

spricht der von H. von Pechmann beobachtete quantitative Uebergang in Diphenylphtalid. Es würde also dem Acetylderivat der Phtalaldehydsäure und dem Diacetylderivat der Diphtalylsäure<sup>1)</sup> entsprechen.

Genf. Universitäts-Laboratorium.

### 322. W. Muthmann und E. Baur: Untersuchung des käuflichen Thoriumnitrates und der Auer'schen Glühkörper.

(Eingegangen am 5. Juli).

Es ist bekannt, dass die aus dem Monazitsand gewonnenen Thoriumpräparate durchaus nicht gleichwertig sind, sondern sehr verschieden bezahlt werden, und zwar richtet sich der Preis naturgemäss nach der Leuchtkraft der daraus hergestellten Glühstrümpfe. Die Lichtemission derselben schwankt in sehr weiten Grenzen; es kommen Strümpfe in den Handel, die bei 28 mm Gasdruck eine Anfangslichtstärke von nur 60—70 Hefner-Kerzen geben, während sie bei den besten Präparaten auf 130 Hefner-Kerzen steigen kann; diese colossalen Differenzen haben zur Folge gehabt, dass die Fabriken die aus ihrem Thoriumnitrat hergestellten Strümpfe von der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg oder der chemisch-technischen Versuchsanstalt in Karlsruhe auf Emissionsvermögen prüfen lassen und beim Verkauf entsprechende Garantie leisten.

Ueber den Grund dieser Differenzen im Lichtemissionsvermögen herrschte bis jetzt völlige Unklarheit. Man weiss zwar seit langer Zeit, dass Verunreinigungen der Thor-Cer-Mischung, wie Phosphorsäure, Alkalien, Eisen-, Chrom-, Aluminium-Oxyd, und vieles Andere die Leuchtkraft im ungünstigen Sinne beeinflussen, und ist daher bemüht gewesen, die Methoden zur Reinigung der Thorium- und Cerium-Salze immer mehr zu vervollkommen; allein es kamen häufig genug Fälle vor, dass verschiedene Portionen des gleichen Sandes bei genau denselben Arbeitsmethoden völlig verschiedenwerthige Präparate lieferten, zum grössten Aerger der Fabricanten, welche dadurch grosse Verluste erlitten. Man stand der Erscheinung rathlos gegenüber, denn die Thornitrate schienen identisch zu sein, verhielten sich qualitativ und quantitativ ganz gleich, und der auffindbare Unterschied bestand, wie gesagt, nur in dem verschiedenen Emissionsvermögen der Glühkörper.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 311, 268.

Wir haben nun verschiedene Thoriumnitate des Handels mit Hilfe der Kathodoluminescenzmethode untersucht und dabei feststellen können, dass dieselben regelmässig noch Verunreinigungen seltener Erden enthalten. Ueber die Untersuchungsmethode wurde schon ausführlich berichtet <sup>1)</sup>; am besten verwandelt man die Nitate in die wasserfreien Sulfate und setzt diese der Einwirkung der Kathodenstrahlen aus; bei allen uns zur Verfügung stehenden Präparaten konnten wir das Auftreten von Gadolinium- und Yttrium-Linien constatiren, und es wurde festgestellt, dass das Gadolinium bei weitem überwog. Diese Beobachtung legte nun den Gedanken nahe, dass jene Verunreinigungen es sind, welche die Leuchtkraft beeinträchtigen, und wir waren vor die Aufgabe gestellt, die Menge der Verunreinigungen möglichst zu bestimmen und das Leuchtvermögen von Strümpfen zu untersuchen, die aus vollkommen reinen Materialien hergestellt waren.

Zur Herstellung reiner Thoriumpräparate benutzten wir die Fractionierungsmethode mit Kaliumchromat, welche bei der Trennung der seltenen Erden so vorzügliche Dienste leistet. Es war im Privatlaboratorium des Einen von uns schon früher die Beobachtung gemacht worden, dass sich mit Hilfe dieser Methode aus Erdgemischen selbst eine kleine Menge Thorium fast quantitativ herausbringen lässt; behandelt man nämlich derartige, etwa noch 1 pCt. Thoroxyd enthaltende Gemische bis zur völligen Lösung mit Chromsäure und tröpfelt dann in der Siedehitze Kaliumchromatlösung ein, so fällt zunächst ein prachtvoll glänzender, goldgelber Niederschlag aus, welcher aus dem normalen Thoriumchromat,  $\text{Th}(\text{CrO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , besteht; erst nach völliger Abscheidung des Thoriums beginnt die Fällung anderer Chromate.

Auf Grund dieser Erfahrung verfahren wir nun folgendermaassen:

840 g Thorinitrat des Handels wurden in 5 L Wasser gelöst und unter Einleiten von unter 3 Atm. Druck stehendem Dampf 1 L einer 6-procent. Kaliumchromatlösung zugetröpfelt. Diese Operation wurde sechsmal wiederholt; die Fractionen bestanden aus dem vollkommen einheitlichen Krystallpulver des Thoriumchromats, welche zusammen 320 g rein weisses Oxyd ergaben. Dann entstand bei weiterem Fällen eine geringe Menge eines schmutzig olivengrünen Chromates, und aus der restirenden Lösung, aus welcher Kaliumchromat nichts mehr fällte, wurden mit Kalilauge die Hydroxyde des Gadoliniums und Yttriums niedergeschlagen. Letztere ergaben etwa 0.5g Oxyd, dessen Luminescenzspectrum wir in der oben citirten Abhandlung abgebildet haben und das der Hauptsache nach aus  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  bestand. Fast ebensoviel Oxyd lieferte uns das erwähnte olivenfarbene Endchromat der Fraction,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1748 und 1760.

welches nach einer spectralanalytischen Untersuchung der Hauptsache nach aus Neodym- und Praseodym-Oxyd bestand. Daraus folgt also, dass die Verunreinigungen unseres Thornitrates insgesamt mindestens 0.3 pCt. betragen, also ein Drittel der Menge jenes Zusatzes, des Cers nämlich, dem der Auer-Körper seine Leuchtkraft verdankt.

Mit dem so gereinigten Thorium wurden, nachdem es in Nitrat übergeführt und die entsprechende Menge Cerammoniumnitrat zugesetzt war, Strümpfe getränkt und zwar so, dass ihr Aschengehalt  $1 \text{ g ThO}_2 + 0.01 \text{ g CeO}_2$  betrug. Mit Hilfe des Bunsen'schen Photometers wurde nun das Licht, das unsere Strümpfe aussandten, mit demjenigen eines mit der Aufschrift »Metathor« versehenen, von der chemischen Fabrik Drossbach in Freiberg hergestellten Glühstrumpfes verglichen und gefunden, dass 1. unsere selbstgemachten Strümpfe in der Farbe deutlich gelber waren, als der im Vergleich mit ihnen grünlich leuchtende Normalstrumpf und 2. dass dieselben 1.3—1.4-mal stärker leuchteten. Einige Strümpfe, die wir aus den Materialien des Handels bereiteten und die sonst wie die vorigen zusammengesetzt waren, leuchteten mit geringen Abweichungen 1.3-mal schwächer als der Vergleichsstrumpf, was vielleicht auf Rechnung der etwas unregelmässigen Gestalt unserer Strümpfe gegenüber denjenigen der Technik zu setzen ist. Das Tränken geschah so, dass man eine abgemessene Menge 30-procentiger Nitratlösung von dem Strumpf aussaugen liess und denselben dann auf einem hölzernen Dorn trocknete; einen Einfluss der Temperatur der Tränkungslösung auf die Leuchtfarbe des Strumpfes, von dem Drossbach<sup>1)</sup> spricht, haben wir nicht beobachtet. Möglicherweise wich auch die procentuale Zusammensetzung unserer Strümpfe von der der Vergleichsstrümpfe ab, das Optimum der Leuchtkraft liegt nach Drossbach (l. c.) bei 0.9 pCt.  $\text{CeO}_2$ .

☞ Aus den oben angegebenen Zahlen geht nun hervor, dass das Güteverhältniss der aus dem Ausgangsmaterial und dem völlig reinen Thorpräparat hergestellten Strümpfe 100:180 beträgt, woraus zu schliessen ist, dass eine Verunreinigung durch seltene Erden im Allgemeinen äusserst nachtheilig auf das Emissionsvermögen der Strümpfe einwirkt und zugleich eine Erklärung für das Auftreten schlechter Thoriumnitate bei der Fabrication gegeben ist. Man wird solche Producte mit Hilfe der Kathodoluminescenz oder noch besser durch Fractioniren mit Kaliumchromat untersuchen und die Didym- und Ytter-Erden auf irgend eine Weise entfernen müssen. Die Technik scheint inzwischen (obige Untersuchung wurde vor etwa einem halben Jahre begonnen) eine Methode gefunden zu haben, mit Hilfe deren durch rein basisches Fractioniren dieser Zweck erreicht wird; wenigstens wurden uns von Hrn. Dr. Drossbach Strümpfe mit der Auf-

<sup>1)</sup> Journal f. Gasbeleuchtung etc. 1898, 352.

schrift »Metathor gelblich« übersandt, die sich gegen unseren Vergleichstrumpf als 1.35 Mal stärker erwiesen, also in der Leuchtstärke unsere aus reinstem Thormaterial hergestellten Strümpfe erreichten. Trotzdem dürften unsere Resultate von Interesse sein, da dieselben über die chemische Natur der schädlichen Verunreinigungen Klarheit schaffen.

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, ob die gewöhnlichen Verunreinigungen des Cers (Neodym- und Lanthan-Salze etc.) die Leuchtkraft der Strümpfe modificiren. Unsere Versuche sprechen direct dagegen; es war ganz gleichgültig, ob wir uns des noch Didym haltenden Ceroammoniumnitrats des Handels bei Herstellung der Strümpfe bedienten oder ein ganz reines Präparat verwendeten, dessen 20-procent. Lösung in 30 cm dicker Schicht keine Absorptionsstreifen erkennen liess. Allzu unrein darf das Cersalz freilich nicht sein; dass aber ein Präparat, welches etwa noch 0.5 pCt. bunter Erden enthält, sich von einem ganz reinen wesentlich in Bezug auf Brauchbarkeit unterscheidet, kommt uns sehr unwahrscheinlich vor, da dieses halbe Procent nur  $\frac{5}{10 \times 1000}$  der Masse des Glühkörpers ausmacht. Die Verunreinigungen des Thoriums spielen eine viel grössere Rolle.

Nach der neuesten und zweifellos richtigen Theorie des Auersehen Glühkörpers, wonach dessen Oeconomie darin besteht, dass er von allen für die Zwecke der Lichterzeugung in Frage kommenden Substanzen die geringste Strahlung im Infraroth besitzt<sup>1)</sup>, wird es verständlich, dass im Allgemeinen jeder Fremdkörper dessen Leuchtkraft beeinträchtigen muss. Denn es wird derselbe, seiner Natur entsprechend, die Strahlung im Infraroth vermehren und dadurch verhindern, dass der Glühkörper die hohe Temperatur annimmt, die zu seinem normalen Leuchten nöthig ist. Der Umstand, dass der Auersehen Glühkörper eine wesentlich andere Farbe besitzt (Farbe im Sinne von Strahlungscurve), als sich nach der Mischungsregel aus den Strahlungscurven für reines Thoroxyd und Ceroxyd berechnet, legt den Gedanken nahe, dass er eine feste Lösung von Ceroxyd in Thoroxyd darstellt, welche bei einem Gehalt von 0.9 pCt. Ceroxyd gesättigt wäre. Ein weiterer Zusatz von Letzterem wirkt dann wie ein Fremdkörper im oben beschriebenen Sinne.

München, anorganisch-chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.

<sup>1)</sup> Le Chatelier und Boudouard, Compt. rend. 126, 1861 und Nernst und Bose, Physik. Zeitschr. 1, Heft 8.