

VI. Ueber die Absorptions- und Reflexionsspectren  
einiger seltener Erden;

gemeinsam mit *Heinrich Heramhof*.

(Mit 2 Spectraltafeln.)

Bahr und Bunsen<sup>1)</sup> fanden 1866, dass geglühte Erbin- und Didymerde im reflectirten Sonnenlichte oder mit einer anderen Lichtquelle beleuchtet, im continuirlichen Spectrum schwarze Streifen erzeugen. Lettsom<sup>2)</sup> und später Miers<sup>3)</sup> bestätigten die Richtigkeit dieses Befundes; Lettsom beobachtete, dass auch diejenigen Mineralien, welche seltene Erden enthalten, ein Reflexionsspectrum geben, und Miers empfiehlt geradezu das Spectroskop (Handapparat) als Hilfsmittel zum Auffinden von Monazitlagern. Dieses Phosphat giebt im reflectirten Lichte ein charakteristisches Spectrum. Waegner<sup>4)</sup> hat im Jahre 1903 das Reflexionsspectrum des Didymphosphates gemessen und beschrieben, nachdem er schon vorher den Einfluss der Phosphorsäure auf das Absorptionsspectrum von Didymosalzlösungen festgestellt hatte. Waegner stellte dabei fest, dass ein Zusatz von Phosphorsäure die Lage der meisten Absorptionsmaxima beträchtlich verschiebt und

<sup>1)</sup> Diese Annalen **135**, 194.

<sup>2)</sup> Chem. News **53**, 179.

<sup>3)</sup> Z. K. **33**, 113—126 (1900).

<sup>4)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36** (3), 3055 (1903).

dass auch einzelne Bänder aufgelöst werden. Im darauffolgenden Jahre<sup>5)</sup> beobachtete Waegner, dass Neodymoxyd, je nach Art der Herstellung bei niedriger oder höherer Temperatur, ein verschiedenes Reflexionsspectrum zeigt. (Aeltere Beobachtungen siehe Haitinger<sup>6)</sup>, Exner<sup>7)</sup>, Becquerel<sup>8)</sup>, Muthmann und Stützel<sup>9)</sup>, Bunsen<sup>10)</sup>, Laurence Smith und Lecoq de Boisbaudran<sup>11)</sup>).

Wir haben an anderer Stelle gezeigt, dass sich die Phosphate von Neodym und Praseodym als Porzellanfarben eignen; sie brennen sich unter der Glasur zu einem gleichmässigen Grund ein. Nach den oben erwähnten früheren Untersuchungen konnte erwartet werden, dass auf solche Weise gefärbte Porzellanplatten ein charakteristisches Reflexionsspectrum zeigen würden. Der Versuch bestätigte dies: man erhält damit Reflexionsspectren von grosser Schärfe. Es war zu vermuthen, dass diese Spectren übereinstimmen würden mit den von Waegner am Didymphosphat beobachteten; indessen hat sich gezeigt, dass ziemlich starke Abweichungen vorhanden sind. Ob die wesentlich höhere Temperatur, welche zum Einbrennen der Phosphate nöthig ist, die Veranlassung dieser Veränderung ist gegenüber den bei niederen Temperaturen hergestellten Phosphaten Waegner's, können wir nicht entscheiden; es ist dies allerdings ziemlich wahrscheinlich, wenn man bedenkt, dass Waegner starke Veränderungen des Reflexionsspectrums am Neodymoxyd nachweisen konnte, wenn die Substanz auf verschieden hohe Temperatur erhitzt worden war.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 122 (1904).

<sup>6)</sup> Monatsh. f. Chem. **12**, 362 (1891).

<sup>7)</sup> Sitzungsber. Wien, Kl. IIa, **108**, 1255 (1899).

<sup>8)</sup> Ann. chim. phys. **14**, 247 (1888); Compt. rend. **104**, 777 u. 1691 (1887).

<sup>9)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1899 (3), 2661.

<sup>10)</sup> Diese Annalen **128**, 100 (1866).

<sup>11)</sup> Compt. rend. **88**, 1879 (1879).

Waegner hat die Reflexionsspectren des Didymphosphates in der Weise beobachtet, dass er die Substanz zwischen zwei Objectträger einspannte, darauf Licht fallen liess und dasselbe nach der Reflexion unter Anwendung einer Sammellinse in den Spectralapparat gelangen liess. Wir hatten in unserem Falle nur nöthig, auf eine ebene Porzellanplatte, auf welche das Phosphat unter der Glasur eingebrannt war, seitlich Licht (Auerbrenner) auffallen und reflectiren zu lassen, um das Spectrum beobachten zu können. Die Resultate der Messungen sind in der folgenden Tabelle vereinigt. Wir geben zunächst die Wellenlängen des Neodymchlorides, um die Abweichungen besser vor Augen zu führen. Desgleichen haben wir untersucht, in welcher Weise das Absorptionsspectrum des Nitrates durch freie Salpetersäure und des Chlorides durch freie Phosphorsäure verändert wird. Ausserdem fügen wir der Vollständigkeit halber das Absorptionsspectrum der Kaliumcarbonatlösung des Oxyds hinzu und die von Forsling<sup>12)</sup> gefundenen Werthe für Chlorid.

---

<sup>12)</sup> Bih. K. Vet.-Handl. 18, I, No. 4 und 10 (1892).

**Spectren des Neodyms.***Absorption.*

Neodymchlorid			Neodymnitrat in Salpetersäure	
Fors- ling	Nr. 1 <sup>13)</sup> Verfasser		Nr. 2	
$\lambda$ 689,2	$\lambda$ 689,1	schwach	$\lambda$ —	
679,8	680,0	sehr schwach	—	
672,0	672,0	sehr schwach	<b>670,1</b>	äusserst schwach
636,0	636,0	schwach	—	
628,5	628,0	schwach	—	
625,0	625,0	schwach	<b>622,0</b>	sehr schwach
621,5	621,5	sehr schwach	<b>619,5</b>	sehr schwach
583,4	583,5	sehr stark	<b>585,4</b>	sehr stark
580,8	580,8	stark	581,1	stark
578,5	579,0	stark	—	
575,4	—	schwach	—	
573,3	573,1	sehr stark	573,5	sehr stark
571,6	571,3	sehr stark	571,3	schwach
532,3	532,3	schwach	{ 533,3	} schwache Bande } Maximum nicht sichtbar
			{ 531,0	
525,4	525,6	stark, verschw.	<b>524,3</b>	stark
521,6	521,6	schwach	521,2	
520,5	520,5	stark	—	
512,0	512,0	stark	<b>513,7</b>	stark
511,0	—	schwach	—	
508,9	508,8	schwach	509,4	schwach
474,5	474,5	sehr stark	474,8	sehr stark
—	469,2	sehr schwach	468,5	schwach
459,5	459,6	schwach	461,0	schwach
434,0	433,9	schwach, verschw	434,0	sehr schwach
432,5	432,5	schwach	432,6	sehr schwach
427,3	427,3	schwach	427,5	sehr schwach > 432,6
380,6	—	schwach	—	
380,0	—	schwach	—	

<sup>13)</sup> Nr. der Spectraltafel.

*Absorption.*

Neodymchlorid mit Phosphorsäure		Neodymoxyd in Kaliumcarbonat	
Nr. 3		Nr. 4	
$\lambda$ 685,5	sehr schwach	$\lambda$ 686,5	schwach
677,9	sehr schwach	681,6	sehr schwach
670,5	sehr schwach	679,0	sehr schwach
—		669,4	sehr schwach > 679,0
—		649,0	äusserst schwach
—		—	} kaum wahrnehmbar
—		—	
585,0	stark	618,0	
582,5	sehr stark	600,3	schwach
579,0	stark	585,6	sehr stark
573,6	sehr stark	583,0	stark
571,8	stark	—	
532,0	schwach, gut sichtbar	574,0	sehr stark
524,5	schwach	572,0	sehr stark
522,5	sehr stark	538,0	sehr schwach
521,5	sehr schw. } Diff. Absorp-	525,0	sehr stark
511,5	stark } tion 514—510	523,0	sehr schwach
510,0	schwach } Maxima	—	—
—		514,6	stark
—		510,0	schwach
470,0	stark	476,0	schwach
459,0	schwach	466,0	} äusserst unscharf
—		455,3	
—	} Gesichtsfeld dunkel.	—	} Gesichtsfeld dunkel
—		—	
—		—	

*Reflexion.*

## Neodymophosphat

Waegner		Verfasser Nr. 5	
$\lambda$ —		2 628,1	sehr schwach
—		—	
—		622,0	} schwach
596,5	kaum sichtbar	616,0	
—		596,0	} äusserst schwach
580,5	stark	594,0	
—		<b>582,0</b>	sehr stark
577,7	schwach	—	
575,0	ziemlich stark	—	
571,9	schwach	<b>572,0</b>	sehr stark
531,0	sehr schwach	571,6	stark
524,8	sehr stark	—	
—		<b>524,0</b>	stark
522,5	sehr stark	—	
—		521,0	schwach
—		<b>512,6</b>	stark
—		510,2	schwach
—		—	
		501,2	äusserst schwach

Eine neutrale Neodymnitratlösung giebt genau dasselbe Spectrum wie eine Chloridlösung; setzt man dagegen Salpetersäure zum Nitrat, so werden die Bänder etwas verwaschen und es finden einige Verschiebungen statt. Mehrere schwache Absorptionsstreifen sind nicht mehr auffindbar. Diejenigen Bänder, bei welchen eine stärkere Ortsveränderung oder Abweichung in der Intensität stattgefunden hat, sind in der Tabelle durch den Druck hervorgehoben. In der Tabelle der Reflexionsspectren wurden von den Zahlen Waegner's nur diejenigen mit aufgenommen, welche Neodymbändern entsprechen.

*Praseodymspectren.* Es wurden untersucht die Absorptionsspectren des Chlorides, des Nitrates (gelöst in Salpetersäure), eines glasähnlichen Flusses mit 4 pC. Praseodymgehalt, des Chlorides in Phosphorsäurelösung, der Lösung des Oxydes in Kaliumcarbonat und des Reflexionsspectrums einer mit

Praseodym gefärbten Porzellanplatte. Der Praseodym enthaltende glasähnliche Fluss war ein Zufallsproduct, welches beim Verglühen von Praseodymabfällen mit Chlorbaryum und Calciumoxyd im hessischen Tiegel erhalten worden war. Die Masse war vollständig geflossen, lauchgrün gefärbt und durchsichtig. Die Analyse ergab:

CaO	53,90 pC.
BaO	4,67 pC.
MgO	1,13 pC.
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,32 pC.
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,97 pC.
SiO <sub>2</sub>	12,13 pC.
	100,12 pC.

Eine planparallel geschliffene Platte dieses „Glases“ von 0,15 cm Dicke wurde zwischen eine Auerlampe und den Spectralapparat gestellt und auf diese Weise das Spectrum erhalten (demnach Absorptionsspectrum).

### Spectren des Praseodyms.

#### *Absorption.*

		Praseodymchlorid		Praseodymnitrat in Salpetersäure	
Fors- ling	Nr. 6	Verfasser	Nr. 7		
λ 596,6	λ 596,6	stark	λ 591,3	schwach	
591,7	591,6	sehr stark	589,3	sehr stark	
481,3	481,2	sehr stark	481,5	stark	
468,7	468,7	stark	468,6	stark	
443,3	443,7	stark			

  

Praseodymglas		Praseodymchlorid m. Phosphorsäure	
Nr. 8		Nr. 9	
λ —		λ 595,0	schwach
591,4	äusserst schwach	591,0	sehr stark
481,3	stark	480,5	sehr stark
468,5	äusserst schwach	468,5	stark
		443,5	stark

Praseodymoxyd in Kaliumcarbonat	
Nr. 10	
$\lambda$ 595,0	} schwach, verschwommen stark, verschwommen, sehr schwach, verschwommen } von $\lambda$ 451,0 an ist das Gesichtsfeld dunkel.
581,5	
484,0	
470,3	

*Reflexion.*

Praseodymphosphat			
Waegner		Nr. 11	Verfasser
$\lambda$ 600,9	sehr schwach	598,0	stark
591,7	ziemlich schwach	589,2	sehr stark
484,3	ziemlich stark	483,0	sehr stark
—		468,6	schwach verschwommen
—		—	Gesichtsfeld dunkel

Zu dem Spectrum des Praseodymglases ist noch Einiges zu bemerken: Werther<sup>14)</sup> wollte die Absorptionsbänder des Didyms als Standardlinien verwenden und er versuchte Glasflüsse herzustellen, welche Didymoxyd enthielten, um Messungen in bequemer Weise vornehmen zu können. Die Schmelzversuche missglückten allerdings. Soret<sup>15)</sup>, dann Lommel<sup>16)</sup> und später Dimmer führten solche Messungen mit Erfolg aus, fanden allerdings ganz andere Werthe als die obigen. N. O. Witt<sup>17)</sup> hat durch Zusatz von 1—3 pC. Cerdioxyd schön gefärbte Gläser erhalten; Versuche, solche Gläser als Glasuren für Steingut zu verwerthen, misslangen, auch Versuche zum Färben von Porzellanmasse mit Cerdioxyd verliefen resultatlos. Diese

<sup>14)</sup> Journ. f. pract. Chem. **107**, 65 (1869).

<sup>15)</sup> Arch. sc. ph. et nat. [3] **4**, 261—292 (1880).

<sup>16)</sup> Wiedemann's Annalen **24** [2], 288—291 (1885).

<sup>17)</sup> Chem. Ind. **19**, 156 (1896); Jahrbuch üb. d. Fortschritte d. chem. Technol. 1896, 449.



Gläser bieten lediglich ein wissenschaftliches Interesse, insofern als sie die Beobachtung der Absorptionsspectren in bequemer Weise ermöglichen; man darf dabei aber nicht vergessen, dass solche Spectren sehr verschieden sind von denen der Salzlösungen. Dagegen glauben wir die auf Porzellan eingebrannten Phosphate empfehlen zu können zur Aichung von Spectralapparaten.

*Samariumspectren.* Für die Messung der Absorptionsspectren des Samariums stand uns fast völlig reines Samariumoxyd zur Verfügung. Das Reflexionsspectrum wurde nicht beobachtet. Es wurden folgende Werthe erhalten:

Samariumchlorid		Samariumnitrat in Salpeters.		
Thalén <sup>18)</sup>	Nr. 12	Verfasser	Nr. 13	
$\lambda$ —	$\lambda$ 574,0	schwach	$\lambda$ 579,0	schwach
555,1	559,0	schwach	561,4	schwach
551,0	—	—	—	—
549,0	—	—	—	—
546,0	—	—	—	—
545,0	—	—	—	—
—	522,0	sehr schwach	522,0	äusserst schwach
504,4	510,2	kaum sichtbar	—	—
—	500,5	schwach	500,5	schwach
491,9	497,8	schwach	497,7	schwach
491,05	485,0	stark	485,0	schwach
478,5	479,0	sehr stark	478,6	sehr stark
478,25	477,5	stark	—	—
472,8	473,3	stark	472,5	stark
464,85	465,0	schwach	466,0	schwach
—	462,7	sehr stark	463,5	sehr stark
—	461,0	stark	461,0	stark
447,75	451,8	sehr schwach	452,4	sehr schw., verschw.
445,75	444,6	schwach	445,0	} Gesichtsfeld dunkel
442,4	—	} Gesichtsfeld dunkel	—	
429,65	—		—	
428,0	—		—	
425,6	—		—	

<sup>18)</sup> Thalén, Journ. d. Phys. 2 [2], 446 (1883).

Samariumchlorid mit Phosphorsäure		Samariumoxyd in Kaliumcarbonat	
Nr. 14		Nr. 15	
2576,0	schwach	2580,9	schwach
559,0	schwach	565,9	äusserst schwach
521,5	sehr schwach	—	
510,8	kaum sichtbar	500,4	äusserst schwach
502,0	schwach	492,7	schwach
498,5	schwach	488,0	sehr schwach
485,0	stark	482,0	stark
478,0	sehr stark	478,9	sehr stark
476,6	stark	—	fehlt
471,8	schwach	475,7	stark
465,6	stark	465,0	schwach
463,6	sehr stark	464,0	sehr stark
459,9	stark	459,0	stark
452,5	sehr schwach	452,3	sehr schwach
439,0	Uebergang in's Dunkle	448,4	äusserst schwach verschw.

### Muthmann, Weiß-Heramhof, Absorptions- und Reflexionsspectren einiger seltener Erden.



