

Über das Austrium

(vorläufige Mittheilung)

von

Richard Pfibram.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Jänner 1900.)

Nach dem am 24. April 1886 erfolgten Tode E. Linnemanns wurde in seinem Nachlasse ein Manuscript mit dem Titel »Austrium, ein neues Element« vorgefunden, welches von F. Lippich in Prag der kaiserl. Akademie der Wissenschaften überreicht und dessen Inhalt in den Sitzungsberichten derselben, sowie in den Monatsheften publiciert wurde.¹

Aus dieser Publication geht hervor, dass Linnemann gelegentlich einer Untersuchung über die qualitative Zusammensetzung des Orthits von Arendal die Gegenwart eines neuen Metalles, welches er »Austrium« nannte, festgestellt zu haben glaubte.

Für dasselbe gibt er als charakteristisch zwei violette Linien an, welche er im Funkenspectrum der Chloridlösung erhielt, und deren Wellenlängen er mittels eines kleinen Steinheil'schen Apparates bestimmte. Es ergaben sich folgende Werthe:

$$\lambda_2 = 4165 \quad \text{und} \quad \lambda_3 = 4030,$$

welche Zahlen auf die ersten drei Stellen genau sein sollen.

¹ Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. Wien, XCVI, II, 662—669 und Monatshefte für Chemie, VII (1886), 121—123.

Lecoq de Boisbaudran hat später¹ die Vermuthung ausgesprochen, dass das von Linnemann als Aüstrium bezeichnete Element mit dem Gallium identisch sei und dies damit begründet, dass die beiden von Linnemann näherungsweise gemessenen Linien mit den von Lecoq de Boisbaudran für das Gallium bestimmten

$$\lambda_{\alpha} = 4017.5 \quad \text{und} \quad \lambda_{\beta} = 4032$$

zusammenfallen.

Definitiv war die Frage damit allerdings nicht erledigt, und da ich vor einiger Zeit Veranlassung hatte, eine Partie Orthit zu verarbeiten, erschien es mir angezeigt, bei dieser Gelegenheit die Versuche Linnemanns zu wiederholen und festzustellen, ob und inwieweit etwa seine Annahme, es handle sich um ein neues Element, gerechtfertigt sei.

Zunächst hielt ich mich bezüglich der Abscheidung des fraglichen Elementes genau an das von Linnemann benützte Verfahren und gelangte dabei zu einer geringen Menge einer Substanz, welche bei der mit Hilfe eines Universalspectralapparates von Krüss vorgenommenen Untersuchung im Funkenspectrum zwei violette Linien ergab, deren Wellenlängen ziemlich mit den von Linnemann angegebenen übereinstimmten. Aus der Lösung dieser Substanz in Schwefelsäure konnte durch Kochen ein Sulfat gefällt werden, welches sich bei genauerer Prüfung als basisches Galliumsulfat erwies.

Eine eingehendere Untersuchung schien aber doch noch angezeigt und war namentlich deshalb geboten, weil nach Abscheidung des Galliumsulfates das Filtrat noch einen Rückstand ergab, dessen Verhalten die Gegenwart einer bisher unbekanntan Substanz möglich erscheinen ließ. Selbstverständlich war es dabei von Interesse, die weiteren Studien mit demselben Material vorzunehmen, welches Linnemann bei seinen Versuchen gedient hatte, und es kam mir daher sehr zustatten, dass ich durch die Güte des Vorstandes des chemischen Laboratoriums der deutschen Universität in Prag, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, in den Besitz jenes Restes

¹ Comt. rend., 102, 1436.

von Orthit von Arendal gelangte, der von den Linnemannschen Untersuchungen noch im Prager Laboratorium zurückgeblieben war.

Allerdings waren das nur 6·5 kg, viel zu wenig, um an eine abschließende Untersuchung zu denken, aber ich entschloss mich doch, diese Partie gesondert zu verarbeiten, um zu sehen, ob auch in diesem Orthit die von mir neben dem Gallium vermuthete Substanz enthalten war. Die Erfahrungen, die ich inzwischen gesammelt hatte, bestimmten mich, das bisher befolgte Verfahren etwas abzuändern, und die Methode, welche schließlich zur Anwendung kam, möge hier kurz angedeutet werden.

Der Orthit wurde in feingemahlenem Zustande mit concentrirter Salzsäure aufgeschlossen, filtrirt und ein Theil der vorhandenen Metalle zuerst aus saurer, dann aus neutraler Lösung in Form von Oxalaten gefällt. In dem Filtrat gab Ammoniak einen Niederschlag, welcher neben anderen Metallen Gallium enthielt. Dieser Niederschlag wurde nach dem entsprechenden Waschen in Salzsäure gelöst und die Lösung mit einem Überschuss von Kalilauge gefällt, wobei Eisen als Hydroxyd entfernt wurde. In der Lösung blieben Aluminium, Zink, Gallium und eventuell andere im Alkali lösliche Elemente. Durch Einleiten von CO_2 in diese Lösung entstand ein voluminöser weißer Niederschlag, der gesammelt und in Wasser suspendirt wurde. Durch Zusatz von Eisessig konnte der größte Theil des Aluminiums in Lösung gebracht werden; die nicht gelöste Partie sammelte man auf einem Filter, löste — nach dem Waschen — in Salzsäure auf, brachte diese Lösung zur Trockene und nahm den Rückstand in Wasser auf. Nach Zusatz von Natriumacetat wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Der erhaltene Sulfidniederschlag war gering; er wurde abfiltrirt (1), das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht und neuerlich Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei eine reichliche Fällung entstand, in der noch Aluminium nachgewiesen werden konnte, das man durch Essigsäure zum größten Theil entfernte. Der ungelöst gebliebene Theil wurde mit Salzsäure abgeraucht, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Natriumsulfid gefällt (2).

In dem Filtrate von der Fällung mit Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung entstand durch Einleiten von CO_2 ein Niederschlag, welcher mit den mit 1 und 2 bezeichneten Fällungen vereinigt und in verdünnter Schwefelsäure gelöst wurde. Nach dem Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure wurden die Sulfate in einer größeren Menge Wasser aufgenommen und zum Sieden erhitzt, wobei sich Gallium als basisches Sulfat ausschied. Dieser Niederschlag wurde gewaschen, getrocknet und möge im Folgenden als Präparat I bezeichnet werden.

Die von demselben abfiltrierte Flüssigkeit gab mit Ammoniak eine Fällung (Präparat II). Nach dem Abfiltrieren dieser Ammoniakfällung wurde eine Lösung erhalten, die nach dem Abdampfen noch einen Rückstand hinterließ, den ich als Präparat III bezeichne. Leider waren die Mengen dieser Präparate nicht groß genug, um weitere, schärfere Trennungen vorzunehmen. Um jedoch zunächst eine Orientierung über die Zusammensetzung und namentlich darüber zu erhalten, ob in einem dieser Präparate außer den voraussichtlich noch vorhandenen geringen Mengen noch nicht scharf genug abgetrennter, bekannter Substanzen (Al, Ca, Fe etc.) und außer dem constatirten und von Linnemann als Austrium angesehenen Gallium, noch irgend welche bisher unbekannte Elemente vorhanden seien, strebte ich zunächst eine Durchsichtung mittels Spectroskops an, durch welche ein Fingerzeig für weitere Forschungen gegeben werden konnte.

Mit dem mir zu Gebote stehenden Krüss'schen Apparate war eine befriedigende Prüfung nicht zu erwarten. Infolge meiner Bitte hatte nun Herr Prof. Dr. Franz Exner in Wien die Güte, unter freundlicher Beihilfe des Herrn Dr. Haschek photographische Aufnahmen der Funkenspectra, welche die drei erwähnten Präparate gaben, mit Hilfe des von ihnen beschriebenen, großen Apparates¹ und unter Anwendung eines Rowland'schen Originalgitters herzustellen. Die Substanzen wurden zu diesem Behufe als Nitrate in Lösung gebracht.

¹ Sitzungsber. der. kaiserl. Akad. der Wissensch. Wien, mathem.-naturw. Cl., Bd. 104 u. ff.

Da Herrn Prof. Dr. Exner von seinen ausgedehnten schönen Untersuchungen über die Funkenspectra der Elemente¹ die Spectra sämmtlicher bekannter Elemente zur Verfügung stehen, so war eine directe Vergleichung möglich, und es ergab sich bei der Untersuchung Folgendes:

Präparat I enthielt, wie vorauszusehen, viel Gallium und auch Ca, wenig Fe und Ba.

Außerdem zeigten sich 12 Linien, die weder dem Ga, noch einem anderen der bisher bekannten Elemente angehören.

Präparat II enthielt Ba, Ca, wenig Ga, Mg, Fe, Spuren von Sr und Al.

Außerdem ergaben sich 28 unbekannte Linien im äußersten Ultraviolett, von denen 4 ziemlich kräftig, die übrigen schwach, aber scharf erschienen.

Präparat III enthielt Ca, Na und Ga, ferner wenig Al, Si, Mg, Fe, Spuren von Zn, und ergab außerdem 7 bisher unbekannte Linien.

Die vorstehenden Resultate beziehen sich jeweilig auf das ganze Ultraviolett, und es wurden von jedem Präparat fünf Platten aufgenommen.

Herr Prof. Dr. Exner hat auch die Güte gehabt, die Wellenlängen der beobachteten Linien zu bestimmen, und die Resultate dieser Messungen sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Wie bereits bemerkt und aus den angeführten Beobachtungen ersichtlich, haften den drei Präparaten noch Verunreinigungen mit bereits bekannten Elementen an, von deren schärferer Abtrennung mit Rücksicht auf die geringen, vorläufig zu Gebote stehenden Mengen umso eher abgesehen werden konnte, als dieselben bei der spectroscopischen Untersuchung in keinerlei Weise störend wirkten.

Es muss nun bemerkt werden, dass die Linien, welche solchen Verunreinigungen angehören, in der nachstehenden Tabelle weggelassen sind, dass in dieselbe somit nur jene Linien aufgenommen wurden, welche die Gegenwart bisher unbekannter Stoffe anzeigen.

¹ l. c. Jahrg. 1895—1899.

Präparat I	Präparat II	Präparat III
—	2216·70	—
—	2245·65	—
—	2247·10	—
—	2304·32	—
—	2307·95	—
—	2311·69	—
—	2314·11	—
—	2315·04	—
2316·12	2316·12	—
—	—	—
2335·33	2335·34	—
—	2351·26	—
2363·93	2363·93	—
—	2370·08	—
2373·22	2373·18	—
2402·20	2402·18	—
—	2417·97	2417·97
2638·27	2638·27	—
2640·02	2639·97	—
—	2652·60	—
—	2672·69	—
2701·80	2701·75	—
—	—	2780·30
—	2840·77	—
2874·32	—	2874·32
2945·81	—	2945·81
—	3078·80	—
—	—	3168·0
—	3380·30	—
—	3504·95	—
—	—	3590·17
3703·0	3703·0	—
—	3706·5	—
—	3710·46	—
Gallium 4033·19	—	—
—	—	4051·18
4079·2	—	—
4085·46	—	—
Gallium 4172·25	—	—

Aus der vorstehenden Tabelle ist ersichtlich, dass von den 28 Linien des Präparates II 9 auch im Präparat I und eine im Präparat III vorkommen, ferner zwei Linien dem Präparat I und III gemeinschaftlich sind, während, abgesehen von den 2 Gallinien

	2 Linien des Präparates I,			
18	»	»	»	II und
4	»	»	»	III

in keinem der beiden anderen Präparate beobachtet wurden.

Im Präparat I traten die für das Gallium charakteristischen beiden violetten Linien scharf hervor, und die Wellenlängen derselben

$$\lambda_{\alpha} = 4172 \cdot 25 \quad \text{und} \quad \lambda_{\beta} = 4033 \cdot 19$$

stimmen mit den von Linnemann für sein Austrium annähernd bestimmten Werthen

$$\lambda_{\alpha} = 4165 \quad \text{und} \quad \lambda_{\beta} = 4030$$

so gut überein, dass man wohl nicht im Zweifel sein kann, dass die von ihm als neues Element bezeichnete und Austrium genannte Substanz thatsächlich Gallium gewesen ist.

Aus den vorliegenden Untersuchungen kann man aber schließen, dass es gelingen dürfte, noch mindestens ein neues Element aus dem Orthit abzuscheiden, dessen Hauptmenge, vom Gallium bereits getrennt, sich in Präparat II findet, und es ist dabei nicht ausgeschlossen, dass das Auftreten besonderer Linien in I und III die Anwesenheit noch anderer Elemente andeutet.

Da Linnemann das Gallium als solches nicht erkannte und es deshalb unterließ, dasselbe abzuscheiden, da er sich ferner bei der spectroscopischen Untersuchung auf den direct sichtbaren Theil des Spectrums beschränkte, ist es erklärlich, dass er die Gegenwart der erwähnten neuen Elemente, die er möglicherweise bereits in Händen hatte, übersah.

Eine Namengebung scheint mir zwar noch verfrüht, allein da der Name Austrium nunmehr disponibel geworden, möchte ich denselben aus Pietät für Linnemann für den Fall reservieren, dass sich die von mir angedeuteten Voraussetzungen

im weiteren Verlauf meiner Untersuchungen bestätigen sollten. Zunächst bin ich damit beschäftigt, größere Mengen von Orthit zu verarbeiten. Dies dürfte wohl längere Zeit in Anspruch nehmen, und der Zweck der vorliegenden Mittheilung ist nur, die Fachgenossen zu ersuchen, mir dieses Gebiet zur weiteren Durchforschung überlassen zu wollen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt in Prag für die freundliche Überlassung einer Partie Orthit und den Herren Prof. Dr. F. Exner und Dr. E. Haschek in Wien für die gütige Durchführung der spectroscopischen Untersuchung auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank zu sagen.
