

leicht später (oder früher), gesehen worden, wenn die trüben Schmelzen und die Myclinformen nicht entdeckt worden wären.

Daß pseudoisotrope, krystallinische Flüssigkeiten als optisch einachsige Krystalle aufzufassen seien, wie Vorländer angibt, kann ich im allgemeinen nicht zugeben. Sie wären es, wenn ihre Moleküle parallel wären, ein Zustand, der nur unter gewissen Umständen hervorgerufen werden kann<sup>1)</sup>. Ein optisch einachsiger Krystall hat, je nachdem er quadratisch oder hexagonal ist, zwei oder drei Symmetrieebenen, welche durch die Achse gehen; eine pseudoisotrope Masse kann dagegen unendlich viele haben, wenn die Moleküle nicht parallel sind. Es kann deshalb sehr wohl auch eine optisch zweiachsige Masse pseudoisotrop werden, d. h. optisch einachsig erscheinen.

### 591. K. A. Hofmann und Günther Bugge: Das Spektrum von Neo-Erbiumoxyd und der Kirchhoffsche Satz.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1908.)

Wie früher<sup>2)</sup> mitgeteilt wurde, konnten wir aus dem Erbiummaterial von Nilson das Neo-Erbiumoxyd in bisher nicht erreichter Reinheit gewinnen. Alle Versuche, diese Erde in dem von Krüss und Nilson angenommenen Sinne weiter zu zerlegen, scheiterten und ließen die einheitliche Natur dieses Oxyds erkennen. Das Atomgewicht ergab sich für R<sup>III</sup> zu 167.43, während Cleve R<sup>III</sup> = 166.25 gefunden hatte.

Das Absorptionsspektrum des Nitrats ist wesentlich einfacher, als man früher angenommen hatte; es fehlen die von Forsling an dem Neo-Erbium von Cleve beobachteten Streifen  $\lambda = 648, 549$ , sowie die von Kayser für Erbium aufgeführten  $\lambda = 474$  und  $468$ .

Weit charakteristischer als die Spektren der gelösten Salze, deren Streifen in 10-prozentiger Lösung meist eine Breite von  $0.5-2 \mu$  besitzen, ist das Reflexionsspektrum des geglühten Oxyds, dessen Linien die Schärfe der Gasspektren erreichen, und die trotz ihrer

<sup>1)</sup> O. Lehmann, Flüssige Krystalle, Eßlingen 1904, S. 58.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 308 [1908].

großen Anzahl sehr regelmäßige Gruppierung um bestimmte Maxima zeigen. In Gemischen verschwinden diese Linien nur teilweise, der Rest behält dieselbe Lage wie im reinen Oxyd bei und kann zur Erkennung von Erbiumoxyd in Gegenwart anderer Erden dienen.

Die Tatsache, daß ein Oxyd viel schärfer definierte Absorptionen ausübt als die betreffenden Salze in Lösung, ist sehr auffallend, weil sie der sonst gültigen Regel widerspricht, daß mit zunehmender Konzentration und Dichte die Linien der Emissions- und Absorptionsspektren breiter und unschärfer werden. Auch die Streifen der Erbiumsalzlösungen werden zu breiten, unscharfen Bändern, wenn die Lösungen gesättigt sind, und dennoch führt die höchste erreichbare Konzentration des absorbierenden verbundenen Erbiumatoms, wie sie im Oxyd von der Dichte 8.616 vorliegt, zur Aufteilung der Absorption in sehr zahlreiche scharfe Linien.

Dieser zum tieferen Verständnis des festen Zustandes führende Einblick dürfte auch anderwärts gelingen, denn Anton Waegner<sup>1)</sup> hat an einem Neodymoxyd bestimmter Bereitungsweise ein schönes Reflexionsspektrum erhalten, in dem besonders drei äußerst scharfe Linien auffallen. Auch hat Jean Becquerel<sup>2)</sup> gefunden, daß die Banden der krystallisierten Verbindungen und Mineralien der seltenen Erden feiner werden, wenn man die Temperatur erniedrigt, indem die Breite dieser Banden z. B. von Tysonit mit der Quadratwurzel der absoluten Temperatur abnimmt. So konnte er bei den Siedepunkten von Luft und Wasserstoff Linien beobachten, die scharf genug waren, um die Zerlegung im Magnetfeld festzustellen.

Weil nun das Erbiumoxyd bei 300° absolut und noch darüber hinaus äußerst scharfe Lichtabsorption ausübt, muß der Kirchhoffsche Satz gelten, wonach die Absorption des Lichts durch einen Körper und die Emission des Lichts von diesem Körper in engster Beziehung stehen.

Dies trifft auch, wie wir zeigen werden, mit aller Genauigkeit zu und zwar bei dem reinsten Oxyd, so daß die wiederholt<sup>3)</sup> geäußerte Ansicht, für die selektive Strahlung sei in jedem Fall die Anwesenheit von Gemischen gefärbter Erden mit den farblosen Oxyden erforderlich, aufgegeben werden muß.

Schon Bahr und Bunsen<sup>4)</sup> fanden, daß Erbiumoxyd beim Glühen diskontinuierlich leuchtet, und glaubten, die Identität der Oxyd-

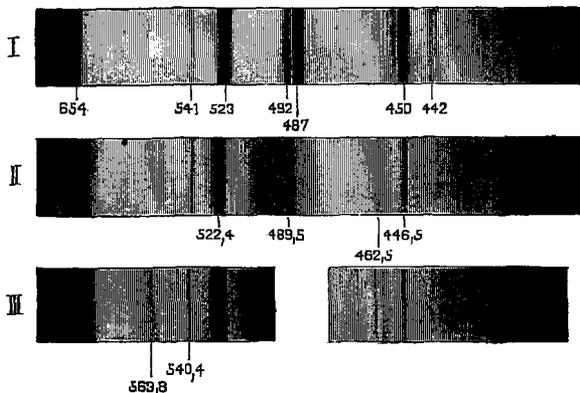
<sup>1)</sup> Ztschr. für anorgan. Chem. 42, 123.      <sup>2)</sup> Compt. rend. 146, 625.

<sup>3)</sup> Handbuch der anorganischen Chemie von Abegg 3, I, 282.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 137, 1.

Emissionsbanden und der Nitrat-Absorptionsstreifen annehmen zu dürfen, mußten aber zugeben, daß Emissionsbanden existieren, die in der Absorption des Nitrats fehlen.

Es ist jedoch Übereinstimmung mit dem Kirchhoffschen Satz nur dann zu erwarten, wenn Emission und Absorption an derselben Substanz, nämlich am Oxyd gemessen werden. Wie verschieden reines Erbium das Licht absorbiert, je nach seinem Verbindungszustand, zeigen die folgenden Photogramme.



I stellt die Absorption der 10-prozentigen Nitratlösung bei zwei Minuten langer Exposition und Anwendung einer 1.5 ccm dicken Schicht dar.

II entspricht dem Reflexionslicht des auf einer Glasplatte mit etwas Damarlack befestigten und mit Auerlicht bestrahlten Oxyds.

III desgleichen, nur mit Abänderungen in der Expositions- und Entwicklungsdauer, weil die einzelnen Spektralteile verschieden stark auf die Platte wirken.

Viel schärfer und vollständiger als durch die Photographie wird die Aufnahme durch das beobachtende Auge, zumal, wenn der positive Krater einer Bogenlampe<sup>1)</sup> als Lichtquelle dient. Man erkennt dann, daß die Linien regelmäßig zu Banden gruppiert sind, deren Kanten durch starke Doppellinien gebildet werden.

Diese Doppellinien entsprechen der Lage nach den Stellen maximaler Lichtemission des als Auerstrumpf glühenden reinsten Oxyds, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

<sup>1)</sup> Sonnenlicht darf nicht verwendet werden, weil die Fraunhoferschen Linien störend wirken.

Emissionsmaxima des Oxyds	Absorptionsmaxima	
	des Oxyds	der Nitratlösung
$\lambda = 661.3$ mittel	$\lambda = 661.7$	$\lambda = 667$ schwach
653.0 stark	652.4	654 stark
563.4 mittel	563.8	541 sehr schwach
540.2 sehr stark	540.4	523 sehr stark
522.6 stark	522.4	519 Schatten
493.0 mittel	491.5	492 mäßig
489.1 »	489.5	487 stark
463.0 »	462.5	450 mittel
447.0 schwach	446.5	442 schwach

Die Dispersion des verwendeten Steinheil-Doppelpriemenapparates bewirkte einen Abstand der beiden D-Linien um 0.04 Skalenteile. Zur Heizung des Oxydstumpfs diente eine Wasserstoffflamme, weil Leuchtgas durch seine Kohlenoxydbanden stört. Über  $\lambda = 442$  hinaus wurde die Beobachtung nicht fortgesetzt.

Die Emissionsbanden 563.4, 540.2 und 522.6 lassen das glühende Oxyd grün erscheinen.

Die Übereinstimmung der Emissions- und Absorptionsmaxima des Oxydes ist so vollkommen, als bei der ziemlich beträchtlichen Breite der Emissionsbanden, deren Mitte gemessen wurde, erwartet werden kann. Als Absorptionsmaxima des Oxydes sind die Mitten der einzelnen Doppellinien angegeben, deren Komponenten stets so nahe bei einander liegen (ca.  $0.3 \lambda$  Abstand), daß diese Messungen als scharf gelten dürfen.

Unsere Beobachtungen stehen aber im Einklang mit dem Kirchhoffschen Satz von der Umkehrbarkeit der Spektren und zwar bei einem festen Körper. (Verdampfung des Oxydes findet bei  $1200^\circ$  noch nicht statt, wie unsere Atomgewichtsbestimmungen ergaben.)

Dagegen sind die Maxima der Absorptionen des gelösten Nitrates gegen die beiden anderen Maxima zum Teil so weit verschoben, daß Bunsen annahm, den Emissionsbanden  $\lambda = 563.8$  und  $462.5$  entsprächen keine Nitratabsorptionen. Und doch muß ein Zusammenhang zwischen diesen und den Emissions- bez. Absorptionsstellen des Oxyds vorhanden sein. Denn die Salzspektren von reinem Erbium stimmen so nahe überein, daß die Bindungsweise des Oxydes keine fundamentale Bedeutung für die Lichtabsorption hat. So stimmen z. B. Nitrat und Sulfat in 10-prozentiger Lösung nahezu vollkommen überein, auch festes und gelöstes Sulfat sind einander ähnlich, und selbst das Oxalat zeigt ein verwandtes Bild. Der entscheidende Einfluß der Base, also des Erbiumoxydes, läßt demnach zwischen Oxyd- und Nitratspektrum einen nahen Zusammenhang erwarten.

Auch stimmen, wie unsere Tabelle zeigt, das Maximum im Rot nämlich  $\lambda = 654$  sowie im Blau  $\lambda = 492$  und  $487$  ziemlich überein, und die Nitratabsorptionsen  $\lambda = 541$  und  $523$  scheinen den Emissionen  $540.4$  und  $522.4$  zu entsprechen. Daß endlich die Zahl der Nitrata-maxima die gleiche ist wie die der Emissionen (nämlich 9), fordert einen Zusammenhang zwischen Nitrat- und Oxydspektrum.

Dem ist auch in der Tabelle entsprochen insofern, als die einander entsprechenden Maxima auf gleiche Höhe gesetzt sind.

Danach sind die Maxima des festen Oxyds  $\lambda = 563.8, 540.4, 462.5, 446.5$ , gegen die Maxima des gelösten Nitrates  $\lambda = 541, 523, 450, 442$  stark nach dem roten Ende zu verschoben, was der sehr bedeutenden Dichtenänderung dieser Materie entspricht.

Die andere theoretische Folgerung aus der Dichtenänderung, daß nämlich mit dem Übergang von Nitrat in Oxyd die Absorptionen verbreitert und upschärfer werden, ist aber durch das Beispiel der Erbiumoxydes widerlegt.

Neben den starken und scharfen Doppellinien, den Hauptlinien, die das Reflexlicht des Oxydes zeigt, findet sich eine große Zahl schwächerer, aber gleichfalls scharfer Linien, die um die Hauptlinien regelmäßig gruppiert sind, indem ihre Abstände fast gleich bleiben, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

		Gruppen im Rot.						
	683.9	680.0	676.3	672.4	668.6	665.0	<b>661.7</b>	Hauptlinie
Differenz	39	37	39	38	36	33		
				658.4	656.0	654.2	<b>652.4</b>	Hauptlinie
Differenz				24	18	18		
					652.2	650.1	<b>648.1</b>	Hauptlinie
Differenz					21	20		
		Gruppe im Gelb.						
	<b>563.8</b>			561.6	559.5			
Differenz		22	21					
		Gruppen im Grün.						
	<b>540.4</b>			538.9	537.4	535.7	532.8	
Differenz				15	15	17	29 <sup>1)</sup>	
		529.8	528.2	526.8	525.4	523.9	<b>522.4</b>	Hauptlinie
Differenz		16	14	14	15	15		

Hier ist zu bemerken, daß die dritte Hauptlinie im Rot  $\lambda = 648.1$  ziemlich schwach ist, und daß keine ihr zugehörige Emissionsbande gefunden wurde. Zu den Hauptlinien im Blau und Violett existieren zahlreiche Nebenlinien, die hier nicht aufgeführt sind, weil die Messungen in diesem Gebiet zu wenig scharf und unvollständig bleiben.

<sup>1)</sup> Vermutlich existiert 534.3.

Überhaupt leiden Beobachtungen von Reflexionsspektren<sup>1)</sup> an dem prinzipiellen Mangel, daß die Menge des reflektierten Lichtes abhängt von den Brechungsexponenten des reflektierenden Körpers. Dieser ist aber größer auf der roten Seite des Absorptionsstreifens, kleiner auf der blauen Seite, da durch den Streifen anomale Dispersion hervorgerufen wird. So muß das reflektierte Licht relativ reicher an längeren Wellen sein.

Trotzdem also unsere Aufnahme unvollständig ist und unsere Messungen Fehler bis zu 0.4 enthalten mögen, zeigt unsere Tabelle, daß das Reflexionsspektrum des Erbiumoxydes einen auffallend regelmäßigen Bau besitzt. Insbesondere erinnern die regelmäßigen Abstände an das zweite Gesetz von Deslandres<sup>2)</sup>, wonach die Kanten der Stickstoff- und Cyanbanden fast konstante Schwingungsdifferenzen haben, so daß sie sich folgen wie die Obertöne eines longitudinal schwingenden Stabes. Danach entsprechen die Hauptlinien im Oxydspektrum den Grundschwingungen der Erbium-Elektronen, die auch in den Absorptionen des gelösten Nitrates, allerdings mit veränderter Schwingungszahl, sich äußern. Durch Störungen der Grundschwingungen entstehen dann die Nebenlinien.

Bei der Bedeutung solcher Beziehungen zumal an einem festen Körper für die Elektronenlehre ist es notwendig, diesen Teil gelegentlich noch spezieller zu behandeln als an dieser Stelle zulässig erscheint.

Außer den vorhin angegebenen Maxima sind im Grün noch gemessen worden:

	I.	II.	III.
Emission . . . .	554.4	549.2	520.2
Absorption . . . .	554.3	549.0	519.9,

denen sich die Nebenlinien 556.3, 551.7, 549.8, 547.5, 546.7 und 520.6 anschließen.

Wahrscheinlich gehört III. dem reinen Erbium an, während I. und II. in holmium- und europiumhaltigen Material verstärkt, in reinstem Erbiumoxyd sehr schwach erscheinen und demnach wohl von Holmium und Europium herrühren.

Wenn die Beimengung an Holmium so stark wird, daß in der Nitratlösung die Absorption 640 auftritt, dann zeigt das Oxyd die Absorptionslinien 660.0, 644.9, 641.9, 639.0.

Wird durch starken Gehalt an leichteren, stärker basischen Yttererden das Atomgewicht bis auf ca. 130 erniedrigt, so bleiben doch

<sup>1)</sup> Kaysers Handbuch der Spektroskopie III, 447.

<sup>2)</sup> loc. cit. II, 475.

526.8, 522.4, 520.6, 519.9, 462.5 und 446.5 noch erhalten ohne merkliche Änderung ihrer Lage.

Das Reflexionsspektrum von Erbiumoxyd und wohl auch von Holminoxyd bleibt also auch in Gemischen mit anderen Yttererden noch charakteristisch, wird aber um so vollständiger, je reiner das Material ist.

Mischungen von Erbiumoxyd mit der 10-fachen Menge Magnesia, Tonerde, Zirkonoxyd, wie sie durch Eindampfen und Glühen der gemischten Salzlösungen erhalten werden, zeigen im Reflexlicht Absorptionsbanden von ähnlicher Lage, wie die Hauptlinien des reinen Oxydes, doch macht sich der Einfluß des festen Lösungsmittels schon geltend, wie an anderer Stelle erörtert werden soll.

#### Schluß.

Die Fähigkeit des Erbiumoxydes, ein Reflexionsspektrum mit scharfen Linien zu bilden, die an Hauptlinien (den Emissionen des glühenden Oxydes entsprechend) regelmäßig angeschlossen sind, findet sich bei den festen Salzen im allgemeinen nicht wieder. Das Oxalat und das durch Eindampfen erhaltene Fluorid zeigen Bänder ähnlich denen des gelösten Nitrates oder Sulfates, doch lassen sich, wie nach den Arbeiten von Muthmann<sup>1)</sup> und Haitinger zu erwarten ist, Unterschiede in der Lage und Intensität erkennen.

Bei dem trocknen Sulfat treten neben den Bändern auch Linien auf, so daß ein Übergang von den Bänderspektren der Salze zu dem Linienspektrum des Oxydes möglich erscheint, was für spätere Untersuchungen den Ausgangspunkt zur Erklärung der Eigenart des Oxydes bilden wird.

Indessen darf schon jetzt gefolgert werden, daß die lichtabsorbierenden und -emittierenden, im Sinne von J. Stark »gelockerten« Elektronen des Erbiumatoms im Oxyd viel regelmäßigere, also weniger gestörte Schwingungen ausführen, als in den Verbindungen mit Säureresten oder Wassermolekülen. Auch im festen Zustand können sich ähnliche Bedingungen der Freiheit für Elektronenbewegungen finden wie bei verdünnten Gasen.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte **32**, 2653 und 3413.