsetzt und schliesslich derart die Oberhand gewinnt, dass die ganze zu Anfang entstandene Nitritmenge unter Nitratbildung wieder vollständig verschwindet, trotzdem von Beginn bis zum Schluss reichlich Ammoniak gegenwärtig ist.

Es gelingt ihnen in Folge dessen nur, Lösungen von 9 g Natriumnitrit in 100 cem darzustellen.

Wenn unter den gegebenen Bedingungen die beiden Vorgänge  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2'$  und  $\text{NO}_2' \rightarrow \text{NO}_3'$  an der Anode verlaufen können,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 3966 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 3130 [1904].