

**625. Gerhard Krüss und L. F. Nilson: Die Componenten der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden.**

(Eingegangen am 12. November; mitgeh. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dieser Ueberschrift theilt Hr. G. H. Bailey<sup>1)</sup> im Heft 14 dieser Berichte einige Bemerkungen mit, in welchen er die Resultate unserer vor kurzem publicirten Untersuchungen über den gleichen Gegenstand<sup>2)</sup> in Zweifel zieht. Wir waren damals durch umfangreiche spectroskopische Untersuchung der Nitratlösungen seltener Erden zu dem Schluss gekommen, dass mehrere der seltenen Elemente zusammengesetzte Körper sind. Dem Principe nach giebt G. H. Bailey am Eingang seiner Mittheilung die Resultate unserer Untersuchung zu und sagt ferner: »Es ist einleuchtend, dass die bei den Absorptions-spectren beobachteten Verschiedenheiten in der Art, wie es die HH. Krüss und Nilson annehmen, als Führer bei der Auffindung und Trennung der constituirenden Elemente dienen können.«

Trotzdem zweifelt der Verfasser daran, dass die von uns mitgetheilten Versuche insofern genügende Belege sind, als dass man nach ihren Resultaten in der That die Zusammengesetztheit des Holmiums, Erbiums, Thuliums, Samariums, Didyms aus einer grösseren Anzahl von Componenten behaupten könnte. Er hat hierfür drei Gründe:

»Erstens stossen wir auf Schwierigkeiten bei der Beurtheilung der Intensität der Absorptionsstreifen und bei der Vergleichung von deren Werthen, welche in Lösungen bestimmt sind, von denen einige grössere, andere kleinere Mengen der Erden enthalten.« Wir sind veranlasst, auf diesen Punkt einzugehen, weil der Verfasser in Folge der vermeintlichen »Schwierigkeit« bei den besagten relativen Intensitätsbestimmungen die Zuverlässigkeit der durch unsere Messungen erlangten Resultate angreift. Nochmals heben wir hervor, dass es sich bei allen Bestimmungen nur um die Feststellung der relativen Intensitäten der Streifen handelte.

Dieses genügte für unseren Zweck vollständig, da wir untersuchen wollten, ob die Intensitätsverhältnisse der Absorptionsstreifen, welche in den Spectren der Nitratlösungen den betreffenden seltenen Elementen eigenthümlich sind, immer ungefähr die gleichen bleiben, gleichviel aus welchem Minerale die Erdgemische stammten, gleichviel ob das Gemisch der Nitrate nur wenige Male, oder oft fractionirt abgetrieben war.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2769.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2134.

Auch wir hatten vor Beginn unserer Untersuchung vermutet, dass man bei Bestimmung der relativen Stärken der Absorptionsstreifen auf nicht unbedeutende Schwierigkeiten stossen könnte, hatten uns deshalb mit einem Universalspectralapparat<sup>1)</sup> versehen und waren so im Stande, die Extinctionscoëfficienten, sowie die relativen Intensitäten der einzelnen Streifen an der Stelle ihres Dunkelheitsmaximums eventuell auch exact zu bestimmen.

Schon die ersten Versuche, welche mit Erden aus Thoriten von Brevig und von Arendal angestellt wurden, zeigten jedoch, dass die exacte Ermittelung der relativen Intensitäten der Absorptionsstreifen, wie solche die quantitative Spectralanalyse bietet, gar nicht erforderlich war, denn die Helligkeitsverhältnisse bestimmter Streifen zu einander waren je nach der Herkunft des Materials so wechselnde, dass sie auf den ersten Blick in's Auge fallen mussten. Deshalb wurde fortgefahren, auch die Spectren der anderen Erdgemische nur qualitativ zu untersuchen, und es bestätigte sich, dass in der That das Intensitätsverhältniss der Streifen zu einander oft in ungeahnter Weise wechselte. Dieses Schwanken im Intensitätsverhältniss ging in manchen Fällen sogar so weit, dass ein Streifen eines Erdspectrums, welcher für gewöhnlich in diesem nur schwach aufgetreten war, jetzt verhältnissmässig stark erschien und eventuell sogar stark zu sehen war, während einige der Hauptstreifen des Spectrums überhaupt fehlten. Es kann hier nicht unsere Aufgabe sein, alle Resultate der einzelnen mehr denn 1000 Messungen nochmals zusammen zu stellen; in Bezug hierauf müssen wir auf unsere frühere Abhandlung verweisen. Jedenfalls geht aus obigem, ebenso wie aus einer eingehenderen Durchsicht unserer ersten Mittheilung hervor, dass der Wechsel der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Streifen in vielen der von uns beobachteten Fälle so frappant war, dass derselbe einem im spectralanalytischen Beobachten selbst Ungeübten hätte auffallen müssen. Es ist uns deshalb nicht erklärlich, wie es sich Hr. Bailey vorstellte, dass bei der Beurtheilung der Intensitäten so wechselnder Absorptionsstreifen sich Schwierigkeiten bieten können; eine genauere Durchsicht unserer Abhandlung hätte ihn von der Unrichtigkeit seiner Behauptung leicht überzeugen können.

Der Wechsel der Intensitätsverhältnisse einzelner Streifen war ferner in vielen Fällen zu gross, als dass derselbe hätte bewirkt werden können durch verschiedene Concentration der Flüssigkeit. Um Bezug zu nehmen auf die von uns beobachteten Fälle, Folgendes: Wie ist es denn möglich, dass bei zwei verschiedenen Concentrationen der Absorptionsflüssigkeit einmal der eine, das andere Mal ein anderer

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2739.

Streifen im Spectrum der stärkere ist, falls das Nitrat der in Lösung befindlichen Erde ein einheitlicher Körper sein sollte? Wie könnte es im letzteren Falle denn zutreffen, dass nur durch Variation der Flüssigkeitsconcentration, wie es Hr. Bailey scheinbar vermutet, das Spectrum so beeinflusst wird, dass gemäss unserer Beobachtung z. B. die Holmiumlinie bei  $\lambda = 428.7$ , welche für gewöhnlich als eine der schwächsten X-Linien beobachtet wird, im Brevigthorita spectrum stark auftrat, trotzdem von den Hauptlinien der ursprünglichen Erde X, nämlich  $\lambda = 640.4$ ,  $\lambda = 536.3$  und von  $\lambda = 485.5$  nur die erste und letzte sehr schwach zu sehen waren; letztere hätten doch ebenso wie  $\lambda = 536.3$  bei guter Sichtbarkeit von  $\lambda = 428.7$  sehr stark auftreten müssen, falls das Holmium kein zusammengesetzter Körper ist. Die Vermuthung des Verfassers, dass derartige Veränderungen, wie sie von uns beobachtet wurden, durch Concentrationsdifferenzen hervorgerufen werden könnten, verstösst gegen die Grundprincipien der Spectralanalyse, auf welche gestützt wir unsere Schlussfolgerungen aus den Beobachtungen zogen.

Ferner erreichen wohl die von Bailey angestellten Versuche ihren Zweck nicht, weil dieselben, wie es scheint, nicht richtig ausgelegt wurden. Er beobachtet das Spectrum einer Absorptionsflüssigkeit bei verschiedenen Concentrationen und kommt zu dem Schluss, dass im Allgemeinen die nach Violett hin liegenden Streifen mehr unter der Verdünnung leiden, als die nach Roth zu liegenden. Es ist durchaus nicht gestattet, dieses als allgemeinen Satz hinzustellen; diese von Bailey beobachtete Erscheinung hängt vor allem von der Form der Absorptionsstreifen selbst ab.

Nimmt die Absorption am Rande eines Streifens schnell zu, d. h. besitzt der Streifen scharfe Ränder, so wird die Breite des Streifens bei Verdünnung der Absorptionsflüssigkeit nicht in dem Grade abnehmen, als wenn die Absorption am Rande des Streifens allmählig gegen die helleren Theile des Spectrums verläuft; Absorptionsbänder der letzteren Form werden bei gleicher Verdünnung der Flüssigkeit allerdings mehr an ihrer Breite einbüßen. Derartig gestaltete Streifen können aber gerade so gut im Roth, wie im Violett liegen; es hängt dieses ganz von dem absorbirenden Medium ab. Deshalb darf man nicht mit Bailey sagen, dass »im Allgemeinen die nach Violett hin liegenden Streifen mehr unter der Verdünnung leiden, als die nach Roth zu liegenden.«

Befinden sich nun in der That in den Absorptionsspectren seltener Erden einige Streifen im Blau und Violet, welche wegen ihrer unschärferen Ränder mehr unter Verdünnung in Bezug auf ihre Breite leiden, als mancher scharfe Streif im Grün, Gelb und Roth, so hat dieses mit unserer Untersuchung über die seltenen Erden überhaupt gar nichts zu thun.

Wenn auch die Ränder eines Streifens je nach der Gestaltung derselben scheinbar verschiedenartig unter der Verdünnung der Absorptionsflüssigkeit leiden, die Intensität des Dunkelheitsmaximums, auf welches bei unseren Versuchen immer eingestellt wurde<sup>1)</sup>, verhält sich bei Concentrationsänderung der Flüssigkeit immer gleich, gleichviel ob nun die Ränder des Streifens scharf oder unscharf sind, ob der Streifen nun breit oder schmal ist. Warum sollten wir denn nicht z. B. einen schmalen Streifen bei der Intensitätsbezeichnung »stark« benennen können, wenn die Absorption in der Gegend seines Dunkelheitsmaximums intensiv ist? Wie aus den Angaben in den von uns publicirten Tabellen ersichtlich, legten wir bei der Taxirung der Intensitäten der Streifen nie einen Werth auf die Breite derselben, da wir auch keinen Anstand nahmen, breite Streifen eventuell mit »schwach« und schmale mit »stark« zu bezeichnen.

Die von Hrn. Bailey angestellten Versuche stehen deshalb in keinem Zusammenhange mit unserer Arbeit, können demgemäß auch in keiner Weise die Resultate derselben entkräften.

Zweitens sagt der Verfasser, dass es unmöglich ist, Beobachtungen, welche an Erbium und Samarium haltenden Lösungen angestellt wurden, mit solchen zu vergleichen, welche die Niträte dieser Körper nicht enthalten; Didymstreifen im Blau könnten im ersteren Falle z. B. durch diffuse Streifen des Samariums verdeckt und deshalb übersehen werden. Bekanntlich hat diese Möglichkeit M. Delafontaine<sup>2)</sup> zu einem Irrthum bei Untersuchung der Samarskiterden verleitet, wie dieses Bailey auch aufführt. Lecoq de Boisbaudran<sup>3)</sup> zeigte kurze Zeit darauf, dass eine Täuschung vorlag, die wohl durch die Wahl zu starker Concentration der untersuchten Flüssigkeiten hervorgerufen worden war. Weil also M. Delafontaine durch etwas ungünstige Anordnung der Versuchsbedingungen zu einem irrthümlichen Schluss gelangte, deshalb sollen auch bei unseren Versuchen Irrthümer nicht ausgeschlossen sein; diese Logik ist für uns leider nicht recht verständlich.

Die Vermuthung, dass das Vorhandensein von Samariumstreifen die richtige Beobachtung z. B. gewisser Didymstreifen bei unseren Versuchen hätte unmöglich machen können, scheint, ebenso wie die anderen Einwände, darauf hinzudeuten, dass Hr. Bailey unsere Abhandlung nur oberflächlich durchblättert hat. Es steht nämlich in der Einleitung unserer citirten Abhandlung ausdrücklich: »Die Mitte des Fadenkreuzes wurde also immer auf die dunkelste Stelle der Ab-

<sup>1)</sup> Siehe die Einleitung unserer früheren Mittheilung.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 87, 632.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 88, 1167.

sorptionsbänder eingestellt; war dieses wegen zu grosser Absorption in einem Streifen nicht direct möglich, so wurde die zu untersuchende Flüssigkeit so weit verdünnt, bis der Streifen, welcher gemessen werden sollte, nur mehr eine geringe Breite besass; das Dunkelheitsmaximum desselben konnte dann genau ermittelt werden.«

Eine derartige Verdünnung der Flüssigkeit wurde wiederholt gerade deshalb vorgenommen, weil im brechbareren Theile des Spectrums die Samarium-, Holmium- oder Didymstreifen zuweilen an einander gelagert auftraten, je nachdem gerade diese oder jene Erde in grösserer Menge im untersuchten Materiale vorherrschte. Wie gesagt, wurden durch entsprechende Verdünnung der Flüssigkeit die an einander gelagerten Streifen aufgelöst, so dass in allen Fällen auf das Dunkelheitsmaximum mit dem Fadenkreuz gut eingestellt werden konnte, die einzelnen Streifen isolirt waren und zwischen ihnen sich beträchtliche Zwischenräume befanden. Dieses geht schon daraus hervor, dass wir gemäss Mittheilungen in unserer früheren Abhandlung, um z. B. von den durch Bailey citirten, im Violet liegenden Linien des Samariums  $Sm_2: \lambda = 409.0$ ,  $Sm_4: \lambda = 416.7$ , sowie des Holmiums  $X_7: \lambda = 428.5$  zu der nächsten Didymlinie  $Dix: \lambda = 434.0$  zu gelangen, unser Fadenkreuz um die Drehungen von 165, bzw. 105, bzw. 30 Trommeltheilen unserer Messschraube seitwärts verschieben mussten<sup>1)</sup>). Lösungen mit derartigen Spectren, in welchen die einzelnen Bänder isolirt zu erkennen waren, wurden dann zur Messung der Lage der Streifen und Feststellung ihres Intensitätsverhältnisses benützt. Es ist deshalb auch dieser Einwand Bailey's gegen die Resultate unserer Untersuchung vollständig unzulässig.

Schliesslich bemerkt der Verfasser, dass wir vielleicht unterlassen hätten, Vorsichtsmassregeln zu ergreifen angesichts des Umstandes, dass die Intensität der Absorptionsstreifen bei Gegenwart wechselnder Mengen von freier Salpetersäure variiert<sup>2)</sup>). Um Letzteres zu constatiren, hat er besondere Versuche angestellt, welche die schon durch eine Arbeit von Lecoq de Boisbaudran und Smith<sup>3)</sup> seit längerer Zeit bekannte Thatsache bestätigen, dass die Gegenwart erheblicher Quantitäten von freier Salpetersäure die Art des Auftretens von Absorptionsstreifen in den Spectren seltener Erden etwas beeinflussen kann. Nun sagt Hr. Bailey: »Da es nicht unwahrscheinlich ist, dass in einigen von den untersuchten Flüssigkeiten Salpetersäure in ziem-

<sup>1)</sup> An unserem Apparate sind Verschiebungen des Fadenkreuzes noch von Bruchtheilen eines Trommeltheiles ablesbar.

<sup>2)</sup> Es kann hier nur die Gegenwart ungebundener Salpetersäure gemeint sein.

<sup>3)</sup> Compt rend. 88, 1167.

licher Menge vorhanden war, so haben wir hier eine mögliche Fehlerquelle, welche nothwendig eliminiert werden müsste.

Wir verwiesen nun in den meisten Fällen darauf, wie die zur Untersuchung der Absorptionsspectren verwandten Nitratlösungen der seltenen Erden erhalten worden waren; als letzte Operation wurde das Gemisch der Erdnitrate stets partiell abgetrieben, d. h. einige Zeit unter Entweichen nitröser Dämpfe stärker erhitzt und theilweise zerstetzt. Es blieb so ein Gemisch von unlöslichen basischen Verbindungen und neutralen Erdnitraten zurück. Behandelte man dieses mit Wasser, so gingen nur die neutralen Erdnitrate in Lösung; in einer derartigen Flüssigkeit konnte natürlicherweise keine freie Salpetersäure vorhanden sein. Die Bemerkung des Hrn. Bailey kann sich selbstverständlich auch nicht auf diese Fälle beziehen. Er ist zu derselben vielleicht nur dadurch veranlasst worden, dass in No. 4 — Cerit von Bastnäs, No. 5 Samarium und Praseodym und No. 6b Fergusonit von Ytterby — unserer deutschen Abhandlung anstatt Nitratlösung leider undeutlicher Weise der Ausdruck »salpetersaure Lösung« benutzt wurde.

Wir verweisen darauf, dass es in dem im letzten Sommer in den Verhandlungen der Stockholmer Akademie erschienenen schwedischen Aufsatze auch in diesen Fällen heisst, dass die Erden in »Nitratlösung« untersucht wurden; wir fügen hinzu, dass, wenn wir auch hier einfach von »Nitratlösung« sprachen, wir es als selbstverständlich ausgedrückt betrachteten, dass die Nitrate auch dieser Erdgemische nicht anders behandelt worden waren, als die aller anderen. Auch diese sind in Wasser, aber durchaus nicht in erheblichen Quantitäten Salpetersäure gelöst worden.

Nachdem hieraus ersichtlich ist, dass die zu unseren spectroskopischen Untersuchungen verwendeten Flüssigkeiten nur Wasser und keine Salpetersäure als Lösungsmittel für die Erdnitrate enthielten, entbehrt auch der dritte Einwand des Hrn. Bailey in der That jeglicher Begründung.

Demnach liegt auch kein Grund vor, die von uns vor kurzem ausgesprochenen Ansichten über die Componenten der seltenen Erden zu modifiziren.