

210. Robert Marc: Ueber die Phosphoreszenzspectra (Kathodolumineszenzspectra) der seltenen Erden und die drei neuen Crookes'schen Elemente Ionium, Incognitum und Victorium¹⁾.

(Eingegangen am 2. April 1906.)

Bereits vor einigen Jahren hat Hr. Crookes die Vermuthung von der Existenz einer neuen seltenen Erde ausgesprochen, der er den Namen »Victorium« beigegeben hat²⁾. Zu diesem Victorium gesellt er jetzt zwei weitere neue Elemente, denen er gleichfalls Namen beilegt, »Ionium« und »Incognitum«³⁾.

Alle diese Elemente hat Crookes nur durch ihre Phosphoreszenzspectra charakterisirt, d. h. er nimmt das Vorhandensein eines neuen Elementes an, wenn die relativen Stärken der Linien oder Banden eines Spectrums durch Fractioniren des Materials sich verschieben, resp. einige Linien in gewissen Fractionen verschwinden, in anderen sehr stark hervortreten.

Angesichts der bereits jetzt herrschenden grossen Unsicherheit über die Existenz oder Nichtexistenz einer ganzen Reihe von Elementen der seltenen Erden-Gruppe — ich erinnere nur an das Decipium, Philippium und andere —, ist es von grosser Wichtigkeit die Zuverlässigkeit der von Crookes zur Charakterisirung seiner Elemente angewandten Methode einer näheren Prüfung zu unterziehen.

Crookes selbst stellt die Methode über alle anderen, wie folgender übertragene Passus seiner Abhandlung⁴⁾ zeigt:

»Die Luminescenzprobe, angewandt auf diese phosphorescirenden Substanzen, erweist sich täglich werthvoller und als eine der vorzüglichsten und zuverlässigsten Prüfungsmethoden, die jemals dem forschenden Chemiker zur Verfügung gestanden haben. Die Probe ist ausserordentlich empfindlich und kann angewandt werden auf Stoffe, welche auf chemischem Wege annähernd getrennt, aber noch nicht vollständig isolirt worden sind. Ihre Empfindlichkeit ist unübertroffen selbst auf dem Gebiete der Spectralanalyse.«

Und weiter:

»Ueber allen ihren Vorzügen steht ihre Zuverlässigkeit.«

Mich hat meine Erfahrung zu einer der Crookes'schen gerade entgegengesetzten Meinung geführt: Im Jahre 1901 habe ich in Ge-

¹⁾ Die vorliegende Abhandlung ist bereits am 17. Februar d. J. in englischer Sprache an die Zeitschrift »Nature« eingesandt worden und von dieser nach sechswöchentlichem Schweigen wegen »Platzmangel« abgewiesen worden.

²⁾ Proc. Royal Soc. 65, 237 [1899].

³⁾ Chem. News 92, 273.

⁴⁾ Chem. News 92, 273 Fussnote.

meinschaft mit E. Baur¹⁾ die Kathodoluminescenzspectra der seltenen Erden einer sehr eingehenden Prüfung unterzogen. Wir waren zu dem Resultat gelangt, dass die Spectra, sowie das Leuchten der Präparate unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen nicht, wie bis dahin angenommen wurde, den farblosen Oxyden des Yttriums, Ytterbiums, Gadoliniums, Lanthans u. a. oder deren Sulfaten zuzuschreiben ist, sondern durch geringe Verunreinigungen derselben durch farbige Erden, speciell Neodym, Praseodym, Erbium, hervorgerufen werden. Durch Zusatz ausserordentlich geringer Mengen der Oxyde oder Sulfate dieser Erden zu den entsprechenden Calcium- oder Baryum-Verbindungen oder anderen ähnlichen farblosen Substanzen konnten die verschiedenen Crookes'schen Spectra sowie die charakteristischen Leuchtfarben erzeugt werden.

Es wurde auch gezeigt, dass zur Erzeugung eines deutlichen Spectrums ausserordentlich geringe Mengen der erregenden Erde nöthig sind. Beim Neodymsulfat im Calciumsulfat genügte eine Verdünnung von 1:10⁷, beim Erbiiumsulfat von 1:10⁶. Andererseits wurde gezeigt, dass das beste Spectrum bei einem Gehalte von $\frac{1}{10}$ —1 pCt. erhalten wurde, dass es bei 5 pCt. schon recht schlecht entwickelt war und bei 10 pCt. meist verschwand.

Diese Ergebnisse stehen in guter Uebereinstimmung mit Beobachtungen, die kurze Zeit vorher von E. Goldstein²⁾, sowie Wiedemann und Schmidt³⁾ über die Luminescenz farbiger und farbloser Oxyde veröffentlicht waren, ferner mit den an Leuchtfarben gemachten Erfahrungen von Lecoq de Boisbaudran⁴⁾, Lenard und Klatt⁵⁾, Waentig⁶⁾ und anderen.

Hrn. Crookes scheint unsere Abhandlung ganz unbekannt geblieben zu sein, da er sie weder irgendwo erwähnt, noch ihre Resultate beachtet.

Auf die Einzelheiten der Spectren, die Crookes weiterhin dem Yttrium, Samarium etc. zuschreibt, soll hier nicht eingegangen werden.

Gegen die Ansicht von Crookes, dass die Kathodoluminescenzmethode geeignet sei, annähernd rein dargestellte Elemente zu identificiren, spricht direct der experimentelle Nachweis, dass bei einer Concentration des leuchtenden Körpers von 10 pCt. bereits so gut wie

¹⁾ E. Baur und R. Marc, diese Berichte 34, 2460 [1901], sowie Robert Marc, Inaugural-Dissertation, München 1902.

²⁾ Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. Berlin 1900, 824.

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 18, 529.

⁴⁾ Compt. rend. 103—109 [1886—1889].

⁵⁾ Ann. d. Phys. [4] 15, 225, 425, 613 [1904].

⁶⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 51, 435 [1905].

kein Spectrum mehr sichtbar ist. Ebenso ist es offenbar, dass die relative Stärke der einzelnen Linien in keiner Weise ein Maass für die Menge des durch dieselben charakterisirten Elementes ist.

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, ob das Verschwinden einzelner Linien, während andere unverändert bleiben, ein Beweis dafür ist, dass die Verunreinigung, die das Spectrum erzeugt, zerlegbar ist.

Auch diese Frage muss entschieden verneint werden.

Zunächst hatten wir seiner Zeit gezeigt, dass das Lösungsmittel einen grossen Einfluss auf die beobachteten Spectren hatte. Die Spectren des Neodym- und Erbium-Sulfates zeigten im Baryumsulfat als Lösungsmittel eine Reihe von Linien, die im Calcium- und Yttrium-Sulfat fehlten, andere Linien traten zurück und zeigten wesentlich verschiedene Intensität.

Nun ändert sich selbstverständlich mit dem Maass des Fractionirens auch das Lösungsmittel, und es ist leicht möglich, dass dadurch eine starke Verschiebung in der relativen Intensität der Linien eintritt.

Noch mehr aber als die Aenderung des Lösungsmittels, ist die Anreicherung der einen bunten Erde gegenüber der anderen von grossem Einfluss auf das Aussehen der Spectren.

Wie wir in unserer Arbeit zeigen konnten, beeinflussen sich die Zusätze gegenseitig sehr stark in ihrer relativen Leuchtkraft und der Intensität einzelner Spectrallinien. So wurde, um nur ein Beispiel zu nennen, durch Zusatz von einem Procent Neodymsulfat zu Yttriumsulfat fast das gesammte, in demselben sichtbare Erbiomspectrum zum Verschwinden gebracht. Vollständig aber verschwanden die Banden λ 436—433 und λ 442¹⁾, ebenso wie die Banden λ 486—470 und 457—450. Es lässt sich von den Ersteren zweifellos nicht mit Bestimmtheit sagen, ob sie dem Erbium zugehören oder nicht, eben so wenig aber kann man nach dem vorstehend Gesagten aus ihrem Ausbleiben oder Erscheinen darauf schliessen, dass sie einem gesonderten, am allerwenigsten aber, dass sie einem noch unbekannten Element angehören.

Es ist also klar, dass die Phosphoreszenzspectra ein zur Charakterisirung eines Elementes wenig geeignetes Mittel darstellen, und es darf daher von neuen Elementen erst dann gesprochen werden, wenn dieselben durch chemische Reactionen, durch Constanz des

¹⁾ Dieses sind gerade die beiden von Crookes dem Ionium zugeschriebenen Banden; sie sind in der Abhandlung von Baur und Marc, loc. cit., nicht mit in die Spectraltafel eingezeichnet, wohl aber in meiner erwähnten Dissertation. Die Banden, die Crookes für Victorium und Incognitum angiebt, sind von uns nicht beobachtet worden, da sie im unsichtbaren Theile des Spectrums liegen.

Aequivalentgewichtes oder durch ein charakteristisches Funkenspectrum wohl definit sind.

Eine Namengebung sollte jedenfalls immer so lange unterbleiben, bis die neuen Stoffe wenigstens einigermaassen gut isolirt sind.

Eine ähnliche Ansicht, wie die hier entwickelte, hat bereits Urbain¹⁾ in Bezug auf das Victorium ausgesprochen. Nachdem er gleichfalls zu dem experimentellen Ergebniss gelangt ist, dass die Vacuumspectra durch Verunreinigungen erzeugt werden, hält er das »Victorium« von Crookes für einen gadoliniumhaltigen Complex.

Leipzig, den 23. März 1906.

Physikalisch-chemisches Insitut der Universität.

211. M. Busch und Herm. Brandt: Ueber das Verhalten gewisser Azoverbindungen gegen Salzsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. April 1906.)

Die Triarylaminoguanidine oxydiren sich ausserordentlich leicht bereits durch den Luftsauerstoff zu Azoverbindungen der Form



W. Marckwald und P. Wolff²⁾, die den einfachsten Repräsentanten dieser Azokörper, das Benzolazo-phenylamino-phenylimino-methan, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N:N.C}(\text{N.C}_6\text{H}_5).\text{NH.C}_6\text{H}_5$, zuerst in reiner Form isolirt haben, erwähnen in der citirten Abhandlung bereits kurz, dass die rothe Substanz sich in Säuren farblos löst. Als wir jüngst einiger Aminoguanidine als Ausgangsmaterial bei dem Studium der Endimino-triazole³⁾ bedurften, fiel uns das eigenthümliche Verhalten der rothen Oxydationsproducte gegenüber Salzsäure derart auf, dass wir gleich die nähere Verfolgung des Vorgangs in Angriff nahmen. Wir wählten dazu die Azoverbindung des jetzt leicht zugänglichen Triphenylaminoguanidins⁴⁾. Zunächst gelang es, durch Arbeiten in Alkohol das Product der Einwirkung der Salzsäure in Form seines Chlorhydrats zu fassen, und wir waren zunächst erstaunt, aus demselben eine farblose Base zu erhalten, die in ihrem Verhalten vollkommen dem Ausgangsmaterial, dem Triphenylaminoguanidin, gleich. Die

¹⁾ Compt. rend. **141**, 954 [1905].

²⁾ Diese Berichte **25**, 3118 [1892].

³⁾ Vergl. diese Berichte **38**, 4049 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte **38**, 857 [1905].