

## 204. Wilhelm Prandtl: Über das Absorptionsspektrum des Europiums.

[Mitt. aus dem Chem. Laborat. der Bayr. Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 9. August 1920.)

Als ich zur Reindarstellung von Samarium größere Mengen (über 2 kg) Samarium-magnesium-nitrat unter Zusatz von Wismut-magnesium-nitrat der fraktionierten Krystallisation unterwarf, beobachtete ich in den europium-haltigen Endlaugen eine schwache, aber sehr charakteristische, schmale Absorptionslinie von der Wellenlänge  $\lambda = 579$ , die in den bekannten Verzeichnissen der Absorptionsspektren der in Betracht kommenden seltenen Erden nicht angegeben ist. Bei der nun folgenden Isolierung des Europiums ergab es sich, daß diese Linie nicht einem bisher unbekanntem Element, sondern dem Europium zugehört und identisch ist mit einer Linie, welcher der Entdecker des Europiums, Demarçay (1900), die Wellenlänge 570 zuschreibt. Diese starke Abweichung und die Tatsache, daß außer der Mitteilung Demarçays<sup>1)</sup> keine Beobachtungen über das Absorptionsspektrum des Europiums vorliegen, veranlaßten mich, es neuerdings zu untersuchen.

Zur Isolierung des Europiums wurden die Endlaugen der Samarium-Fraktionierung, welche an absorbierenden Erden neben wenig Samarium hauptsächlich Europium und Yttererden (Erbium und Holmium) enthielten, folgendermaßen behandelt: Nach Entfernung des Wismuts wurden die darin enthaltenen Erden in Chloride übergeführt und deren Lösung der fraktionierten Fällung mit Natriumsulfat unterworfen, bis die Absorptionslinien des Erbiums und Holmiums verschwunden waren. Es hinterblieben etwa 100 g Oxyd, das neben Europium noch wenig Samarium und farblose Yttererden (Gadolinium, Terbium, Dysprosium) enthielt. Dessen Chloridlösung wurde weiterhin so lange mit Natriumsulfat behandelt, als dies ohne merklichen Verlust an Europium möglich war. Das in den Natriumsulfat-Fällungen enthaltene Oxyd (etwa 50 g) wurde in Magnesium-doppelnitrat übergeführt und nach Urbain und Lacombe<sup>2)</sup> unter Zusatz von Magnesium-wismut-nitrat fraktioniert. Dabei wurden mit den schwer löslichen Fraktionen das Samarium, mit den Endlaugen die farblosen Erden entfernt, soweit dies ohne größeren Verlust an Europium möglich war, und das Europium in etwa 16 g Oxyd angereichert, das schwach gelblichrosa gefärbt war. Dessen konzentrierte Lösung ließ auch in 15 cm dicker Schicht die stärksten Absorptions-

<sup>1)</sup> C. r. 130, 1469 [1900].

<sup>2)</sup> C. r. 138, 627 [1904].

streifen des Samariums (476, 463) mit dem Auge nicht mehr erkennen, enthielt aber zweifellos noch Gadolinium. Da letzteres farblos ist und die Beobachtung des Absorptionsspektrums des Europiums nicht stört, wurde von seiner völligen Entfernung vorläufig Abstand genommen, um mit Rücksicht auf den nächsten Zweck das Material nicht allzusehr zu unterteilen, und das Absorptionsspektrum des Europiums in möglichst dicker Schicht beobachten zu können. 10 g des Oxyds wurden in der eben hinreichenden Menge Salpetersäure gelöst und die Lösung auf 50 ccm verdünnt; diese Lösung diente zur Beobachtung des Absorptionsspektrums mit dem Zeißschen Autokollimations-Spektroskop, das die beiden Na-Linien trennt, und zu dessen photographischer Aufnahme mit Glas- und Quarz-Fluorit-Optik. Die Lage der Absorptionsgebiete wurde durch Vergleich mit dem Spektrum des Quecksilber- und des Kupferbogens ermittelt. Die Photogramme hat Hr. stud. math. et phys. Konrad Gnad im Institut für theoretische Physik an der Universität München ausgemessen, wofür ich ihm bestens danke. Seine Messungen stimmten mit meinen Beobachtungen im sichtbaren Gebiet sehr gut überein.

#### Absorptionsspektrum des Europiums.

Schichtdicke 10 cm. Gehalt der Lösung: 20 g Oxyd als Nitrat in 100 ccm.

$\lambda$		Demarçay
593.5—588.9	Sehr schwacher, verwaschener Streifen	$\lambda$ 590
579.0	Schwache, aber charakteristische, sehr schmale, scharfe Linie	570
537.5—533.5	Schwacher, verwaschener Streifen	535
525.9—525.3	Starke scharfe Linie	525
465.6—465.3	Starke, scharfe Linien, die in verdünnteren Lösungen und bei schwächerer Dispersion als ein Band erscheinen	465
465.0—464.7		
464.6—464.3		
399.3—392.6	Breiter, sehr starker Streifen	395.5
386.7—384.1	Ziemlich starke Streifen mit verwaschenen Rändern	385.5
381.5—379.7		380.5

Von der eingangs erwähnten starken Abweichung abgesehen, bestätigen meine Beobachtungen die Angaben Demarçays, nur hat letzterer übersehen, daß der Streifen im Violett aus 3 sehr nahe bei einander liegenden Linien besteht.

Alle angegebenen Absorptionslinien und -streifen sind auch in 5 cm dicker Schicht noch zu erkennen, der Streifen im Violett deutlich als aus 3 Linien bestehend; in 2 cm dicker Schicht ist die Linie 579.0 noch erkennbar. Bei 1 cm Schichtdicke ist die Linie 525 noch deutlich zu sehen, der Streifen im Violett (465.6—464.3) als einheitliches, verwaschenes Band.

Während im sichtbaren Teil des Spektrums auch die stärksten Samariumstreifen nicht mehr zu bemerken waren, zeigten die Photogramme bei größerer Schichtdicke noch schwache Absorptionsstreifen des Samariums im Ultraviolett (417, 402, 375, 362).

Das sichtbare Absorptionsspektrum des Europiums ist zwar verhältnismäßig schwach, aber sehr einfach und besonders charakteristisch durch seine schmalen scharfen Linien; vielleicht wird es als erstes bei der theoretischen Deutung der Absorptionsspektren der seltenen Erden eine Rolle spielen.

Meine Untersuchungen wurden von der Bayrischen Akademie der Wissenschaften aus Mitteln der Koenigs-Stiftung zum Adolfov-Baeyer-Jubiläum unterstützt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank sage.

München, im Juli 1920.

## 205. Karl Freudenberg: Über Gerbstoffe.

### 6.: Bruno Fick: Chebulinsäure (II.)<sup>1)</sup>.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 24. Juli 1920.)

Die krystallinische Chebulinsäure, ein wesentlicher Bestandteil der als Gerbmittel dienenden Myrobalanen, läßt sich, wie früher gezeigt wurde, durch heißes Wasser in einen krystallisierten Spaltgerbstoff und eine amorphe Säure zerlegen, die in Form ihres krystallinischen Thalliumsalzes isoliert wird. Wir können jetzt über diese Spaltstücke nähere Angaben machen.

Die Vermutung, daß in dem Spaltgerbstoffe eine Di-galloylglucose vorliegt, hat sich bestätigt. Der fermentative Abbau, bei dem sich die unlängst am Hamameli-Tannin<sup>2)</sup> gesammelten Erfahrungen bewährt haben, verläuft völlig eindeutig: Sowohl die Zunahme der Acidität, wie auch das Mengenverhältnis der entstehenden Gallussäure und Glucose kann nur durch die Annahme einer Digalloylglucose erklärt werden. Damit stimmen überein die Ergebnisse der Elementaranalyse des Spaltgerbstoffs wie seines schön krystallisierenden Acetylderivates, ferner sein Molekulargewicht, das sich in siedendem Aceton messen läßt.

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: K. Freudenberg, B. 52, 1238 [1919]. — Angaben über die Darstellung der Chebulinsäure finden sich bei Paoßler und Hoffmann, Lederindustrie (Lodertechnische Rundschau) 1913, 129. Vgl. ferner K. Freudenberg, Die Chemie der natürlichen Gerbstoffe, S. 86 (Berlin 1920).

<sup>2)</sup> B. 53, 953 [1920].