

Über eine neuartige, durch die Wasserstoffflamme hervorgerufene Lumineszenz an Erdalkali-, besonders Calciumpräparaten, welche Wismut oder Mangan enthalten, sowie über den Nachweis von Spuren der letzteren

von

Julius Donau.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1913.)

Als ich mich vor mehreren Jahren damit beschäftigte, eine möglichst farblose Wasserstoffflamme, die für einen Vorlesungsversuch dienen sollte, zu erzielen, fielen mir Leuchterscheinungen auf, die sich bei wiederholter Berührung der Wasserstoffflamme mit Kreide auf der letzteren einstellten. Die Farbe der Lumineszenz war etwa bläulichgrün.

Bei Anwendung von Kalkspat an Stelle der Kreide leuchtete das Präparat meist gelblich.

Dieses Phänomen ist nicht von der Art wie die Blaufärbung der Wasserstoffflamme, die beim Auftreffen derselben auf die verschiedensten Gegenstände wahrzunehmen ist und die von Schwefelspuren herrühren soll.<sup>1</sup> Die beobachtete Lumineszenzerscheinung tritt lediglich nur auf dem Präparat auf, ohne daß dabei die Flamme gefärbt werden würde. Bei dieser Gelegenheit sei mir gestattet, noch eine andere Eigenschaft der Wasserstoffflamme zu erwähnen, die ich bei den

<sup>1</sup> Salet, Compt. rend., 68, p. 404; 73, p. 559, 742, 862, 1056.

erwähnten Versuchen auffand: ihre starke Reduktionswirkung auf die Lösungen vieler Salze. Von den in dieser Richtung ausgeführten Versuchen führe ich nur die folgenden an. Wenn man mittels der Wasserstoffflamme eine verdünnte Lösung von Goldchloridchlorwasserstoff<sup>1</sup> eine Weile bespült, so färbt sich die Lösung zunächst in den obersten Schichten und später durch die ganze Masse purpurrot. Durch Umrühren wird der Vorgang natürlich beschleunigt. Es liegt also hier eine Reduktionswirkung vor, welche man durch gewöhnlichen Wasserstoff in der gleichen Zeit nicht erzielen kann. Das Gold wird hiebei in kolloidem Zustand abgeschieden und diese kolloide Goldlösung ist neben der durch Kohlenoxyd erhaltenen<sup>2</sup> unter den auf chemischem Wege erzielbaren kolloiden Metallösungen wohl als eine der reinsten zu bezeichnen. Außer der Goldlösung werden zahlreiche andere Salzlösungen von der Wasserstoffflamme reduziert. So wird eine Silbernitratlösung gelb, eine Palladiumchloridlösung schwarz, eine Platinsafzlösung braun. Eine Lösung von molybdänsaurem Ammon wird alsbald dunkelblau usf. Das Nähere über diese Versuche soll in einer besonderen Mitteilung auseinandergesetzt werden.

Auf die Lumineszenzerscheinung zurückkommend, muß ich bemerken, daß dieselbe nicht sogleich, sondern erst nach wiederholtem langsamen Durchziehen des Präparates durch die Wasserstoffflamme auftrat. War jenes auf diese Art lumineszenzfähig gemacht, so konnte man die Erscheinung stets sofort und beliebig oft hervorrufen. Allem Anschein nach wird wenigstens ein Teil des Calciumsalzes durch die Hitze zunächst ins Oxyd verwandelt. Ob dabei auch ein Reduktionsvorgang eine Rolle spielt, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. An einem auf der Nernst'schen Mikrowage austarierten Stück Calciumoxyd konnte selbst nach langer Behandlung mit brennendem Wasserstoff keine Gewichtsänderung beobachtet werden, was dafür sprechen würde, daß keine nennenswerte Reduktion stattgefunden. Die Lumineszenz

<sup>1</sup> Vgl. Emich und Donau, Monatshefte, XXVIII, p. 825 bis 830; (1907).

<sup>2</sup> Donau, Monatshefte, XXVI, p. 525 bis 530; (1905).

ist nur kurze Zeit wahrnehmbar, da sie durch die bald eintretende Rot- und Gelbglut des Kalkes verdeckt wird.

Infolge Zeitmangels konnte ich der beschriebenen Erscheinung nicht sogleich nachgehen, sondern kam nur ab und zu durch einen oder den andern kleinen Versuch darauf zurück. Da ich die Ursache der Lumineszenz zunächst einer Verunreinigung des Wasserstoffes zuschrieb, wiederholte ich die Versuche mit sorgfältig (auch durch flüssige Luft) gereinigtem und nach verschiedenen Methoden hergestelltem Wasserstoff. Aber das Aufleuchten blieb nicht aus. Es lag nun die Vermutung nahe, daß Verunreinigungen des Kalkes Ursache der beobachteten Erscheinung seien, wie ja solche auch bei andern ähnlichen Prozessen, z. B. beim Nachleuchten der sogenannten Leuchtsteine oder beim Bestrahlen von Stoffen mit ultravioletttem Licht eine wesentliche Rolle spielen.

Es wurden daher viele künstlich dargestellte Kalksalze sowie Calciummineralien untersucht und es zeigte sich, daß sich die verschiedenen Präparate beim Behandeln mit der Wasserstoffflamme ungleich verhielten. Calciumphosphate und Chlorcalcium lumineszierten in der Wasserstoffflamme nicht; Calciumnitrat, welches beim Auftreffen der Flamme sehr hell bläulichweiß aufleuchtet, zeigte ein schwaches und nur kurz andauerndes Nachleuchten.

Durch die Anwendung möglichst reiner Präparate gelang es, die Eigenschaft zu lumineszieren fast ganz zum Verschwinden zu bringen.

Als ich nun einer für sich nur schwach lumineszierenden Calciumverbindung und zwar Calciumcarbonat, -sulphat, -nitrat oder -fluorid eine Spur einer Wismutsalzes, z. B. Wismutnitrat beibrachte und sodann wie oben angegeben verfuhr, trat eine prachtvolle, cyanblaue Lumineszenz auf, die selbst nach kräftigem Ausglühen der Probe beliebig oft und in anscheinend unveränderlicher Stärke bei jedesmaligem Bestreichen mit der Wasserstoffflamme hervorgebracht werden konnte. Hierin liegt eine merkwürdige Übereinstimmung mit den »Leuchtsteinen« oder Erdalkaliphosphoren, die, wenn sie als Schwermetallzusatz kleine Wismutmengen enthalten, auch mit blauer Farbe nachleuchten.

Als an Stelle des Wismutsalzes dem Kalkpräparat Spuren eines Mangansalzes hinzugefügt wurden, war die Farbe der Lumineszenz sattgelb. Eine ähnliche, aber viel schwächere Leuchterscheinung habe ich bei vielen Calciten und andern Calciummineralien beobachtet. Anscheinend waren diese Stoffe mit Spuren von Mangan verunreinigt. Auch in diesem Falle liegt eine Analogie mit den Phosphoren vor, indem viele von ihnen gelb nachleuchten, wenn man bei ihrer Darstellung kleine Manganmengen als Zusatz verwendet.

Strontium- und Bariumpräparate zeigen ein ähnliches Lumineszenzvermögen, aber in weit schwächerem Grade als die Verbindungen des Calciums.

Da nach Crookes<sup>1</sup> Calcit im Vakuum unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen rot (wie glühend) oder Calciumoxyd orangerot leuchtet, ferner nach Becquerel<sup>2</sup> mit Mangan verunreinigter Kalkspat unter den gleichen Bedingungen gelb leuchtet, so ist die Vermutung gerechtfertigt, daß es sich auch bei den vorstehend beschriebenen Erscheinungen um eine Wirkung einer besonderen Strahlengattung handelt. Versuche, die Lumineszenz mittels einer Spiritus-, Benzin- oder Kohlenoxydflamme hervorzurufen, mißlangen.

Die eben ausgesprochene Vermutung, daß das beschriebene Lumineszenzphänomen durch besondere Strahlen bewirkt und die vorhin erwähnte Analogie mit den Leuchtsteinen läßt die Vorstellung aufkommen, daß auch bei den Phosphoren ähnliche Strahlenarten im Spiele sind. Da ich infolge Mangels an Zeit an einer systematischen Verfolgung der noch offenen Fragen verhindert war, mußte ich mich damit begnügen, die oben beschriebenen Leuchterscheinungen auf ihre Verwertbarkeit zum mikrochemischen Nachweis von Wismut und Mangan zu untersuchen.

### Nachweis des Wismuts.

Der zur Anwendung gelangende Wasserstoff kann z. B. einem Kipp'schen Apparat entnommen werden. Eine besondere

<sup>1</sup> Proc. Roy. Soc. 32, p. 208; 1881.

<sup>2</sup> Comptes rend. 103, p. 1098, 106, p. 1386.

Reinigung ist in der Regel unnötig. Es ist jedoch zweckmäßig, eine mit Schwefelsäure oder Wasser beschickte Waschflasche einzuschalten. Die Flamme soll möglichst wenig gefärbt sein. Man läßt sie aus einem Porzellan-, Quarz- oder Platinröhrchen brennen; sie soll nicht länger als etwa  $\frac{1}{2}$  Zentimeter sein. Das zur Reaktion gebrauchte Calciumpräparat kann in verschiedener Form verwendet werden. Man rührt z. B. möglichst reines Calciumkarbonat mit Wasser zu einem dünnen Brei an und entnimmt dann kleine Mengen davon mittels einer Platinoëse, eines am Ende etwas plattgeschlagenen Platindrahtes, eines Wedekind'schen Magnesiastäbchens oder auch eines schmalen Glimmerstreifchens. Die Reaktion kann nun in folgender Weise ausgeführt werden:

Man glüht zunächst die aufgenommene Kalkverbindung in der Flamme schwach aus, bringt dann mittels einer zweiten Öse die wismuthaltige Lösung hinzu und glüht nochmals schwach aus. Legt man nun nach dem Abkühlen das Präparat wiederholt kurze Zeit an den unteren Flammenrand an, so ist im Augenblick des Auftreffens der Flamme die schon oben beschriebene cyanblaue Lumineszenz zu bemerken. In dem Maße, als der Kalk zu glühen anfängt, verschwindet natürlich die Phosphoreszenz, da sie von der Gelbglut verdeckt wird.

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist eine hervorragende. Bei Anwendung einer mit Salpetersäure angesäuerten Wismutnitratlösung von ungefähr 0·00001% Wismutgehalt konnte das Auftreten der blauen Lumineszenz noch sicher beobachtet werden. Somit beträgt die kleinste nachweisbare Menge, wenn man die Reaktion mit 1 Milligramm dieser äußerst verdünnten Lösung ausführt, ein Zehnmilliontel Milligramm Wismut. Bei diesen großen Verdünnungen ist wegen der nicht mehr intensiven Leuchterscheinung ein dunkler Beobachtungsraum und die Ausführung eines Parallelversuches angezeigt. Es wird etwa so angestellt, daß man in eine weitere, in einer Öse befindliche und vorher schwach ausgeglühte Kalkprobe ein Tröpfchen Wasser bringt, gleichfalls mit der Wasserstofflampe behandelt und hierauf mit dem ersten Präparat vergleicht. Es ist zweckmäßig, die beiden Ösen oder Platindrähte, mittels welchen die Reaktion vorgenommen wird, neben-

einander in einen Glasstab einzuschmelzen und die Ösen, beziehungsweise Drahtenden einander möglichst zu nähern.

### **Einfluß fremder Stoffe auf die Reaktion.**

Durch die Anwesenheit fremder Stoffe, wie der Nitrate von Quecksilber, Kadmium, Silber, Blei, Kupfer wird die Reaktion nicht beeinflusst. Bei Anwesenheit von Mangan geht die Lumineszenz bei steigendem Mangangehalt in Bläulichweiß über, bis bei großem Manganüberschuß nur mehr die durch das Mangan hervorgerufene gelbe Lumineszenz sichtbar ist. Durch Zuhilfenahme eines nicht allzudicken Kobaltglases kann man jedoch selbst bei großen Manganmengen noch die kleinsten Mengen Wismut erkennen. Die Beobachtung der Lumineszenzerscheinung durch ein Kobaltglas ist überhaupt auch dann angezeigt, wenn Stoffe zugegen sind, die eine Flammenfärbung geben, durch welche die blaue Phosphoreszenz verdeckt werden könnte. Natürlich erscheint dabei die blaue, vom Wismut herrührende Lumineszenz im ersten Augenblick des Durchfahrens des Präparates durch die Flamme oder Anlegens an den untern Flammenrand. Sobald letzteres durch längeres Verweilen in der Flamme zum Glühen kommt, sieht man selbstverständlich das durchgelassene Blau. Ein Vergleichsversuch mit einer wismutfreien Flüssigkeit wird in zweifelhaften Fällen entscheiden. Es ist anzunehmen, daß auch die übrigen, nicht in den Bereich der Untersuchung gezogenen Stoffe das Eintreten der Leuchterscheinung nicht wesentlich beeinträchtigen.

### **Nachweis des Mangans.**

Für den Nachweis des Mangans gilt im allgemeinen das beim Wismut Gesagte. Die vom Mangan verursachte Lumineszenz ist von sattgelber Farbe. Die Reaktion ist weniger empfindlich als die auf Wismut; die geringste noch nachweisbare Menge beträgt  $0\cdot001 \mu\text{g}$ , d. i. ein Milliontel Milligramm.

Bei der Prüfung auf Mangan wählt man statt des Calciumcarbonats, welches, wahrscheinlich infolge einer Verunreinigung mit Mangan selbst eine gelbliche Lumineszenz zeigt, Calciumsulfat. Um ein gut brauchbares Präparat zu erhalten, füllt man

eine reine Calciumnitratlösung mit Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag gut aus und bewahrt ihn feucht auf. Das Calciumsulfat zeigt für sich eine schwach bläulichweiße oder grünliche Lumineszenz, die jedoch das Eintreten der Manganreaktion nicht behindert. Man wird sich also zum Nachweis des Wismuts des Calciumcarbonats oder -oxyds, bei der Manganreaktion des Calciumsulfates bedienen.

Die Anwesenheit fremder Stoffe ist, soweit diese bis jetzt in Betracht gezogen wurden, auf das Eintreten der gelben Phosphoreszenz von keinem Einfluß. So trat sie z. B. bei Gegenwart von Blei-, Quecksilber-, Silber-, Kadmium-, Eisen-, Kobalt-, Aluminium- und Kaliumnitrat ein. Voraussichtlich werden sich auch die meisten andern Stoffe indifferent verhalten.

---