

Ferri-Verbindung entspricht, auch wenn ein Acceptor<sup>1)</sup> zugesetzt wurde, was in Anbetracht der in anderen Fällen, z. B. beim Natriumsulfit, gemachten Beobachtungen nicht so ganz selbstverständlich war. Auch trat Wasserstoffsuperoxyd dabei nicht auf. Die Absorption des Sauerstoffs erfolgt demnach auch hier durch directe Einwirkung desselben auf die oxydable Substanz unter Spaltung des Moleküls.

## 277. W. Muthmann und E. Baur: Einige Beobachtungen über Luminescenz-Spectren.

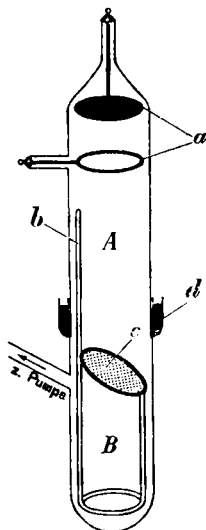
(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Bekanntlich besitzen die Oxyde und Salze einiger der seltenen Erdmetalle die merkwürdige Eigenschaft, unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen intensiv zu leuchten und ein Phosphorescenzlicht auszusenden, welches bei der Zerlegung ein schönes, aus zahlreichen, mehr oder minder scharf begrenzten Banden und Linien bestehendes Spectrum liefert. Diese Erscheinung ist namentlich von Crookes, dem Entdecker derselben, als werthvolles Mittel zur Erkennung und Charakterisirung der betreffenden Elemente benutzt worden; auch wir haben uns bei unseren Arbeiten über die seltenen Erden dieser Luminescenz mit gutem Erfolge bedient und die Erfahrung gemacht, dass das Spectrum derselben gegebenen Falles ein ebenso schätzbares Mittel darbietet, um sich über den Fortschritt der Fractionirung zu unterrichten, wie dies die Absorptionsspectren für die bunten Erden thun. Wir möchten an dieser Stelle unsere Beobachtungen kurz mittheilen, und zwar namentlich aus dem Grunde, weil in letzter Zeit die Luminescenz-Spectren bei einigen über die seltenen Erden arbeitenden Chemikern etwas in Misscredit gekommen zu sein scheinen, hauptsächlich wohl in Folge einer Behauptung von Lecoq de Boisbaudran, dass das Leuchten, namentlich im Falle der Yttria, nicht der Erde eigenthümlich ist, sondern von Verunreinigungen derselben herrührt; eine Meinung, welche wir, wie aus dem Folgenden hervorgeht, keinesfalls theilen können.

<sup>1)</sup> Bei Zusatz von indigosulfosaurem Natrium war die Absorption allerdings etwas grösser; allein dies erklärt sich aus der Fähigkeit des Eisenhydroxyduls, an Indigo labile Wasserstoffatome anzulagern, welche durch Sauerstoff in Form von Wasserstoffsuperoxyd herausoxydirt werden. Wir haben, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll, die Oxydation von Indigoweiss zu Indigo durch Luftsauerstoff untersucht und gefunden, dass hierbei ebenfalls auf 1 Molekül verbrauchten Sauerstoff 1 Atom \*activirt\* wird oder 1 Molekül Wasserstoffsuperoxyd entsteht.

Zunächst möchten wir Einiges über die verwendeten Apparate und die Technik unserer Messungen vorausschicken. Als Quecksilberluftpumpe bedienen wir uns einer relativ einfachen, aber vorzüglich wirkenden Form, die von der Firma Bender & Hobein in München angefertigt wurde; dieselbe gestattete, ein Rohr von ca. 200 ccm Inhalt nach dem Vorpumpen mit der Wasserstrahlpumpe in kaum 15 Minuten völlig zu evacuiren. Das Auspumpen muss, wenn die Kathodenstrahlen recht intensiv auftreten, unterbrochen werden; denn wenn man zu weit evacuirt, hört das Leuchten bekanntlich vollständig auf, und man setzt sich zudem bei Anwendung eines guten Inductoriums der Gefahr aus, dass die Vacuumröhre von den Funken durchschlagen und durch Bildung eines kaum sichtbaren, kreisrunden Loches unbrauchbar gemacht wird.

Der Vacuumröhre selbst haben wir nach mehrfachem Probiren die aus nebenstehender Zeichnung ersichtliche, sehr praktische Form gegeben. Sie besteht aus zwei auf einander geschliffenen Theilen, von denen der obere *A* die Aluminiumelektroden *a* trägt; in dem unteren, mit der Luftpumpe verbundenen Theil *B* passt ein gläsernes, mit einer Handhabe *b* und einem concaven Tischchen *c* versehenes Stativ hinein. Dieses Tischchen ist unter einem Winkel von ca.  $35^\circ$  gegen die Horizontale geneigt und dient zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz: um Störungen durch das unter Einwirkung der Kathodenstrahlen schwach phosphorescirende Glas nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde bei feineren Messungen das Tischchen mit einem dünnen Platinblech bedeckt. An dem unteren Rohr ist unterhalb der Schliffstelle noch mit Hülfe eines Gummiringes eine Quecksilberdichtung *d* angebracht. Das zur Luftpumpe führende Rohr muss mehrfach V-förmig gebogen sein, damit es gut federt; seine Verbindung mit der Pumpe erfolgt ebenfalls durch einen Schliff mit Quecksilberdichtung.



$\frac{1}{3}$  natürl. Grösse.

Diese Vorrichtung bietet, wie man sieht, den Vortheil, dass man mit derselben Röhre eine beliebige Zahl von Beobachtungen ausführen kann, ohne dieselbe jedesmal wieder zerschneiden, reinigen und zuschmelzen zu müssen. Es bedeutet dies einen grossen Zeitgewinn, und wir haben mit unserer Vorrichtung an einem Tage oft 10 und mehr Substanzen untersuchen können.

Bei den Messungen wurde das Fadenkreuz unseres sorgfältig geachteten Apparates nicht auf die Mitte der Spectralbanden, sondern auf deren rechte und linke Grenze eingestellt; da bei der Verbreite-

zung eines Spectralbandes dessen Ränder sich im Allgemeinen nicht gleichmässig nach beiden Seiten hin verschieben, so empfiehlt es sich nicht, die Mitte eines beobachteten Bandes als seinen eigenthümlichen Werth anzumerken.

Bei schwach leuchtenden Substanzen wurde eine Lampe von passender Helligkeit hinter die Röhre gestellt, um durch ein continuirliches Spectrum das Gesichtsfeld soweit aufzuhellen, dass die scharfe Einstellung des Fadenkreuzes ermöglicht wurde. Das Prisma des Apparates war ein dreifaches Rutherford-Prisma, das Ablesen geschah an einer am Fernrohr angebrachten Trommel; immer haben wir uns daranf beschränkt, Milliontel Millimeter anzugeben, da bei den meist etwas verwaschenen Banden die Zehnmilliontel entschieden unter die Grenze der Beobachtungsfehler fallen.

Wir beschreiben nun zunächst unsere am

### Lanthanoxyd

gemachten Beobachtungen, die in einzelnen Punkten von denjenigen abweichen, welche von Bettendorf<sup>1)</sup> publicirt worden sind. Eine Vergleichung seines Diagrammes mit dem unserigen (Fig. 1 der Tafel, S. 1752) zeigt zwar im allgemeinen Habitus Uebereinstimmung, doch weichen die von ihm notirten Wellenlängen namentlich im Roth zum Theil beträchtlich von den unserigen ab, was nur an der Aichung des Apparates liegen kann. Da die mit unserem Apparate gleichzeitig ausgeführten Messungen von Absorptionsbanden bunter Erden vortrefflich mit denen anderer Forscher (Forsling, Schottländer u. s. w.) übereinstimmen, so können wir einen wesentlichen Aichungsfehler an unserem Spectroskop, der auch durch wiederholte Controllmessungen ausgeschlossen wurde, nicht wohl annehmen und theilen daher die von uns beobachteten Zahlen unten mit. Zwei untergeordnete Streifen im Grün und Blau, die Bettendorff zu  $\lambda$  539.7 bezw.  $\lambda$  495.5 angiebt, haben wir in je zwei aufgelöst gefunden. Es hängt dieses mit der Breite des Spaltes zusammen.

Die Luminescenz des Lanthanoxydes ist aussergewöhnlich hell und von schön grasgrüner Farbe; bei dem dem maximalen Leuchten entsprechenden Vacuum tritt in dem Bezirk, gegen den das Bombardement der Kathodenstrahlen am heftigsten gerichtet ist, ein feuerrother Schein auf. Crookes spricht von einer »yellow surface colour«<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 263, 174.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 55, 276.

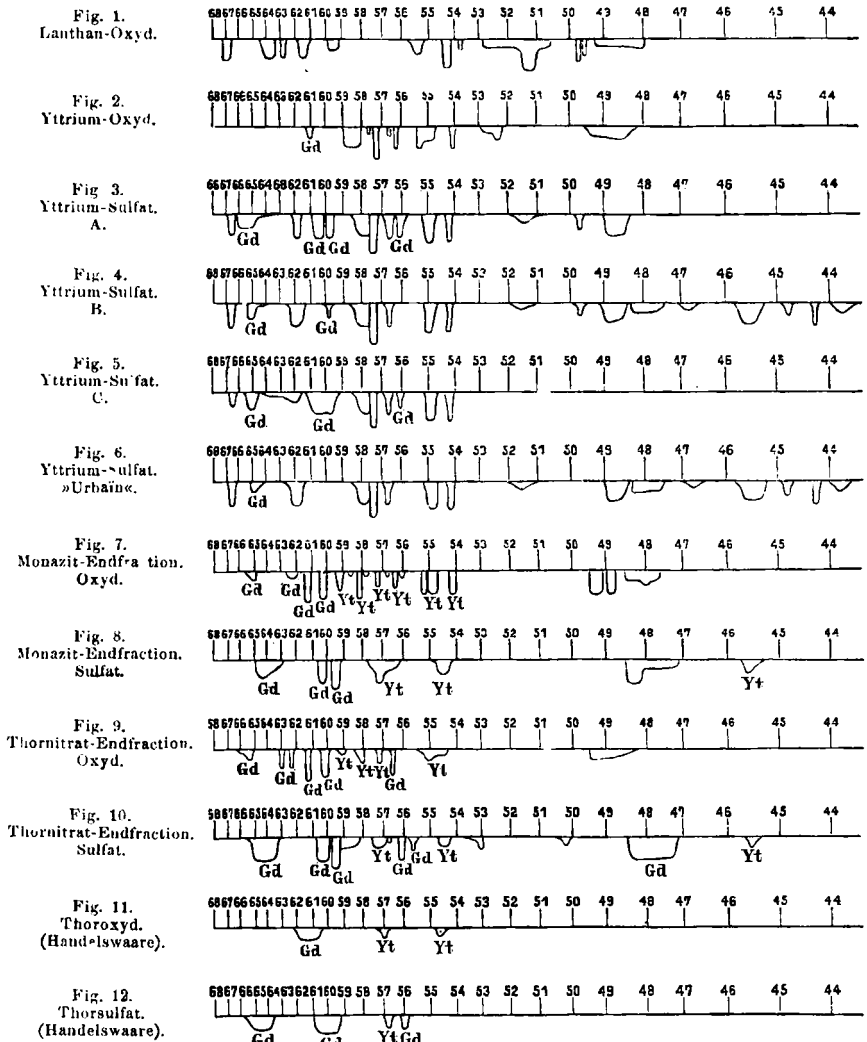
Unsere abgelesenen Werthe sind folgende:

$\lambda \mu \mu$	
672—664	roth
644—631	»
629—626	»
617—611	»
599—592	orange
556—551	grün
543—540	» scharfe Linie
537—535	» lichtschwach
528—515	» breites Band
515—510	» höchste Helligkeit
510—506	» lichtschwach
499—498	blau
496—495	» lichtschwach
492—480	» verschwommen

#### Ueber das Spectrum des wasserfreien Lanthansulfates

können wir ganz sichere Angaben noch nicht machen, da auf verschiedenem Wege erhaltene Präparate ein etwas abweichendes Verhalten zeigten. Eine sehr hübsche Erscheinung zeigte ein Salz, welches durch Umkrystallisiren nach Bunsen's Methode von den bunten Erden befreit worden war: beim ersten Auffallen der Kathodenstrahlen leuchtete dasselbe in schön hellrothem Lichte, welches nach kurzer Zeit — etwa 30 Secunden — verschwand und einer grünen Luminescenz Platz machte. Ein anderes, nach Auer von Welsbach's Methode dargestelltes Präparat leuchtete dauernd lichtrothbraun, und sein Spectrum bestand aus einem Band im Orange von  $\lambda$  612— $\lambda$  581 und einem continuirlichen Schein im Grün, in dem sich Linien bei  $\lambda$  544 und  $\lambda$  503 schwach abhoben. Der beim ersterwähnten Präparat beobachtete Wechsel in der Farbe wird ohne Zweifel durch die beim Auffallen der Kathodenstrahlen auftretende Wärme bedingt, da das Phänomen nach kurzem Unterbrechen des Stromes wieder auftrat und beliebig oft hervorgerufen werden konnte.

Von allen uns zur Verfügung stehenden Lanthanpräparaten zeigte eine concentrirte Nitratlösung in 30 cm langer Schicht noch ein schwaches Praseodymspectrum; es dürfte auch schwierig sein, ein Lanthan zu bekommen, welches diese Probe auf Reinheit besteht, während es bekanntlich leicht gelingt, ein ganz farblos erscheinendes Präparat, das im Reagensrohr keine Spur vom Spectrum mehr zeigt, darzustellen. Wir hoffen, später die Spectra der Lanthansalze eingehend untersuchen zu können; augenblicklich sind wir durch andere Arbeiten so in Anspruch genommen, dass wir diese voraussichtlich schwierige Untersuchung verschieben müssen.



## Das Lumineszenzspektrum vom

### Yttriumoxyd

haben wir in Fig. 2 der Tafel skizzirt. Unsere Beobachtungen stimmen im Wesentlichen mit denen von Crookes<sup>1)</sup> überein, nur hat derselbe die schwache, aber deutliche Linie  $\lambda$  563.5 nicht gesehen und die schwer zu messenden, auch wenig interessanten Banden im Blau ver-

<sup>1)</sup> Philos. Transactions 174b, 914.

nachlässigt. Unsere Präparate leuchteten schön citronengelb und intensiv genug, um genaue Messungen ausführen zu können; offenbar brachten wir unsere Oxyde zu besserem Leuchten als Crookes, der von seiner Yttria sagt, »it phosphoresced with feeble intensity, the light being about one twentieth of that given by the ignited sulphate under similar conditions«. Allerdings erzielten auch wir mit den Sulfaten immer eine viel intensivere Phosphorescenz und besser charakterisirte Spectra als mit den Oxyden. Unsere Messungen ergaben Folgendes:

$\lambda \mu\mu$	
610	roth, schwache Linie
592—580	orange, Band
573—572	citronengelb, Hauptlinie
564—563	grün, schmale Linie (zuweilen in 2 aufgelöst)
555—547	» helles Band
540	grüne Linie
524	Maximum eines schwachen Bandes
495—485	diffus leuchtende Bande.

Wir erhielten von Yttriumoxyden in verschiedenen Stadien der Reinheit fast identische Spectren; ein kleiner Gehalt an Erbinerde, Didymoxyd, ja selbst Gadoliniumoxyd ändert das Spectrum kaum merklich<sup>1)</sup>; es ist daher das Oxyd nicht zu empfehlen, wenn man den Fortschritt einer Fractionirung verfolgen oder ein Präparat auf Reinheit untersuchen will. Dazu eignen sich viel besser

#### die Sulfate der Yttererden,

mit denen wir uns wegen ihrer grossen Wichtigkeit als analytisches Hilfsmittel sehr eingehend beschäftigt haben; Fig. 3—6 sind Zeichnungen einiger besonders interessanter Präparate. Bei den Fractionirungen, die von Hrn. Postius im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, dienten als Ausgangsmaterial 2 kg käufliches Yttriumoxyd; dieses Rohmaterial wurde gereinigt durch folgende Operationen: 1. Fällern der schwach basischen Erden mit Ammoniak; 2. Umkrystallisiren der Formiate, um einen Theil des Erbiums zu entfernen; 3. Fällern der Dichromate durch Kaliumchromat nach der von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit R. Böhm ausgearbeiteten Methode<sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> In Urbain's Yttria fehlt die schwache Linie  $\lambda$  610, die, wie wir unten zeigen werden, dem Gadolinium angehört.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 23, 42. Bei dieser Gelegenheit möchte ich ein Versehen berichtigen, das uns bei unserer damaligen Publication untergelaufen ist. Die Chromatmethode zur Reindarstellung der Yttria ist in ähnlicher Form, wie wir sie benutzten, schon vor 4 Jahren von Moissan und Étard zu dem-

und 4. erneuertes Fractioniren mit Ammoniak. Auf die Einzelheiten des Verfahrens, über welche Hr. Postius später berichten wird, können wir hier nicht eingehen; wir verfolgen hier nur den Zweck, festzustellen, welche Linien im Spectrum dem Yttrium- und welche dem Gadolinium-Sulfat eigenthümlich sind, um über diesen Punkt einigermaassen Klarheit zu schaffen.

Von den Diagrammen bezieht sich das mit *A* bezeichnete auf ein Präparat, welches aus dem Rohmaterial durch Behandeln mit Ammoniak und dann mit Ameisensäure erhalten war und im Reagensglas, also in 1.5 cm dicker Schicht noch schwach das Erbium- und Neodym-Absorptionsspectrum zeigte. Fig. 4, Präparat *B*, wurde aus *A* nach der Chromatmethode gewonnen und zwar ist es die letzte von ca. 20 Fällungen; es zeigte im Reagirglas keine, in 30 cm dicker Schicht noch schwache Absorptionsstreifen, die vom Erbium herührten. Präparat *C* ist aus *B* in der Weise dargestellt, dass zu einer Lösung so lange Ammoniak getropft wurde, bis die Absorptionsstreifen auch in 30 cm langer, concentrirter Lösung nicht mehr sichtbar waren, und in Fig. 6 endlich haben wir das Luminescenzspectrum vom Sulfate einer Yttria abgebildet, die von Hrn. Urbain nach seiner Methode — Umkrystallisiren der äthylschwefelsauren Salze und Fällen mit Ammoniak — dargestellt war und noch ganz geringe Mengen Erbinerde enthielt. Wir möchten nicht unterlassen, Hrn. Urbain an dieser Stelle für die liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit der er uns seine Präparate zur Verfügung stellte, unsern Dank auszusprechen.

Diese vier Präparate nun, die alle ein schon ziemlich reines Yttrium enthielten, zeigten sich schon in der Farbe der Luminescenz verschieden; es leuchtete nämlich

*A* blendend weiss,

*B* citronengelb,

*C* schön blassrosa und endlich

Urbain's Präparat wiederum citronengelb.

Wir sehen hier von den verschwommenen, schwer zu messenden Banden im Blau jenseits  $\lambda$  520 einstweilen ab; auch Crookes hat ja dieselben vernachlässigt, und beschäftigen uns nur mit den gut messbaren Linien im Roth, Gelb und Grün. Dieselben zerfallen, wie aus den Zeichnungen hervorgeht, in zwei Gruppen: Die eine, aus sieben Linien bestehende, ist unveränderlich und tritt in allen Präparaten

---

selben Zwecke angewendet worden, welche die Sulfate der Erdgemische mit Kaliumchromat fractionirten. Die Beschreibung befindet sich in einer Abhandlung der genannten Autoren über Carbide seltener Erden (Compt. rend. 122, 573).

mit gleicher Intensität auf<sup>1)</sup>, die andere dagegen, vier Linien umfassend, ist veränderlich und verschwindet in Fig. 6, dem Urbain'schen Präparat, vollständig. Diese letzteren vier Banden haben sich als zusammengehörig erwiesen; wir stehen nicht an, sie dem Gadoliniumsulfat zuzuschreiben und haben sie deshalb in den Diagrammen auch mit Gd bezeichnet. Sie sind nämlich offenbar mit denjenigen identisch, welche Crookes ursprünglich dem Samarium<sup>2)</sup> zuschrieb. Später zeigte Bettendorff<sup>3)</sup> — und wir können dies bestätigen, dass dem reinen Samarium kein Luminescenzspectrum zukommt; andererseits wurden die fraglichen Linien von Crookes in Marignac's Erde Ya wiedergefunden<sup>4)</sup>, und das ist unser heutiges Gadoliniumoxyd. Zwar vermissen wir in unserm Spectrum vollständig die bekannte orangerothe Linie  $\lambda$  609.4, welche von Crookes als „anomalous line“ bezeichnet wurde, und, wie ihr Name andeutet, den Chemikern schon viel Kopfzerbrechen verursacht hat. Allein es trat auch bei Crookes in den Mischungen von Gadolinium-, Yttrium- und Calcium-Sulfat, die er herstellte, diese Linie völlig zurück, wie aus den Fig. 12 und 14—18 auf Seite 718 und 719 der Phil. Trans. Vol. 176 hervorgeht. Diese Gadoliniumsulfatlinien sind nun nach unserer Fig. 3 die folgenden:

$\lambda$  661 – 647 roth,  
 $\lambda$  610 – 600 orange,  
 $\lambda$  600 – 596    »  
 $\lambda$  563 – 557 grün.

Ihnen entsprechen im Spectrum einer Crookes'schen Mischung von  $\frac{1}{3}$  Ca,  $\frac{1}{3}$  Yt und  $\frac{1}{3}$  Gd die folgenden:

$\lambda$  604 — 600   orange,  
 $\lambda$  597.6 – 594.5    »  
 $\lambda$  561            grün.

Die Uebereinstimmung ist keine exacte; es liegt dies wohl daran, dass Crookes seine Messungen nicht unmittelbar, sondern in Zeichnungen mitgetheilt hat, wodurch leicht kleine Ungenauigkeiten entstehen. Garnicht scheint aber ein Band im Roth  $\lambda$  646—630 mit dem von uns an seiner Stelle beobachteten  $\lambda$  661—647 übereinzustimmen. Dasselbe Band, nur schmaler, nämlich  $\lambda$  644—641, findet

<sup>1)</sup> vorausgesetzt, dass dieselben entweder gar keinen oder die gleiche Menge Gyps enthalten.

<sup>2)</sup> On radiant matter spectroscopy. 2. Abhdl. Phil. Trans. Vol. 176, 1885.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 263, 173.

<sup>4)</sup> Proc. Roy. Soc. 40, 1886, p. 236.



sich auch in der Zeichnung, die Crookes<sup>1)</sup> von dem Spectrum von Marignac's Erde  $Y\alpha$  (= Gadolinerde) gegeben hat. Dagegen findet sich nun wieder in Crookes' Zeichnung des Yttriumsulfatspectrums<sup>2)</sup> ein schwaches Band  $\lambda$  653—645, das nicht dem Yttrium angehört und mit dem entsprechenden mit Gd bezeichneten unserer Fig. 4 übereinstimmt. Nach allen diesen Thatsachen war zu vermuthen, dass es sich hier um ein breites, nicht sehr helles und wenig scharf contourirtes rothes Band handelt, das etwa von  $\lambda$  660—630 sich erstreckt und von dem je nach Umständen bald mehr die rechte, bald mehr die linke Seite in die Erscheinung tritt. Und in der That zeigen die Gadolinium-reichen Sulfate der Fig. 8 und Fig. 10 ein breites Band von  $\lambda$  655 bis  $\lambda$  632.

Unsere Untersuchungen haben demnach folgendes Resultat ergeben:

Ein durch etwa fünfzigmaliges Fractioniren mit Ammoniak und etwa ebenso oft wiederholtes Umkrystallisiren der Formiate vom grössten Theil des Erbiums befreites Yttererdenmaterial liefert als Sulfat ein Luminescenzspectrum, in welchem sowohl die Yttrium- als auch die Gadolinium-Linien sehr scharf auftreten. Unsere mehrfach wiederholten Messungen ergaben folgende Wellenlängen:

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc. l. c. Anm.: Die Linien dieses Spectrums gehören theils dem Gd, theils dem Yt an. Abgesehen davon, dass anomaler Weise die citronengelbe Yttrialinie  $\lambda$  573 nicht entwickelt ist, erweist sich dasselbe als identisch mit dem Spectrum Fig. 9 auf Seite 716 der Phil. Trans. Vol. 176, welches durch Mischung von 39 Theilen Gd mit 61 Theilen Yt erhalten worden ist. Vergl. Crookes, Die Genesis der Elemente, 2. deutsche Aufl. von W. Preyer 1895, pag. 15. Die Linien der von Crookes untersuchten Erde Marignac's,  $Y\alpha$ , und diejenigen unserer Fig. 3 entsprechen sich folgendermaassen:

$Y\alpha$	Fig. 3.	chemischer Ursprung.
644.6—641.5	661—647*)	Gd
618.9	620	Yt
609.4	—	Gd
604**)	606	Gd
597	597	Gd
567.6	566	Yt
561.3	560	Gd
549.5	549	Yt
540.6	541	Yt

\*) =  $\lambda$  655—632 unserer Fig. 10.

\*\*) von Crookes zwar in die Figur eingetragen, aber unter den Messungen nicht gesondert aufgeführt.

<sup>2)</sup> Phil. Transact. 174b, 914.

$\lambda_{\mu\mu}$	Bemerkungen	Zugehörigkeit
669—661	roth	Y
661—647	»	Gd
623—615.5	»	Y
610—600	orange	Gd
600—594	»	Gd
585—575	»	Y
573	gelbe Hauptlinie	Y
568—565	schmales grünes Band	Y
563—557	» » »	Gd
552—546	sehr helles grünes Band	Y
542—540	grün	Y
516	» verschwommen	?
498	blaugrüne Linie	Y
490.5—484	» Bande	Y

Zerlegt man ein solches Material durch Fällen mit Kaliumchromat in ca. 20 Fractionen, so ist in den letzten Fällungen, die nur noch Spuren von Erbinerde enthalten, auch das Gadolinium zum grössten Theil verschwunden; das Spectrum zeigt nur noch eine Andeutung der Linien bei  $\lambda$  652 und  $\lambda$  598. Fällt man dann mit Ammoniak, so erhält man zum Schluss eine völlig erbiumfreie Flüssigkeit, in welcher jedoch merkwürdigerweise das Gadolinium wieder angereichert ist, wie man aus unserer Fig. 5 deutlich ersehen kann. Bemerkten möchten wir noch, dass diese gar kein Absorptions-Spectrum mehr zeigende Endfraction aus 55 g Oxyden bestand, und, wie erwähnt, aus 2 kg Rohmaterial gewonnen waren.

In dem uns von Hrn. Urbain übersandten, schwach kalkhaltigen und in sehr dicker Schicht andeutungsweise zwei Absorptionsbanden des Erbiums zeigenden Präparat konnten mit Hilfe der Kathodoluminescenz nur Spuren von Gadolinium entdeckt werden.

In Fig. 4 und Fig. 6 sind im blauen Theil des Spectrums eine Anzahl Banden gezeichnet, die in Fig. 3 und 5 weggelassen wurden, weil sie dort zur Messung zu schwach waren. Es sind die Folgenden:

$\lambda$  482—475 blau,  
 $\lambda$  467.5 » , schwach,  
 $\lambda$  457.5—452 violet, stark,  
 $\lambda$  449 —447 »  
 $\lambda$  442 Linie »  
 $\lambda$  437 Max. eines Bandes.

Es sind sämmtlich Yttrium-Linien.

Unsere bisherigen Diagnosen bezüglich der Spectrallinien des Gadoliniums finden ihre Bestätigung und Vervollständigung in den

## Spectren sehr gadoliniumreicher Fractionen,

die wir in Fig. 7—10 vorführen. — Nachdem der Befund am Yttriumsulfat C (Fig. 5) ergeben hatte, dass das Gadolinium in den Endlaugen sich anreichert, untersuchten wir zwei, mit Kalilauge ausgefällte, Endfractionen, von denen die eine (Fig. 7 und 8) aus einem Monazit- und Cerit-Material, die andere (Fig. 9 und 10) aus dem Thornitrat des Handels herrührte. Vorher waren diese Materialien bis zur Erschöpfung mit Kaliumchromat gefällt worden. Die Endfraction des Monazitmaterials wurde von Hrn. R. Böhm mit Hilfe der Chromsäuremethode im hiesigen Laboratorium abgeschieden.

In beiden Präparaten herrschte nun in der That das Gadolinium bedeutend vor und trat das Yttrium stark zurück, am meisten in der Thornitrat-Endfraction.

Die citronengelbe Yttrialinie verliert bei ihrer zunehmenden Schwächung zugleich die Schärfe ihrer Contur und wird in der Farbe scheinbar mehr grün; interessant ist auch, wie das orangefarbene Yttriumband sich in mehrere Linien auflöst (vergl. Fig. 7), die dann an Zahl und Stärke abnehmen (vergl. Fig. 9).

Hier folgen die Messungen:

## 1. Die Oxyde.

Farbe	Fig. 7. Monazit-Endfraction. Luminescenz rosa	chemischer Ursprung	Fig. 9. Thornitrat-Endfraction Luminescenz purpurroth
roth	$\lambda$ 651 Max. eines schwachen Bandes	Gd	$\lambda$ 661—651
»	626—619 schwach	Gd	632—628
»	614—610 Hauptlinie	Gd	625—619
orange	605—600	Gd	614—610 Hauptlinie
»	596—591	Y	605—600
»	586 schwach		596—590 schwach
»	582—580, scharf, hell	Y	
»	578 schwach		585—579
gelb	573—572	Y	573—572
grün	567 schwach	Gd	566—564, hell
»	564—563	Y	
»	552.5—551		
»	551—546	Y	556—543, Schein
»	543—540		
blau	495—491	Y	
	489.5—487	(und Gd?)	495—480
	485—478		

Bemerkung: Gd  $\lambda$  565 und Y  $\lambda$  563.5 liegen dicht neben einander und können leicht verwechselt werden.

## 2. Die Sulfate.

Farbe	Fig. 8.		Fig. 10.	
	Monazit-Endfraction.	chemi- scher Ursprung	Thornitrat-Endfraction.	Luminescenz feuerroth.
roth	$\lambda$ 648—639	Gd	$\lambda$ 655—632	
orange	606—600	Gd	607—600	
»	598—592 hellste Linie	Gd	598—592 hellste Linie	
»		Gd	592—581	
gelb	578—561 Band	Y	575—568	
gelbgrün	Maximum bei $\lambda$ 572	Y	567 schwach	
grün		Gd	563—559 scharf, hell	
»		Gd	558—555	
»	547—541	Y	546—541	
»		Gd	535—529 schwach	
»		Gd	503 schwach	
blau	485—471	Gd	485—471	
violet	455 Max. eines schmalen Bandes	(und Y?) Y	455 Max. eines schwachen Bandes	

Bemerkung: Da das blaue Band  $\lambda$  485—471 in dem fast Gd-freien Yttriumsulfat der Fig. 6 ebenfalls, wenn auch weniger kräftig, auftritt, so ist es möglich, dass es sowohl dem Gd wie dem Y angehört; mit anderen Worten, dass die beiden Spectren sich hier überdecken.

Ueber das Spectrum des Gadoliniumoxydes existiren Angaben von Bettendorff<sup>1)</sup>. Er beschreibt ein schwaches Band bei  $\lambda$  628.2 und eine intensive Linie bei  $\lambda$  609.4. Diese mögen den  $\lambda$  632—628 und  $\lambda$  614—610 unserer Figur 9 entsprechen. Die schwachen Linien, welche er ausserdem beobachtete, gehören sämmtlich der Yttria an, was zwar Bettendorff nicht aufgefallen zu sein scheint, aber sowohl aus einem Vergleich seiner Zahlen mit den Zeichnungen von Crookes, als auch mit unseren Messungen ohne Weiteres sich ergibt.

Es ist sehr bedauerlich, dass Benedicks, der vor Kurzem eine hochinteressante Untersuchung über das Gadolinium<sup>2)</sup> veröffentlichte, sich durch die Schlussfolgerungen von Lecoq de Boisbaudran hat abhalten lassen, seine Präparate auf Luminescenz zu untersuchen. Er ist offenbar der Meinung, dass die Luminescenz der seltenen Erden nur durch »Verunreinigungen« hervorgerufen wird, deren Art man noch nicht bestimmen kann. Darauf ist vor Allem zu erwidern, dass Präparate, die nachweislich kein Lanthan, Yttrium oder Gadolinium enthalten, auch kein Luminescenzspectrum liefern, welches in einzelne Linien aufgelöst werden kann, woraus doch unmittelbar zu schliessen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 382.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 393.

ist, dass jene Spectren von den erwähnten Erden hervorgerufen werden. Allerdings sind diese Spectren, je nach der Natur der Verbindung, oft völlig verschieden; die Oxyde zeigen andere Erscheinungen als die Sulfate, diese wieder andere als die Phosphate u. s. f. Es erinnert dies an die Absorptionsspectren von den Salzen der bunten Erden, welche ja auch, je nach der Natur der Säure, völlig von einander verschieden sein können<sup>1)</sup>. Ueberhaupt besteht zwischen beiden Erscheinungen ein gewisser Zusammenhang insofern, als sie sich gegenseitig auszuschliessen scheinen. Ein Theil der sogenannten seltenen Erdmetalle liefert Salze, die ein Absorptionsspectrum zeigen und Oxyde, welche die merkwürdige, bei keinem anderen festen Körper beobachtete Eigenschaft haben, in weissglühendem Zustande ein Licht auszusenden, dessen Spectrum nicht continuirlich ist, sondern aus Linien und Banden besteht. Alle diese Oxyde von Neodym, Praseodym, Samarium, Erbium, Holmium u. s. w. reagiren nicht auf Kathodenstrahlen, wie wir uns an einer ganzen Reihe von Präparaten überzeugt haben; sie beeinträchtigen oder vermindern vielmehr die Luminescenz der farblosen Erden, wenn sie denselben in hinreichender Menge beigemischt sind. Umgekehrt liefern diejenigen Oxyde, die ein Absorptions- und Emissions-Spectrum unter den oben bezeichneten Bedingungen nicht geben, schöne Kathodoluminescenzspectra.

Es ist, um auf die oben angeregte Frage zurückzukommen, auch zuzugeben, dass gewisse Verunreinigungen die Luminescenzspectren in merkwürdiger Weise beeinflussen, das Leuchten verstärken, schwächen oder ganz verhindern, die Wellenlänge der Banden verändern u. a. m<sup>2)</sup>. Kalk und Gyps spielen z. B. eine grosse Rolle, insofern ein Zusatz dieser Substanzen die Leuchtkraft der Yttriapräparate auf das 10—20-fache erhöht und das Auftreten von Linien verursacht, die man an reinen Präparaten nicht wahrnimmt. Es ist anzunehmen, dass die beim Fractioniren beobachteten Aenderungen im Spectrum oft durch Beimengungen, die aus den benutzten Glasgefässen herrühren, hervorgerufen werden. Deshalb darf man aber nicht glauben, dass jene Verunreinigungen die eigentlichen Ursachen der Erscheinung, die »Lichtträger«, sind, wenn wir uns so ausdrücken dürfen. Die Luminescenz einer Kalk-Yttria-Mischung ist für das Yttrium, nicht für das Calcium charakteristisch.

Fig. 11 und 12 sind die Spectren des Oxyds und Sulfats jenes Thoritrats, aus dem wir das Oxyd der Fig. 9 ausfractionirten. Diese Spectren waren naturgemäss sehr schwach, doch liessen sie, wie unsere Figuren zeigen, Yttrium und Gadolinium noch deutlich

<sup>1)</sup> Siehe Muthmann und Stützel, diese Berichte 32, 2659.

<sup>2)</sup> Vergl. E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 529.

erkennen. Die im käuflichen Thornitrat enthaltene Menge dieser Erden schätzen wir auf nicht unter 1<sup>0</sup>/<sub>00</sub>, da wir aus 900 g Thor-nitrat = 321 g ThO<sub>2</sub> 0.53 g des Oxyds der Fig. 9 bekamen und dieses ausser Yttrium und Gadolinium nur noch eine geringe Menge Calcium enthielt. Die Luminescenz des Thoroxys der Fig. 11 war lila, diejenige des Sulfats (Fig. 12) blassrosa. Das reine Thoroxyd und Thorsulfat leuchten hellblau, haben aber keine Linien im Spectrum. — Bei der Betrachtung so schwacher Spectren können Gaslinien störend wirken und zwar hauptsächlich die gelbe und grüne Quecksilberlinie ( $\lambda$  577 bzw.  $\lambda$  546), sowie die Wasserstofflinien H $\alpha$ , H $\beta$  und H $\gamma$ .

Zum Schluss noch einige Bemerkungen zu den Arbeiten von Lecoq de Boisbaudran. Derselbe hat in manchen seiner Yttria-präparate die so markante gelbe Linie  $\lambda$  573 vermisst, während er in anderen nur diese (und eine gewisse blaue bei  $\lambda$  476.5) wahrnahm. Daraus hat er nun auf die Zerlegbarkeit der Yttria geschlossen<sup>1)</sup> oder genauer: er nahm an, dass neben der eigentlichen Yttria, die nicht leuchten soll, zwei unbekannte Elemente, Z $\alpha$  und Z $\beta$ , vorhanden seien, denen die respectiven Spectren zuzuordnen wären. Es kann aber die citronengelbe Linie unter Umständen, die noch aufzuhellen wären, sicherlich ausbleiben; auch Marignac's Y $\alpha$ , das zweifellos stark yttriumhaltig war, zeigte ja, wie wir oben gesehen haben, die gelbe Linie nicht. Wir sind im Begriff, diese Sache weiter zu verfolgen, glauben aber nach den bisher gemachten Erfahrungen das Endresultat mit ziemlicher Bestimmtheit voraussagen zu können: es sind Fremdkörper, und zwar wahrscheinlich bunte Erden, welche die Entwicklung der Linie beeinträchtigen. Speciell das Neodym, welches als Oxyd, Sulfat, Phosphat etc. an der Stelle der gelben Yttriumlinie im auffallenden Lichte einen starken Absorptionsstreifen zeigt, wird hier wohl die Ursache sein. Und was das Auftreten der citronengelben Linie allein in manchen Präparaten von Lecoq de Boisbaudran anbelangt, so liegt das wahrscheinlich nur am schwachen Leuchten. Unser rohes Ausgangsmaterial (käufliche Yttererde) zeigte beispielsweise nur eine Luminescenz, ähnlich wie Calciumsulfat +  $\frac{1}{100\,000}$  Yttriumsulfat, d. h. es war mit Bestimmtheit nur die gelbe Linie zu sehen. Wenn weiter der genannte Forscher daraus, dass seine Yttria immer schwächer leuchtete, je reiner sie war, den Schluss ziehen will, die Luminescenz rühre überhaupt nicht von der Yttria her<sup>2)</sup>, so steht diesem Argument die Erfahrung gegenüber, dass ein Zusatz von Kalk oder ähnlichen an und für sich continuirlich leuchtenden Substanzen nöthig ist, um die Luminescenz der Yttria kräftig zu entwickeln; dies ist ja von Crookes, der die Ansicht Lecoq de Boisbaudran's niemals getheilt hat<sup>3)</sup>, in seinen

<sup>1)</sup> Compt. rend. 102, 899.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 101, 591.

<sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc. 55, 272.

beiden Abhandlungen »on radiant matter spectroscopy« genügend erörtert worden. Es wird ja wohl durch diese Complicationen der Werth der Luminescenz als analytische Methode einigermaassen beeinträchtigt, aber deshalb bleibt sie doch ein unschätzbares Orientierungsmittel für die farblosen, seltenen Erden, wie uns ein besseres bis jetzt nicht zur Verfügung steht.

Crookes will in seiner dritten grossen Abhandlung über seltene Erden (*Journal of the chemical Society* 1889, Vol. LV) in dem, was wir Yttrium und Gadolinium heissen, elf Componenten erkennen, die er mit  $G_a$  bis  $G_h$  und  $S_2$  bezeichnet. Er kommt zu diesem Resultat durch Vergleich der Luminescenz-Spectren von über 1000 Fractionen der Erden des Samarskits. Die Spectren sind zusammengestellt in der Tafel Fig. 28, A bis S, der genannten Abhandlung. Die daselbst abgebildeten Linien und Banden stimmen mit den unserigen zwar überein, zeigen aber eine mehrfache Unabhängigkeit von einander, während wir an unseren Präparaten nur eine einfache constatiren können, was das Hauptergebniss unserer Untersuchungen ist.

Ohne hier weiter zu erwägen, in wie weit die Crookes'sche Interpretation Anspruch auf Strenge machen kann, wollen wir zur Orientirung bei künftigen Forschungen nur kurz die Differenzen zwischen unseren Befunden und denen von Crookes einzeln namhaft machen:

Crookes lässt den weniger brechbaren Theil unseres rothen Bandes  $\lambda$  655—632, nämlich bei ihm Mitte  $\lambda$  647, zugleich abnehmen mit unserem rothen Band  $\lambda$  625—613, bei ihm Mitte  $\lambda$  619 (siehe Fig. 28, A bis H). Unsere Präparate lehren das Umgekehrte. — Die Linie  $\lambda$  609 (anomalous line), welche, wie Crookes sagt, zwar in den Samarskiterden vorhanden ist, aber in den Gadoliniterden fehlt, haben wir nicht beobachtet. — In den Orange-Banden, Mitten  $\lambda$  603 und  $\lambda$  597, herrscht zwischen Crookes und uns Uebereinstimmung. — Die beiden grünen Linien  $\lambda$  568 und  $\lambda$  563 (bei uns  $\lambda$  568—565 und  $\lambda$  563—559) treten bei Crookes im Allgemeinen zusammen auf, während bei uns die Eine abnimmt, wenn die Andere zunimmt. Die Erste ( $\lambda$  568) ist bei uns voll entwickelt in einem Präparat, das sonst etwa der Fig. 28, O (Crookes), wo sie gänzlich fehlt, entsprechen würde, und sie verschwindet zusammen mit der citronengelben Linie, während sie bei Crookes darüber hinausgeht. Die Zweite ( $\lambda$  563) verschwindet bei uns nur wenig früher, als die letzten Reste der Orange-Banden, bei Crookes viel früher. — Die beiden hellen grünen Banden  $\lambda$  550 und  $\lambda$  541 verschwinden bei uns mit der citronengelben, sogar eher früher, bei Crookes gehen sie darüber hinaus. — Den blauen Theil des Spectrums hat Crookes in seiner Fig. 28 nur fragmentarisch behandelt. Er spricht von einem doppelten blauen Band, dessen Mitte er zu  $\lambda$  482 angiebt. Dasselbe lässt er

mit der citronengelben Linie auftreten und anwachsen. Nach unseren Befunden gilt dies nur für den links von  $\lambda 482$  liegenden Theil des blauen Bandes, während der rechte mit den orangefarbenen Banden verknüpft erscheint.

Das Wesentliche ist, dass Crookes auf dem langen Wege seiner Fractionirung von seiner Ausgangsfraction Fig. 28, J, bis zu seinen Endfractionen A und S, welche unvollständige Gadolinium- und Yttrium-Spectren sind, nicht auf solche Fractionen stieß, welche mit unseren Fig. 6 (die Yttria Urbain's) und 10 (fast reines Gadolinium) übereinstimmen<sup>1)</sup>.

München, anorganisch-chem. Laborat. der techn. Hochschule.

## 278. W. Muthmann und L. Stützel: Ueber Cerisulfate.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Die meisten Salze des drei- und vier-werthigen Cers sind eingehend untersucht und ihrer Zusammensetzung nach genau bekannt; nur über die Cerisulfate liegen offenbar ungenaue Angaben vor, trotzdem diese Salze vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen sind; da uns sehr reines Cermaterial in grosser Menge zur Verfügung stand, glaubten wir diese Lücke ausfüllen zu sollen.

Es existiren nach den verschiedenen Angaben zwei verschiedene Salze, ein gelbes, dessen Zusammensetzung einfach ist, und ein rothes von complicirterer Formel. Mit der Analyse dieser Verbindungen haben sich beschäftigt Rammelsberg<sup>2)</sup>, Hermann<sup>3)</sup>, Zschiesche<sup>4)</sup>, Czudnowitz<sup>5)</sup> und Jolin<sup>6)</sup>. Zschiesche erhielt durch Erhitzen von Cerdioxyd mit überschüssiger Schwefelsäure hauptsächlich ein gelbes, beim Behandeln von überschüssigem Cerdioxyd mit einem Gemisch gleicher Theile Schwefelsäure und Wasser auf dem Wasserbade vorwiegend ein rothes Salz. Nach anderen Angaben soll aus der Lösung zuerst ein rother, in hexagonalen Prismen krystallisirender Körper, dann ein gelbes Salz entstehen.

<sup>1)</sup> Das von Crookes kürzlich entdeckte Victorium zeigt nur im Ultraviolet Luminescenzstreifen und tangirt daher unsere Untersuchung nicht, die auf den sichtbaren Theil des Spectrums beschränkt war.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. 108, 45.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. 92, 149.

<sup>4)</sup> ebenda 107, 80.

<sup>5)</sup> ebenda 80, 18.

<sup>6)</sup> Bull. soc. chim. [2] 21, 536.