

kühlung trocknes Salzsäuregas ein, wobei aus der vorher klaren Lösung sich ein helles Oel abscheidet, das nach 8—14-tägigem Stehen, wobei oft umgeschüttelt werden muss, allmählich krystallinisch erstarrt. Nach dem Abpressen auf Thon wird der Krystallkuchen, der das Chlorid darstellt, aus Benzol und wasserfreiem Petroläther mehrfach umkrystallisirt. Schmp. 93°.

$C_7H_6OCl_2$ . Ber. Cl 40.11. Gef. Cl 40.54.

Durch Kochen mit Wasser, wobei Abspaltung von Salzsäure beobachtet wird, und Ausäthern der wässrigen Lösung erhält man den Alkohol, welcher nach dem Verdunsten des Aethers als ein helles Oel verbleibt, das beim Reiben erstarrt und aus Benzol in kleinen weissen Nadeln vom Schmp. 123° zu erhalten ist. Der Alkohol ist in Wasser sehr löslich, ebenso in Alkohol, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther und Chloroform.

$C_7H_7O_2Cl$ . Ber. C 52.99, H 4.42.

Gef. » 51.89, » 4.06.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Rostock, im Februar 1901.

### 381. E. Baur und R. Marc: Ueber die Luminescenz-Spectren der seltenen Erden.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 29. Juni 1901; mitgetheilt in der Sitzung am 8. Juli von Hrn. A. Rosenheim.)

Vor einem Jahr haben Muthmann und Baur<sup>1)</sup> drei Kathodoluminescenz-Spectren seltener Erden beschrieben, die sie in Uebereinstimmung mit Crookes' älteren Anschauungen<sup>2)</sup> dem Lanthan, Yttrium, und Gadolinium zuschrieben. Es wurde damals angeführt, dass gewisse Verunreinigungen die fraglichen Spectren modificiren, insbesondere auch theilweise oder ganz auslöschen<sup>3)</sup>, und wurden darüber genauere Untersuchungen in Aussicht gestellt. Man konnte hoffen, auf diesem Wege die Differenzen aufzuklären, welche zwischen den bezüglichen Beobachtungen von Lecoq de Boisbaudran und Crookes bestehen. Dies ist uns nun auch gelungen. Unsere Arbeiten haben zu dem Resultat geführt, dass Yttrium, Gadolinium und Lanthan im reinen Zustande thatsächlich kein discontinuirliches Spectrum besitzen, sondern dass die beobachteten Spectren von kleinen Verunreinigungen an Erbium, Neodym und Praseodym herrühren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1748 [1900].

<sup>2)</sup> Philos. Trans. 176, 691, und Proc. chem. Soc. 40, 236 [1886].

<sup>3)</sup> l. c. S. 1761.

Lecoq behält also gegenüber Crookes Recht mit seiner Behauptung, dass die Ytter- und Gadolin-Erden für sich nicht leuchten, dagegen wird seine Annahme neuer Elemente, die das Spectrum hervorrufen sollen, hinfällig. Die Erkenntniss des wahren Sachverhaltes ist einerseits dadurch erschwert worden, dass die Gegenwart grösserer Mengen bunter Erden in der Yttria u. s. w. das Leuchten verhindert, andererseits dadurch, dass noch ein Zehnmillionstel von bunten Erden sich im Spectrum deutlich bemerkbar macht.

Den Beweis dafür, dass die bunten Erden zur Erzeugung der Spectren nothwendig sind, haben wir nun so erbracht, dass wir zu reinster Yttria, zu Kalk und anderen geeigneten Erden Zusätze von Erbium, Neodym und Praseodym machten und so die strittigen Spectra künstlich an Materialien hervorriefen, die sie für sich nicht zeigten. Es ist zuerst von Lecoq de Boisbaudran<sup>1)</sup>, später von C. G. Schmidt und Wiedemann<sup>2)</sup> und jüngst von Goldstein<sup>3)</sup> gezeigt worden, dass die Kathodoluminescenz (und Phosphorescenz) im Allgemeinen dann auftritt, wenn eine »feste Lösung« einer bunten Erde in einer weissen vorliegt.

Dabei gilt im Allgemeinen, dass das Optimum der Leuchtkraft bei einem Gehalt von ca. 1 pCt. an dem farbigen Oxyde auftritt. Weiter erweist sich die Farbe der leuchtenden Mischung als mit dem Lösungsmittel veränderlich. Ausserdem beeinflussen sich mehrere farbige Oxyde, die zusammen in demselben Lösungsmittel aufgelöst werden, in, wie wir gefunden haben, beträchtlicher und mannigfaltiger Art. Ein Specialfall ist die gänzliche Verhinderung des Leuchtens.

Soviel vorausgeschickt, gehen wir zu der Beschreibung unserer Versuche über.

Es war zunächst aufgefallen, dass eine Yttria, die das typische »Yttria«-Spectrum gab, als sie von Hrn. Postius im hiesigen Institut weiter zur Entfernung der letzten Spuren von Erbium fractionirt worden war, von Neuem das sogenannte Gadoliniumspectrum zeigte<sup>4)</sup>, während die Helligkeit des gesammten Spectrums abnahm. Sodann fand sich, dass Fractionen, die Neodym enthielten, stets das sogenannte Gadoliniumspectrum ungefähr rein zeigten. Erbium und Neodym schienen also in irgend einem Verhältniss zu den beiden Spectren zu stehen, und als wir Mischungen von 1 Theil Neodym- und Erbium-Sulfat mit je 100 Theilen Calciumsulfat herstellten, erhielten wir in der That die Spectren, die bisher dem Gadolinium und dem Yttrium zugeschrieben wurden.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 103, 1107.      <sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 18, 529.

<sup>3)</sup> Sitzungsber. der Academie der Wissensch. zu Berlin, Jahrg. 1900, 2, S. 824.

<sup>4)</sup> cfr. diese Berichte 33, 1752 [1900], Fig. 3 und 5.

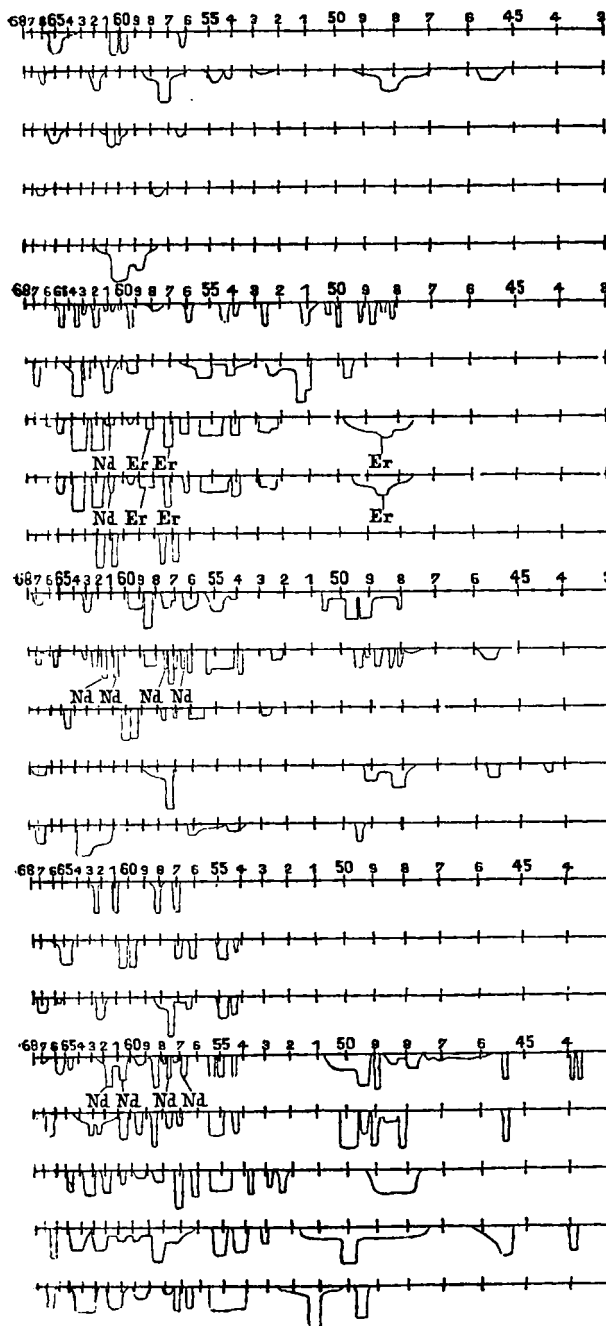


Fig. 1.

Neodym in Calcium-Sulfat.  
1:100. Lumin. roth.

Fig. 2.

Erbium in Calcium-Sulfat.  
1:100. Lumin. weiss.

Fig. 3.

Neodym in Calcium-Sulfat.  
1:10000000.

Fig. 4.

Erbium in Calcium-Sulfat.  
1:1000000.

Fig. 5.

Praseodym in Calcium-Sulfat.  
1:100. Lumin. carminroth.

Fig. 6.

Praseodym in Kalk.  
1:100. Lumin. carminroth.

Fig. 7.

Lanthanoxyd. Lumin. grün.

Fig. 8.

Praseodym in Yttria.  
1:1000. Lumin. roth.

Fig. 9.

Lanthan in Yttria.  
1:100. Lumin. röthlich.

Fig. 10.

Neodym in Kalk.  
1:200. Lumin. roth.

Fig. 11.

Erbium in Kalk.  
1:200. Lumin. weiss.

Fig. 12.

Yttriumoxyd. Lumin. gelblich.

Fig. 13.

Neodym in Baryumsulfat.  
1:100. Lumin. scharlachroth.

Fig. 14.

Erbium in Baryumsulfat.  
1:100. Lumin. weiss.

Fig. 15.

Praseodym in Baryumsulfat.  
1:100. Lumin. carminroth.

Fig. 16.

Neodym in Magnesiumoxyd.  
1:100. Lumin. roth.

Fig. 17. Neodym und Erbium in Calcium-Sulfat. Neodym über-  
wiegend. Lumin. roth.

Fig. 18. Neodym und Erbium in Calcium-Sulfat. Erbium über-  
wiegend. Lumin. weiss.

Fig. 19.

Erbium und Neodym in Kalk.  
Lumin. weiss.

Fig. 20.

Erbium und Praseodym in Kalk.  
Lumin. bläulich weiss.

Fig. 21.

Erbium, Neodym, Praseodym  
in Yttria. Lumin. gelb.

Fig. 22.

Erbium, Neodym, Praseodym  
in Kalk. Lumin. weiss, glänzend

Fig. 23.

Erbium, Neodym, Praseodym  
in Lanthanoxyd. Lumin. gelbgrün

Die Einzelheiten geben Fig. 1 und 2 wieder. Das Sulfat (Neodym in Kalk 1:100) Fig. 1 zeigte in der Vacuumröhre eine schön rothe Luminescenz und ein sehr intensives Spectrum, welches aus folgenden 4 Banden besteht: roth  $\lambda$  661–647, orangefarben  $\lambda$  610–600 und  $\lambda$  599–594, gelbgrün  $\lambda$  563–557. Also genau diejenigen 4 Banden, die bisher auf das Gadolinium bezogen worden waren.

Das Sulfat Fig. 2 (Erbium in Kalk 1:100) hatte eine blendend weisse Luminescenz und ein Spectrum, welches die gesammten, der Yttria zugeschriebenen Linien aufwies, nämlich:

$\lambda$ 672–661 roth,	$\lambda$ 566–564 gelbgrün,
$\lambda$ 623–615.5 »	$\lambda$ 552–546 } grün,
$\lambda$ 585–575 orange,	$\lambda$ 542–550 }
$\lambda$ 575–566 gelb,	$\lambda$ 486–470 (Maximum 480) blaugrün,
	$\lambda$ 457–450 blauviolett.

Die Linien zeigten von denen des gewöhnlichen Yttriumsulfates nur diejenigen geringen Abweichungen, welche auch durch Zusatz von Kalk zu Yttriapräparaten hervorgerufen werden<sup>1)</sup>. Schon frühere Versuche hatten uns gezeigt, dass der Kalk in grösseren Mengen die Umrisse der Banden verschwommen macht und die Streifen im Grün schwächt.

Es lag nun freilich noch die Möglichkeit vor, dass die von uns angewendeten bunten Erden noch geringe Mengen von Yttrium, beziehentlich Gadolinium, enthielten und die Spectren unserer Kalkmischungen diesen Letzteren zu verdanken wären. Um dies zu prüfen, haben wir systematisch die reinste Yttria, die für sich nur noch ein schwaches Spectrum gab, und die betreffenden bunten Erden mit der hundert-, tausend-, u. s. w. bis zehnmillionen-fachen Menge Kalk verdünnt. Dabei ergab sich, dass die Yttria bereits in der Verdünnung von 1:100 nur noch andeutungsweise die gelbe Linie  $\lambda$  573 zeigte, während bei 1:1000 bereits keine Andeutung eines Spectrums mehr zu sehen war. Dagegen gab Neodym noch in einer Verdünnung von 1:10<sup>7</sup>, Erbium in einer Verdünnung von 1:10<sup>6</sup> deutlich erkennbare Spectren. (Vergl. Fig. 3a und 4). Aus diesen Resultaten schliessen wir, dass das Leuchten der Yttria lediglich durch Spuren von Erbium und Neodym hervorgerufen wird, Spuren, die auf andere Weise eben nicht mehr zu erkennen sind. Es dürfte auch unmöglich sein, ein Yttriumpräparat herzustellen, welches vollkommen spectrumfrei wäre. Beiläufig bemerkt, gestatten die Versuche, den Reinheitsgrad der benutzten Yttria zu schätzen. Sie enthielt danach weniger als  $\frac{1}{1000}$  Erbium und  $\frac{1}{10000}$  Neodym.

Wir vermutheten nun der Analogie nach, dass auch Praseodym ein Luminescenz-Spectrum geben würde. Es wurde daher eine Lösung von Praseodymsulfat in der 100-fachen Menge

<sup>1)</sup> Muthmann und Baur, l. c. Fig. 8.

Calciumsulfat den Kathodenstrahlen ausgesetzt. Das Ergebniss zeigt Fig. 5. Die hellcarminrothe Luminescenz löste sich im Prisma in ein breites Band im Orange von  $\lambda$  620—581 mit zwei Maxima bei  $\lambda$  605 und  $\lambda$  588 auf. Dieses Band entsprach vollkommen dem von Muthmann und Baur für das Lanthansulfat bestimmten ( $\lambda$  612—581). Darnach durfte man schliessen, dass die Luminescenz des Lanthansulfates durch seinen geringen Gehalt an Praseodym, von dem es niemals völlig befreit werden kann, verursacht sei. Spectren des Lanthanoxydes, Fig. 7, und des Calciumoxydes + 1 pCt. Praseodymoxyd, Fig. 6, scheinen zwar auf den ersten Blick beträchtliche Differenzen aufzuweisen, allein bei genauerer Betrachtung erkennt man, dass ihr Unterschied nur in dem Habitus und in der relativen Intensität der Linien und Banden liegt, dass aber die Lage derselben gegen einander wesentlich übereinstimmt. Einzelne Abweichungen müssen dem Einfluss des Lösungsmittels zugeschrieben werden. Nimmt man für Lanthan und Praseodym das gleiche Lösungsmittel, z. B. Yttria, so erkennt man sofort die völlige Identität des Praseodymspectrums mit dem des Lanthans. Fig. 8 und 9 zeigen ein Praseodym in reiner Yttria im Verhältniss 1:1000 und ein Lanthan in reiner Yttria im Verhältniss 1:100. Die Spectren sind, wie man sieht, so gut wie identisch; ausserdem versetzten wir Lanthanoxyd mit  $\frac{1}{1000}$  Praseodymoxyd. Dabei verändert sich das Spectrum des Lanthans im Einzelnen nicht, wird aber bedeutend verstärkt.

Um nun für das Praseodym ebenso, wie dies für das Neodym und Erbium geschehen war, den Beweis zu führen, dass das Spectrum dem Praseodym und nicht dem Lanthan zukomme, wurden Verdünnungen mit Kalk hergestellt. Das Lanthanoxyd zeigte bereits bei einer Verdünnung von 1:1000 kein Linienspectrum mehr, sondern nur ein continuirliches Spectrum mit Helligkeitsmaximum im Roth. Das Praseodym dagegen zeigte noch in einer Verdünnung 1:1000000 seine charakteristischen Linien ganz deutlich. Demnach enthält das verwendete Lanthan höchstens  $\frac{1}{1000}$  Praseodym. —

Fig. 10 und 11 geben die Spectren der Oxyde des Neodyms und Erbiums in Kalk wieder, Fig. 12 dasjenige einer erbium- und neodym-haltigen Yttria. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei den Sulfaten, nur sind die durch das Lösungsmittel hervorgerufenen Abweichungen stärker ausgeprägt. Die Linien erscheinen theilweise ein wenig verschoben, und einige Banden des Erbiums im Kalk sind in der Yttria in eine ganze Reihe einzelner Linien zerlegt.

Wir haben ferner die Spectren der bunten Erden in anderen Lösungsmitteln untersucht, wie dies auch schon Crookes<sup>1)</sup> zu anderen Zwecken gethan hat. Das Aluminiumsulfat, welches nach Lecoq<sup>2)</sup> ein so vor-

<sup>1)</sup> Phil. Trans. 176, 712.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 103, 1107.

treffliches Lösungsmittel für Chrom ist, erwies sich als sehr schlechtes Lösungsmittel für die bunten Erden. Wir erhielten Spectren, die kaum sichtbar waren.

Auch Zinksulfat war ungeeignet. Bessere Ergebnisse gaben Baryum- und Strontium-Sulfat, obgleich sie auch weit hinter dem Kalk zurückstehen. Fig. 13—15 zeigen die Spectren der drei Sulfate des Neodyms, Erbiums und Praseodyms in Baryumsulfat. Auch Magnesiumoxyd gab leidlich gute Spectren, vergl. Fig. 16. In diesen Spectren treten gegen die entsprechenden im Kalk ziemlich bedeutende Unterschiede auf in Gemässheit des Wechsels des Lösungsmittels.

Die bunten Erden beeinflussen sich aber auch gegenseitig. Von besonderem Interesse ist die gegenseitige Beeinflussung von Neodym und Erbium in Calcium- und Yttrium-Sulfat, da diese es hauptsächlich war, die Crookes<sup>1)</sup> zu dem Schluss von der Zerlegbarkeit des Yttriums und Gadoliniums führte. Wenn nämlich Neodym- und Erbium-Sulfat in Calcium- oder Yttrium-Sulfat im Verhältniss 1 Neodym : 4 Erbium gelöst werden, so treten beide vollständigen Spectren mit gleicher Intensität neben einander hervor. Ueberwiegt hingegen die Menge des Neodyms, so verschwinden allmählich die beiden rothen, die orangefarbene und schliesslich die typische gelbe Linie des Erbiums, und wir erhalten ein Spectrum, wie es die Fig. 17 zeigt. Verstärkt man jedoch die Menge des Erbiums, so erhält man schliesslich Spectren, in welchen sämtliche 4 Linien des Neodyms fehlen (Fig. 18); und zwar verschwinden zuerst die orangefarbenen, dann die gelbgrüne und schliesslich die rothe Linie des Neodyms, obgleich die orangefarbenen Banden in den gewöhnlichen neodymhaltigen Mischungen die intensivsten sind, die gelbgrüne die schwächste ist. — Sehr mannigfaltig gestalten sich die Beeinflussungen bei gleichzeitiger Verwendung der Oxyde des Praseodyms, Erbiums und Neodyms. Dies illustriren die Figuren 19—23.

Es war aufgefallen, dass die von Eisen befreiten Erden im Allgemeinen besser leuchteten als die ungereinigten, und wirklich stellte sich heraus, dass bereits der Zusatz von  $\frac{1}{10}$  pCt. Eisen das Leuchten stark beeinträchtigt, während es durch grössere Mengen ganz verhindert wird.

Wir untersuchten auch ein Samariumpräparat, welches wir sowohl mit Yttria, als auch mit Kalk verdünnten. Es zeigte schwach die Banden des Neodyms und des Erbiums, aber keine neuen eigenthümlichen Banden. Dem Samarium scheint daher ein Luminescenz-spectrum im sichtbaren Theil des Spectrums nicht zuzukommen. Vielleicht besitzt es Linien im Ultraviolett.

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 55, 272.

Das Ergebniss unserer Untersuchungen lässt sich also dahin zusammenfassen: Den farblosen Oxyden und Salzen des Yttriums, Gadoliniums und Lanthans kommen keine Luminescenzspectren zu, wohl aber unter bestimmten Umständen den bunten Erden Neodym, Erbium und Praseodym. Wenn die Letzteren in Kalk und Yttria, bezw. in deren Sulfaten, gelöst vorliegen, so setzen sich ihre Spectren aus den folgenden Linien und Banden zusammen:

Sulfate		Oxyde	
in Yttria	in Kalk	in Yttria	in Kalk
<b>Erbium</b>			
λ 672—661	λ 672—661	λ 671	λ 674—658
λ 623—615	λ 623—615.5	λ 656	λ 631—626
λ 585—575	λ 585—575	λ 634	λ 600—587
λ 575—573	λ 575—566	λ 624	λ 588—582
λ 552—546	λ 566—564	λ 588—579	λ 577—568
λ 544—540	λ 552—546	λ 572—568	λ 565—556
λ 490—484	λ 542—540	λ 564	λ 554—539
λ 474	λ 486—470	λ 562	λ 492—479
λ 458—452	λ 457—450	λ 553—541	λ 456
		λ 535	
		λ 526—520	
		λ 494—479	
		mit zahlr. Maxima	
		λ 460—454	
<b>Neodym</b>			
λ 658—645	λ 661—647	λ 615	λ 619—614
λ 610—601	λ 610—600	λ 608	λ 609—606
λ 600—596	λ 599—594	λ 574	λ 577—573
λ 562—557	λ 563—557	λ 568	λ 570—566
<b>Praseodym</b>			
λ 612—581	λ 620—581	λ 651—644	λ 651—644
	Maxima bei	λ 639—627	λ 636—632
	λ 612—598	λ 623—613	λ 623—613
	und 588	λ 564—560	λ 598—591
		λ 555—544	λ 565—557
		λ 541—537	λ 544
		λ 529—521	λ 539
			λ 526
			λ 514—507
			λ 498, 491, 489,
			486, 481

Es erübrigt, noch zu bemerken, dass die Spectren bei einem Gehalt von  $\frac{1}{10}$ —1 pCt. am besten entwickelt sind, bei 5 pCt. schon stark nachlassen und bei 10 pCt. meist erlöschen. Die zu den Mischungen benutzten Calcium-, Baryum- und Magnesium-Präparate waren für sich vollkommen spectrumfrei.

Unserem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Muthmann, sagen wir für Rath und Anregung unseren besten Dank.