

Über die Emissionsspectra des Neodym- und Praseodymoxydes und über neodymhaltende Leuchtsteine

(Vorläufige Mittheilung)

von

Ludwig Haitinger.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1891.)

Fast alle festen Körper emittiren bei Glühhitze Licht, dessen Spectrum keine Discontinuität aufweist. Ausnahmen von dieser Regel wurden von Bahr und von Bunsen bei der Erbin- und Didymerde gefunden. Diese Körper geben beim Glühen vorzugsweise Licht jener Wellenlängen, welches beim Durchgang durch Lösungen derselben Erden auch vorzugsweise absorbirt wird.

Das Emissionsspectrum des Didymoxyds enthält nach Bunsen's Zeichnung¹ zwei helle Streifen in der Nähe der Sonnenlinien *D* und *E*. Auer v. Welsbach zerlegte später² das alte Didym in Praseodym und Neodym; er fand, dass nur dem letzteren ein discontinuirliches Emissionsspectrum entspreche. Die Zeichnung desselben stimmt im Wesentlichen mit derjenigen Bunsen's überein, zeigt aber noch eine schwächere Bande im Roth.

In Verfolgung anderer Untersuchungen schien es mir interessant, das Verhalten neodymhaltiger Thonerde beim Glühen zu studiren. Der besonderen Freundlichkeit des Herrn Dr. Auer

¹ Annalen, 137, 16.

² Monatshefte für Chemie, 1885, 477.

v. Welsbach verdanke ich das zu den Versuchen dienende Neodymmammonnitrat, sowie auch etwas Praseodymmammonnitrat.

Ich bemerke, dass das verwendete Neodymsalz noch merklich Praseodym, auch noch Spuren anderer Erden enthielt und muss daher ausdrücklich hervorheben, dass die beigefügten Zeichnungen nur als vorläufige gelten können.¹

Zur Untersuchung der Emissionserscheinungen wurden die Oxyde in feinsten Vertheilung verwendet, wie man sie analog den zur Incandescenzgasbeleuchtung nach Auer v. Welsbach benutzten „Mänteln“ durch Imprägniren von Baumwollgeweben mit den entsprechenden Nitratlösungen und Veraschen erhält.

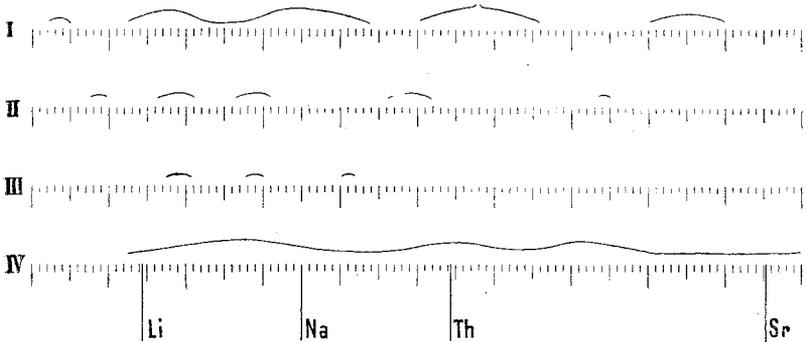


Fig. 1.

Das Spectrum eines derartigen, in einer Bunsenflamme zum Glühen gebrachten neodymhaltigen Aluminiumoxydes zeichnet sich durch besondere Deutlichkeit aus. Fig. I ist nach Beobachtung mittelst eines Spectroskops von Krüss mit einem Prisma entworfen. Lage und Intensität der hellen Linien sind durch die Curven angedeutet. Die beiden Hauptbanden im Gelb und Grün stimmen genau mit Bunsen's Zeichnung; es treten noch zwei schwächere im Roth und Blau und eine ganz schmale im äussersten Roth hinzu.

Es ist bemerkenswerth, dass Thonerde, die nur 1% oder weniger an Neodymoxyd enthält, schon deutlich die hellen Streifen erkennen lässt. Neodymoxyd für sich gibt dieselben nur

¹ Eine sehr entgegenkommende Zusage des genannten Forschers wird mir in Kürze ermöglichen, an ganz reinen Materialien die genauen Werthe ermitteln zu können.

sehr undeutlich, und noch undeutlicher, wenn es vorher lange in der Flamme erhitzt wurde, wodurch es als einer der feuerbeständigsten Körper etwa noch gegenwärtige Verunreinigungen gewiss nur verlieren konnte. Andererseits treten wieder deutlich discontinuirliche Spectra ganz ähnlichen Charakters auf beim Glühen inniger Mischungen von Neodymoxyd mit anderen Oxyden, z. B. Magnesiumoxyd.

In diesem Falle erscheinen die hellen Banden etwas gegen Roth hin verschoben. Ich will nicht unerwähnt lassen, dass auch Auer v. Welsbach die Möglichkeit andeutet, das Emissionsspectrum des Neodymoxyds zu „variiren“. So gibt das Oxyd auf Zusatz von Erbinerde ein gänzlich verschiedenes Spectrum. Da aber Erbinerde selbst ein Emissionsspectrum, wenn auch ein vom „Verbindungsspectrum“ verschiedenes, gibt, so muss hiedurch die Erscheinung ungleich complicirter werden.

Auch Praseodymoxyd, das für sich kein Emissionsspectrum gibt, zeigt ein solches, wenn es in inniger Mischung mit Aluminiumoxyd geglüht wird (Fig. IV). Hier könnte man zur Erklärung des differenten Verhaltens noch eine besondere Ursache heranziehen. Praseodym bildet nämlich zwei Oxyde, von denen das eine Pr_2O_3 grünlich gefärbt den beständigen Salzen entspricht, das andere, höhere Oxyd aber bei höherer Temperatur und Gegenwart von Sauerstoff immer und sofort entsteht.¹ Dieses höhere Oxyd ist fast schwarz, das geglühte Praseodymaluminiumoxyd aber weiss oder grünlich gefärbt und enthält Pr, wahrscheinlich als Pr_2O_3 . Man könnte also das Fehlen eines Emissionsspectrums durch die höhere Oxydationsform des Praseodyms erklären, in welche es sofort eingeht, wenn es für sich geglüht wird.

Ohne diese Frage für entschieden zu halten, will ich anführen, dass ich an in reducirender Atmosphäre (Luft in Leuchtgas brennend, nach Art des bekannten Vorlesungsexperimentes) glühenden Praseodymoxyd kein discontinuirliches Spectrum wahrnehmen konnte.

Zur Wahrnehmbarkeit discontinuirlicher Spectra ist also sowohl beim Praseodym-, als beim Neodymoxyd die Gegenwart

¹ Vergl. Auer v. Welsbach, l. c.

fremder Oxyde günstig, vielleicht nothwendig. Nach Bunsen's Ansicht und dem Kirchhoff'schen Theorem sind die Emissionsspectra die Umkehrung der Absorptionsspectra, und es ist interessant, zu sehen, dass die stark geglühten Oxydgemische Absorptionsspectra zeigen, die, wie ihre Emissionsspectra, ähnlich aber nicht völlig gleich sind. Neodymaluminiumoxyd zeigt im reflectirten Tageslicht ein aus mehreren feinen Linien bestehendes dunkles Band, dessen Begrenzung gegen Roth hin mit der *D*-Linie zusammenfällt. Neodymmagnesiumoxyd zeigt ein ganz ähnliches Band auf der entgegengesetzten Seite der *D*-Linie, also gegen Roth hin verschoben.

Leider sind die Absorptionsspectra dieser Körper nur schwer zu beobachten. Vergleicht man das Emissionsspectrum des glühenden Neodymaluminiumoxydes mit dem Absorptionsspectrum einer sehr langen Schichte concentrirter Lösung von Neodymmammonitrat (Fig. II, es sind abweichend von der gewöhnlichen Darstellung die hellen Partien des Spectrums durch die Curven angedeutet), so sieht man leicht, dass es nicht die Umkehrung jenes darstellt.

Beobachtet man beide Spectra zu gleicher Zeit mittelst eines Spectroskops von geringer Dispersion, so drängt sich vielmehr leicht der Gedanke auf, dass dieselben der Art nach gleich und die hellen Streifen beider nur gewissermassen in einem anderen Maassstabe projicirt seien. Dies stünde im directen Widerspruch zu der geltenden Ansicht, und ich bin auch weit entfernt, auf Grund obiger vereinzelter, vielleicht zufälliger Analogie die geäußerte Möglichkeit für irgend begründet hinstellen zu wollen.

Immerhin scheint es mir interessant, bei Untersuchung von Absorptionsspectren nicht nur Werth auf die Maxima der Absorptionen, sondern auch auf die Lage der hellsten Streifen bei Anwendung sehr langer absorbirender Schichten zu legen. Dass denselben vielleicht eine gewisse Bedeutung innewohnt, erhellt aus folgenden Beobachtungen, die ich an neodymhaltenden Leuchtsteinen machen konnte.

Zum Versuche der Gewinnung solcher wurde ich angeregt durch die schönen Untersuchungen von Klatt und Lenard,¹

¹ Wiedemann's Annalen der Physik, 38, 90.

welche nachwiesen, dass das von Leuchtsteinen emittirte Licht nur abhängig ist von der Natur einer ganz geringen Menge gewisser in ihnen enthaltener Metalle. So haben sie in den Spectren von Cu, Mn, Bi haltenden Leuchtsteinen genau bestimmbare Lichtmaxima gefunden. Es schien mir interessant, diese wichtigen Beobachtungen auf den Einfluss von Neodym auszuweiten und eventuelle Lichtmaxima mit jenen des Emissions- oder Absorptionsspectrums zu vergleichen.

Zur Darstellung des Leuchtsteines bin ich genau dem von Klatt und Lenard vorgezeigten Wege gefolgt, unter Anwendung von $\frac{3}{10.000} - \frac{7}{10.000}$ Neodymoxyd vom Gewichte des angewandten Kalkes. Der erhaltene Leuchtstein zeigt nach Bestrahlung im Sonnenlichte eine mässig intensive, rosa bis gelbe Phosphorescenz, die durch gelindes Erwärmen — wie bei allen Leuchtsteinen — sehr lebhaft wird. Die Nüance des Phosphorescenzlichtes wird dabei fast rein gelb. Im Spectrum desselben kann man unter Benützung eines lichtstarken Spectroskops ausser einer Aufhellung im brechbaren Theile drei gut begrenzte Banden (Fig. III) unterscheiden, von denen die rothe und gelbe in ihrer Lage genau übereinstimmen mit den hellen Banden eines Absorptionsspectrums ganz concentrirter Lösung von Neodymsalz in langer Schichte. Ich will noch hervorheben, dass ich mich durch Controlversuche überzeuge, dass die angewandten Materialien ohne Neodymzusatz keine phosphorescirenden Producte gaben.

Zum Schlusse möchte ich noch einiges über die Intensität des von glühenden Oxyden emittirten Lichtes bemerken. Thonerde z. B. gibt, wenn sie einige Zeit in der Flamme geglüht hat, nur wenig Licht, durch photographische Aufnahme des Spectrums (unter Anwendung des Quarzspectrographen von Prof. Eder ¹) konnte ich jedoch constatiren, dass dasselbe reich an violetten und ultravioletten (bis $\lambda = 3100$) Strahlen ist. Zusatz von Neodymoxyd, welches für sich geglüht auch nur mässig leuchtet, erhöht die Totalintensität des sichtbaren Lichtes ganz merklich.²

¹ Vergl. Denkschriften der kais. Akad. der Wissensch., Bd. 57.

² Durch photographische Aufnahme konnten auch Lichtmaxima im ultravioletten Theile constatirt werden. Da aber zum Erhitzen eine Leuchtgasflamme verwendet wurde, deren Lichtmaxima (vergl. Eder l. c.) theil-

So wie Neodymoxyd wirken noch viele andere Substanzen, zum Theile in einem geradezu erstaunlichen Maasse. Es sind diese Beobachtungen in eine Reihe zu stellen mit jenen, welche Auer v. Welsbach an anderen Oxydcombinationen schon vor längerer Zeit gemacht hat,¹ und habe ich die Hoffnung, diese Reihe von Erscheinungen in Beziehung zu einer anderen, ziemlich gut studirten, bringen zu können.

Ich erlaube mir, an dieser Stelle Herrn Prof. A. Lieben und Herrn Director J. M. Eder für die ausserordentliche Zuvorkommenheit, mit der sie mir die Benützung der Mittel der von ihnen geleiteten Institute gestatteten, meinen ganz besonderen Dank auszudrücken.

weise mit denen des Oxyds zusammenfallen, unterlasse ich die graphische Reproduction. Der Versuch muss mit einer Wasserstoffflamme wiederholt werden.

¹ Deutsches Reichs-Patent Nr. 39162.
