

Genauigkeit der quantitativen radiometrischen Analysen nach Hevesy-Paneth und nach dem Verdünnungsverfahren

Von Dr. OSWALD RIEDEL

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Für die Genauigkeit der Ergebnisse radiometrischer Analysen sind neben Wäge- und Pipettierfehlern vor allem die endliche Dauer der Zählzeiten und die Unschärfe der Aktivitätseichung wesentlich. Es wird gezeigt, wie sich die Eichdaten möglichst genau und doch einfach gewinnen lassen. Der Einfluß aller Fehlermöglichkeiten wird nach der Gaußschen Methode der Fehlerrechnung verfolgt. Sämtliche zur Berechnung des „Mittleren Fehlers“ eines Analysenergebnisses nötigen Formeln sind angegeben; erläutert wird das Verfahren an speziellen Beispielen. Durch Kontrollanalyse wird gezeigt, daß die Befunde auf wenige Prozente genau sind.

Die Ungenauigkeit eines Ergebnisses einer quantitativen Analyse röhrt — ganz allgemein — von Wäge- und Pipettierfehlern her, gegenüber welchen die eigentliche Ablesungsgenauigkeit der bei der Analyse verwendeten Instrumente, wie etwa von Kolorimetern oder ähnlichen, verschwindend gering ist. Bei den radiometrischen Methoden mit Hilfe radioaktiver Isotope ist dagegen der instrumentelle Fehler durchaus beachtlich, so daß verfolgt werden muß, wie sich sämtliche möglichen Fehler auf das Ergebnis auswirken.

Für die radiometrischen Analysen nach v. Hevesy und Paneth und nach dem Verdünnungsverfahren sind notwendig: 1.) die Bestimmung der Zählraten mit kernphysikalischen Zählapparaturen und 2.) der Vergleich der festgestellten Zählraten mit einer Eichkurve, welche die Zählrate einer aktivitätsnormierten Substanz als Funktion ihrer Schichtdicke angibt. Im folgenden werden nach den Grundsätzen der Fehlerrechnung die einzelnen Fehlerursachen berücksichtigt, so daß schließlich die Genauigkeit des Analysenbefundes durch seinen mittleren Fehler angegeben werden kann.

Die Fragen werden so untersucht, wie sie sich aus der Arbeit von Götte und Theis¹⁾ ergaben; auch die im folgenden gebrachten Beispiele und Tabellen sind den Analysenprotokollen entlehnt, welche diese beiden Verfasser zur Verfügung stellten. An Hand der allgemeinen Formeln, erläutert an den speziellen Beispielen, sind unschwer auch andere, ähnlich gelagerte analytisch-chemische Fragestellungen zu behandeln.

Der „Mittlere Fehler“

Die Genauigkeit eines Meßergebnisses x wird nach der üblichen, durch Gauß begründeten Methode der Fehlerrechnung^{2, 3, 4)} durch den „Mittleren Fehler“ $\pm \delta x$ ausgedrückt. Eine Angabe „ $x = 205 \pm 8$ “ bedeutet, daß, wenn etwa tausendmal der Wert x bestimmt wurde, von diesen 1000 Meßwerten ungefähr 680 im Intervall 197...213 liegen werden. Im Bereich $x \pm 2\delta x$, das ist hier das Intervall 189...221, liegen etwa 95% aller gefundenen Werte, also hier ungefähr 950 Messungen; $\pm 2\delta x$ ist der „95%-Fehler“.

Der mittlere Fehler $\pm \delta x$ ist im allgemeinen aus der Summe der einzelnen Fehlerquadrate zu berechnen. Bei kernphysikalischen Zählungen aber steht der mittlere Fehler der gezählten Impulse außerdem mit dieser Anzahl selbst in Verbindung.

Wurden etwa mit einem Zählrohr während einer Zeit $T = 4$ min, $N = 7349$ Impulse registriert, so ist der mitt-

lere Fehler dieser Anzahl $\sqrt{N} = \pm 85,7$ Imp., die Zählrate beträgt $z = N/T = 1837$ Imp./min, ihr mittlerer Fehler $\pm \delta z = \sqrt{N}/T \approx \pm 21$ Imp./min. Der Nulleffekt der betreffenden Anordnung, mit der dieses in der ersten Zeile der Tab. I vorkommende Datum gefunden wurde, betrug 20 Imp./min. In die Tabelle einzutragen ist also $z = 1817 \pm 21$ Imp./min. Es ist

$$\delta z = \pm \sqrt{\frac{N}{T}} \text{ [Imp./min]} \quad (1)$$

der mittlere Fehler einer Zählrate z oder, weil $N = zT$ ist,

$$\delta z = \pm \sqrt{\frac{z}{T}} \text{ [Imp./min].} \quad (1a)$$

Wie sich noch zeigen wird, ist es bei der radiometrischen Analyse angebracht, den relativen mittleren Fehler $\pm \delta z/z$ sämtlicher in einer Meßreihe vorkommenden Zählraten z ungefähr gleich groß zu halten. Hierzu müssen die Zählzeiten T ungefähr der Formel

$$T = \frac{1}{(\delta z/z)^2} \cdot \frac{1}{z} \quad (2)$$

entsprechen. Soll z.B. eine Zählrate von etwa 600 Imp./min mit einem mittleren Fehler von $\pm 2\%$ festgestellt werden, also $\delta z/z = 2 \cdot 10^{-2}$, dann muß ungefähr 4,2 min lang gezählt werden.

Die Fehlerfortpflanzung

In welchem Maße die einzelnen Meßfehler im Endergebnis mitwirken, wird durch die Regeln der „Fehlerfortpflanzung“ bestimmt.

In der analytischen Chemie stellt sich die gesuchte Menge x meist und auch hier so dar, daß mehrere Größen u, v, w, \dots teils als Multiplikatoren, teils als Divisoren auftreten. Sind $\pm \delta u, \pm \delta v$ usw. die mittleren Fehler dieser Größen, dann ist der relative mittlere Fehler der gesuchten Größe x gegeben durch

$$\pm \frac{\delta x}{x} = \sqrt{\left(\frac{\delta u}{u}\right)^2 + \left(\frac{\delta v}{v}\right)^2 + \left(\frac{\delta w}{w}\right)^2 + \dots} \quad (3)$$

Es kommt auch vor, meist in den Zwischenstadien, daß irgendwelche Mengen gewisser Verbindungen additiv zugesetzt werden, nach dem Schema $x = u + v + w$. Hier gilt dann

$$\pm \delta x = \sqrt{(\delta u)^2 + (\delta v)^2 + (\delta w)^2 + \dots} \quad (4)$$

Dieselbe Formel gilt auch für die Subtraktion.

Den Regeln der Fehlerfortpflanzung unterliegen nur die kleinen, unwillkürlich gemachten Fehler. Die einzelnen Messungen einer Größe sollen demnach möglichst genau sein. Grobe Irrtümer — anstatt 100 mg werden 200 mg abgewogen — oder systematische Fehler, z. B. ein um 5° verdrehter Teilkreis eines Refraktometers, werden vom

¹⁾ H. Götte u. G. Theis, diese Ztschr. 67, 637 [1955].

²⁾ B. Baule: „Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs“, Band II. S. Hirzel-Verlag, Stuttgart 1947.

³⁾ G. Friedlander u. J. W. Kennedy: „Introduction to Radiochemistry“, John Wiley & Sons, New York 1949.

⁴⁾ H. Margenau u. G. M. Murphy: „The Mathematics of Physics and Chemistry“. D. van Nostrand, New York 1943, S. 500.

Begriff des mittleren Fehlers nicht gedeckt. Die Güte von Zählgeräten insbesondere liegt darin, daß sie die rein statistische Aufeinanderfolge der elementaren Emissionsakte getreu wiedergeben sollen. Im Zweifelsfalle sind die vom Zähler angegebenen Impulszahlen zuvor in einem besonderen Versuch auf ihre statistische Reinheit zu prüfen^{5).}

Radiometrische Analyse

Das Verfahren von v. Hevesy und Paneth

Zur Aufnahme einer Eichkurve, nämlich zur Herstellung von etwa 20 bis 30 Präparaten verschiedener Schichtdicken, kann die radioaktiv markierte Ausgangsverbindung nicht direkt verwendet werden, da ihre Aktivität in der Regel zu hoch für einwandfreie Zählungen sein wird. Es werden vielmehr b mg einer Eichsubstanz (Bariumsulfat) hergestellt, die a µg der markierten Verbindung (Thioharnstoff) enthalten. Über die einzustellende Stärke der Markierung vgl.¹⁾.

Die zu bestimmende Quantität x µg (Thioharnstoff) wird in c mg (Bariumsulfat) ausgefällt und verrät sich durch eine Zählrate z_2 [Imp./min], es ist¹⁾

$$x \text{ [µg]} = c \frac{a}{b} f z_2 . \quad (5)$$

Darin ist z_1 die Zählrate, die ein aus Eichsubstanz bestehendes Präparat der gleichen Schichtdicke besäße. Im allgemeinen werden die Zählungen z_2 einige (t) Tage später vorgenommen als die Aufnahme der Eichkurve. Infolge der endlichen Lebensdauer des betreffenden Isotops muß daher ein Faktor

$$f = e^{\lambda t} \quad (6)$$

berücksichtigt werden. Die Zerfallskonstante λ ergibt sich aus der Halbwertszeit τ ,

$$\lambda = \frac{0,693}{\tau} . \quad (7)$$

Die Halbwertszeit τ ist nicht ganz genau bekannt, sondern sie ist mit einem Fehler behaftet; auch die Zeit t wird infolge der endlichen Dauer der Zählungen selbst unsicher sein. Durch Fehlerfortpflanzung ergibt sich für den relativen mittleren Fehler des Faktors der Wert

$$\pm \frac{\delta f}{f} = \lambda t \sqrt{\left(\frac{\delta \tau}{\tau}\right)^2 + \left(\frac{\delta t}{t}\right)^2} . \quad (8)$$

Am Ergebnis x entsteht insgesamt der Fehler

$$\delta x = \pm x \sqrt{\left(\frac{\delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\delta(a/b)}{a/b}\right)^2 + \left(\frac{\delta f}{f}\right)^2 + \left(\frac{\delta z_1}{z_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta z_2}{z_2}\right)^2} . \quad (9)$$

Wie groß sind nun die einzelnen Bestandteile von δx ? — Die Menge c betrug 200 bis 300 mg. Man darf annehmen, daß eine solche Masse mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0,1$ mg gewogen wird; $\delta c/c$ ist demnach von der Größenordnung 10^{-4} und also nur gering. — Die Halbwertszeit des Isotops ^{35}S ist schon mehrfach gemessen worden; den vorliegenden Daten⁶⁾ dürfte der Ansatz $\tau = 87,5 \pm 0,5$ Tage am besten gerecht werden. Es ist also $\lambda = 7,915 \cdot 10^{-3}$ [1/Tag] und $\pm \delta \tau/\tau = 6 \cdot 10^{-3}$. Als Beispiel für die Zeit t sei eine Analyse betrachtet, bei der die Eichung am 18. Nov., die Bestimmung am 14. Dez. 1954 stattfand. Rechnet man von mittags bis mittags, dann ist $t = 26$ Tage. Die für die Zählungen selbst benötigte Zeit wird durch den Ansatz $\delta t = \pm 0,5$ Tage ausreichend berücksichtigt. Gemäß Gl. (8) wird dann $\delta f/f = \pm 4 \cdot 10^{-3}$, das ist weniger als $1/2\%$.

⁵⁾ O. Riedel, Nucleonics 12, No. 6, 64 [1954].

⁶⁾ J. M. Hollander, I. Perlmann u. G. T. Seaborg, Rev. mod. Physics 25, 469 [1953].

Pipettier- und Wägefehler

Da die Größe a/b auf ziemlich verwickelte Weise zu stande kommt, läßt sich über den mittleren Fehler $\delta(a/b)$ von vornherein nichts sagen, sondern der Vorgang muß in seinen einzelnen Stufen betrachtet werden. Das geschehe an Hand einer auch später, S. 647, als Beispiel herangezogenen Analyse:

1.) Bei der Umwandlung des Thioharnstoffs in Sulfat-Ionen geht die Aktivität von je 100 µg Thioharnstoff auf je 126,1 µg = 0,0013 mMol Sulfat über.

2.) Herstellung der Standardlösungen. Die Menge $g_1 = 100$ mg markierter Thioharnstoff („Versuchsthioharnstoff“, VTh.) wurde vollständig voraus, die Veraschungslösung wurde im gezeigten Kolben auf $v_1 = 1000 \text{ cm}^3$ aufgefüllt. Die Lösung enthält pro cm^3 die Aktivität von 100 µg VTh.

3.) Das Eich-Bariumsulfat kann aus dieser Lösung nicht direkt hergestellt werden, da dann die Präparate zu gewichtsarm wären. Es werden daher $v_3 = 20 \text{ cm}^3$ der Lösung mit 20 mMol Schwefelsäure, nämlich mit $g_4 = 1,9616$ Gramm, vermischt. Das aus dieser Flüssigkeit ausgefällte Bariumsulfat enthält dann pro 1,0013 mMol ($\approx 1,00$ mMol) die Aktivität von 100 µg VTh.

Die einzelnen Größen mit ihren vermutlichen mittleren Fehlern sind:

Einwaage: $g_1 \pm \delta g_1 = 100 \pm 0,1$ mg;

Auffüllung: $v_2 \pm \delta v_2 = 1000 \pm 0,1 \text{ cm}^3$;

Abpipettierung: $v_3 \pm \delta v_3 = 20 \pm 0,05 \text{ cm}^3$;

Schwefelsäuremenge: $g_4 \pm \delta g_4 = 1961,6 \pm 2$ mg.

Die geschätzten Werte für δg_1 , δv_2 usw. dürfen nicht zu niedrig angesetzt werden, im Zweifelsfalle ist hier ein Irrtum nach oben besser.

Beim Veraschen und Fällen wird aus der VTh.-Menge g_1 eine Bariumsulfat-Menge g'_1 und aus der Menge g_4 an H_2SO_4 wird eine Bariumsulfat-Menge g'_4 , es ist $g'_1 \pm \delta g'_1 = 3,0665$ ($g_1 \pm \delta g_1$) und $g'_4 \pm \delta g'_4 = 2,3799$ ($g_4 \pm \delta g_4$). Um die mittleren Fehler $\delta g'_1$ und $\delta g'_4$ zu erhalten, genügt es, für die Molverhältnisse die abgerundeten Zahlen 3, 1 und 2,4 zu benutzen. Das Ergebnis ist eine Gesamtmenge von g_5 mg Bariumsulfat, in welcher die ursprüngliche Aktivität von g_1 vollständig enthalten ist. Es ist

$$g_5 = g'_1 \frac{v_2}{v_3} + g'_4 . \quad (10)$$

Da von der Substanz VTh. die Menge $g_1 v_3/v_2$ angewandt wurde, ist der Quotient a/b gegeben durch:

$$\frac{a}{b} = \frac{g_1}{g_5} \frac{v_3}{v_2} . \quad (11)$$

Für den Fehler gilt gemäß Gl. (3):

$$\frac{\delta(a/b)}{a/b} = \pm \left[\left(\frac{\delta g'_1}{g'_1} \right)^2 + \left(\frac{\delta v_3}{v_3} \right)^2 + \left(\frac{\delta v_2}{v_2} \right)^2 + \left(\frac{\delta g'_4}{g'_4} \right)^2 \right]^{1/2} . \quad (12)$$

Der hier eingehende mittlere Fehler von g_5 ist gemäß der Gl. (10) ebenfalls nach den Regeln der Fehlerfortpflanzung zu berechnen:

$$\delta g_5 = \pm \left\{ \left(g'_1 \frac{v_2}{v_3} \right)^2 \left[\left(\frac{\delta g'_1}{g'_1} \right)^2 + \left(\frac{\delta v_3}{v_3} \right)^2 + \left(\frac{\delta v_2}{v_2} \right)^2 \right] + \delta g'_4 \right\}^{1/2} . \quad (13)$$

Werden die bereits mitgeteilten Werte für die einzelnen Fehler eingesetzt, so ergibt sich

$$\frac{\delta(a/b)}{a/b} = \pm \sqrt{8,3 \cdot 10^{-6}} \approx \pm 3 \cdot 10^{-3} . \quad (14)$$

Weiterhin gehen in $\pm \delta x$, den Fehler des Ergebnisses, noch ein der Zählratenfehler $\pm \delta z_2$ und der Eichkurvenfehler $\pm \delta z_1$ ein. Während der Fehler $\pm \delta z_2$ gemäß Gl. (1a) einfach durch die Zähldauer bedingt ist, röhrt der Fehler $\pm \delta z_1$ aus der Ungenauigkeit der Eichkurve her; S. 647 wird diese Frage eingehend erörtert werden.

Das Verdünnungsverfahren

Auch hier muß zur Aufnahme der Eichkurve die markierte Verbindung (VTh.) erst im Verhältnis $1:p$ verdünnt werden. In der Analyse wird die unbekannte VTh.-Menge auf Grund ihrer Zählrate z_1 bestimmt, nachdem a mg derselben Verbindung (Thioharnstoff), aber in inaktiver Form, zugesetzt worden sind. Die gesuchte Menge x beträgt dann

$$x \text{ [mg]} = \frac{a}{\frac{z_1 \cdot p}{z_2 \cdot f} - 1} \quad (15)$$

Bei Anwendbarkeit des Verdünnungsverfahrens wird durch den [nach Gl. (3) berechenbaren] mittleren Fehler des Terms $z_1 \cdot p / z_2 \cdot f$ eine Grenze gezogen. Der Nenner in Gl. (15) muß einen Wert haben, der beträchtlich größer ist als der mittlere Fehler des Terms, praktisch wird man die Größe $z_1 \cdot p / z_2 \cdot f$ nicht kleiner als etwa 2 setzen lassen. Im vorliegenden Fall hatte dieser Term sogar die Größenordnung 10^2 , die Zahl 1 im Nenner ist dann für die Berechnung von δx vernachlässigbar.

Gl. (3) angewandt, ergibt:

$$\delta x = \pm x \left[\left(\frac{\delta a}{a} \right)^2 + \left(\frac{\delta p}{p} \right)^2 + \left(\frac{\delta f}{f} \right)^2 + \left(\frac{\delta z_1}{z_1} \right)^2 + \left(\frac{\delta z_2}{z_2} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (16)$$

Den vermutlichen relativen mittleren Fehler der Einwaage $a = 1000$ mg darf man mit $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ veranschlagen. Die Genauigkeit von p ergibt sich daraus, daß $100,0 \pm 0,1$ mg VTh. mit $9,900 \text{ g} \pm 1 \text{ mg}$ inaktivem Thioharnstoff gemischt wurden, daher ist $\delta p/p = \pm \sqrt{10^{-6} + 10^{-8}} \approx 10^{-3}$. Für die anderen Teilfehler gilt das bereits Gesagte.

Die Eichkurven

Die Eichkurve stellt die Zählrate als Funktion der Schichtdicke s dar; sie hat den Zweck, die Zählraten z_1 zu bestimmen. Es ist anzustreben, die Kurve mathematisch durch eine Funktion $y = y(s)$ auszudrücken, so daß die benötigten z_1 -Werte genau errechnet werden können und nicht nur mehr oder minder ungenau aus einer graphischen Darstellung abgelesen werden müssen.

Gleichung der Kurven

Das Beispiel von Bild 1 gilt für die Thioharnstoff-Präparate der Verdünnungsanalysen. Aus der Lage der Meßpunkte sieht man, daß die Kurve durch den Nullpunkt

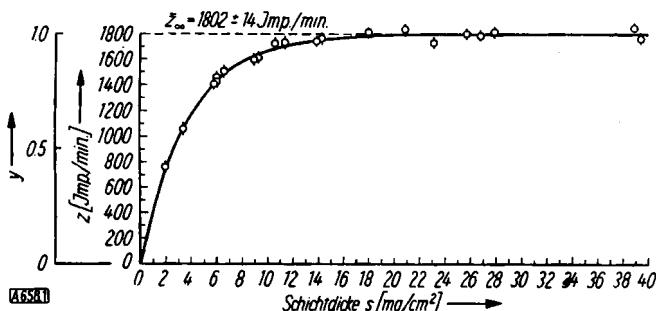


Bild 1

Eichkurve der Thioharnstoff-Präparate. Die senkrechten Striche an den experimentellen Punkten deuten deren mittleren Fehler an, welcher nach Gl. (1a) berechnet wurde

gehen und Sättigungsverhalten zeigen soll. Die Exponentialfunktion

$$y = 1 - a^{-ps} \quad (17)$$

hat diese Eigenschaften und, obgleich sie transzendent ist, kann sie leicht und rasch berechnet werden, wenn $a = 10$ gewählt wird, so daß die Werte von a^{-ps} einfach der dekadischen Logarithmentafel entnommen werden können.

Physikalisch gesehen handelt es sich bei der Eichkurve um den Vorgang der Selbstabsorption von β -Strahlung.

Die Absorption von β -Strahlen in irgendwelchen Materialien folgt annähernd einem Exponentialgesetz $e^{-\mu s}$, für die hier vorliegende Strahlung des ^{35}S ist $\mu \approx 0,15$. Demgegenüber hat der weiter unten berechnete Parameter ρ , bezogen auf die Basis e , einen Wert von etwa 0,27, ist also ganz verschieden von μ . Zwischen Eichkurve und Absorptionskoeffizient μ besteht offenbar kein Zusammenhang; beim Zustandekommen der Eichkurve wirken tatsächlich so viele verschiedene Faktoren mit (Material von Präparat und Unterlage, Form des β -Spektrums, Geometrie der Zählanordnung und anderes), daß ihre genaue Form unmöglich physikalisch erklärt werden kann.

Indes muß hier auf zwei Erscheinungen hingewiesen werden, die praktische Bedeutung haben:

1.) Es kann vorkommen, daß die Kurve nicht durch den Nullpunkt geht; sie kann dann nicht mehr durch eine Funktion der Form Gl. (17) wiedergegeben werden, es läßt sich somit kein ρ berechnen. Die Ursache für diesen Effekt ist, außer in der Rückstreuung durch die Unterlage und die Schicht des Präparates, darin zu suchen, daß die einzelnen Schichten von Unterlage, Präparat, Luftzwischenraum und Zählrohrfenster unterschiedliche Absorptionskoeffizienten μ haben. Dieser Übelstand läßt sich manchmal dadurch beheben, daß Zählrohre mit anderen Fenstern benutzt und Abstand und Unterlage des Präparates verändert werden. Der Effekt tritt kaum erst auf, wenn man sich sowohl bei der Eichung als auch bei der Analyse selbst auf solche Präparatdicken beschränkt, die im mittleren und oberen Teil der Kurve liegen. Vor allem ist es anzustreben, nicht mit den dünnsten Schichten zu arbeiten, vgl. S. 647.

2.) Bestände die Strahlung des Präparates nur aus β -Teilchen, dann müßten die im Sättigungsgebiet gemessenen Punkte auf einer waagerechten Geraden liegen. Die β -Teilchen werden indes – im Präparat selbst oder anderswo – abgebremst, wobei eine Bremsstrahlung entsteht. Das Zählrohr weist die Quanten dieser harten Röntgenstrahlung zu einem gewissen Prozentsatz ebenfalls nach; der geradlinige Teil der Kurve verläuft dadurch nicht genau waagerecht, sondern steigt an. Soll aber die Exponentialfunktion, Gl. (17), zutreffen, darf die Steigung nicht nennenswert sein. Deshalb darf die spezifische Aktivität der Präparate nicht zu stark eingestellt werden, was ein Zählrohr erfordert, das genügend empfindlich für β -Teilchen ist; es hat ferner keinen Sinn, weitere Meßpunkte bis zu sehr hohen Schichtdicken hinauf aufzunehmen.

Der Sättigungsordinate $y = 1$ entspricht die bei dicken Schichten erreichte Zählrate z_∞ . Die Größe y ist somit als eine normierte Zählrate aufzufassen:

$$y = y(s) = \frac{z(s)}{z_\infty}. \quad (18)$$

Berechnung von z_∞

Diese Größe z_∞ wird aus allen den Meßpunkten berechnet, die im waagerechten geraden Teil der Kurve liegen. Im gegebenen Fall von Bild 1 sind hierzu alle Punkte heranzuziehen, die von der Schichtdicke $s = 18,0 \text{ mg/cm}^2$ an aufwärts gefunden wurden.

Nach Gauß ist der wahrscheinliche Wert einer Größe a ihr Mittelwert \bar{a} :

$$\bar{a} = \frac{\sum a}{n}. \quad (19)$$

Der mittlere Fehler des Mittelwertes ist

$$\delta \bar{a} = \pm \sqrt{\frac{\sum a^2}{n(n-1)}}. \quad (20)$$

Darin ist n die Anzahl der einzelnen Messungen; v sind die Fehler der einzelnen Meßwerte:

$$v = \bar{a} - a . \quad (21)$$

Σv^2 ist die Summe der n einzelnen, verschieden großen Fehlerquadrate. Der mittlere Fehler $\pm \delta a$ eines einzelnen Meßwertes ist um den Faktor \sqrt{n} größer, nämlich

$$\delta a = \pm \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{(n-1)}} . \quad (22)$$

In Tab. 1 werden nach diesen Formeln für den in Bild 1 dargestellten Fall die Werte von \bar{z}_∞ , $\delta \bar{z}_\infty$ und δz_∞ berechnet. Nach Gl. (1a) ist jedoch ebenfalls ein mittlerer Fehler auszurechnen,

$$\delta z_\infty = \pm \sqrt{\frac{\Sigma v^2}{T}} . \quad (23)$$

Die Zähldauer betrug hier $T = 4$ min; für diesen Fehler ergibt sich demnach ein Wert von etwa ± 21 Imp./min; er ist in die zweite Spalte der Tab. 1 miteingetragen.

Nr.	z_∞ [Imp./min]	v	v^2
1	1817 ± 21	-15	225
2	1841 ± 22	-39	1520
3	1732 ± 21	+70	4900
4	1804 ± 21	+2	4
5	1789 ± 21	+13	169
6	1820 ± 22	-18	324
7	1850 ± 22	-48	2304
8	1766 ± 21	+36	1300
$n = 8$	$1802 = z_\infty$		$10743 = \Sigma v^2$

$$\begin{aligned} \text{Tabelle 1. Berechnung von } \bar{z}_\infty &\pm \delta z_\infty \\ \delta \bar{z}_\infty &= \pm \sqrt{10743/7 \cdot 8} \\ &= \pm 14 ; \\ \delta z_\infty &= \pm \sqrt{10743/7} \\ &= \pm 39 . \end{aligned}$$

Wäre das Kollektiv der z_∞ -Werte in Tab. 1 vollkommen statistisch rein, dann müßten die mit den Gln. (22) und (23) gewonnenen Werte für den mittleren Fehler miteinander übereinstimmen. Ist, wie hier, der mit der Summe der v^2 berechnete Fehler der größere, so zeigt das, daß die Ungenauigkeit der Zählraten nicht allein durch die endliche Dauer der Zählzeiten T und damit durch die Statistik des radioaktiven Zerfalls allein bedingt wird, Gl. (1a), sondern daß noch weitere Fehlerursachen hinzukommen. Vor allem ist festzuhalten, daß der mittlere Fehler nach Gl. (23) derjenige ist, der sicher mindestens vorhanden ist. Aus Gl. (20), (22) und (23) folgt für den mittleren Fehler des Mittelwertes

$$\pm \delta \bar{z}_\infty = \sqrt{\frac{\bar{z}_\infty}{nT}} \quad (24)$$

als der jedenfalls mindestens vorhandene Wert. Im vorliegenden Fall beträgt dieser $\pm 7,5$. Er wird überschritten, denn das Ergebnis $\bar{z}_\infty = 1802$ hat den mittleren Fehler ± 14 . Diese Genauigkeit kann jedoch als genügend gelten; die y -Werte nach Gl. (18) sind also mit $z_\infty = 1802$ zu berechnen.

Berechnung des Parameters ρ

Welcher Parameter ρ muß der Funktion

$$y = 1 - 10^{-\rho s}$$

gegeben werden, damit sie sich den vorhandenen Meßpunkten am besten anschmiegt? Auch diese Frage wird nach einem auf dem Gaußschen Fehlerausgleich beruhenden Verfahren gelöst⁴⁾.

Die experimentell gewonnenen Punkte, nämlich alle diejenigen, die nicht bereits zur Berechnung von \bar{z}_∞ herangezogen worden waren, mögen die Koordinaten s_i und y_i besitzen. Der Fehler v_i eines einzelnen Punktes ist dann, ganz ähnlich wie bei Gl. (20), gegeben durch

$$v_i = y(s_i) - y_i , \quad (25)$$

wobei $y(s_i)$ der berechnete Wert $y = 1 - 10^{-\rho s_i}$ ist. Das beste ρ kann nach Gauß in einem verhältnismäßig komplizierten Rechenvorgang erhalten werden. Etwas weniger exakt, aber kürzer und einfacher ist die „Methode der Mittelwerte“. Ihr liegt die Tatsache zu Grunde, daß für den besten Wert die Summe aller Fehler v_i gleich null sein soll (z. B. ist in Tab. 1 $\Sigma v = +1$; die geringe Verschiedenheit von null kommt lediglich daher, daß für \bar{z}_∞ ein abgerundeter Wert benutzt wurde).

Auf Grund der Mittelwertsmethode entsteht, wie hier nicht abgeleitet werden soll, folgende Vorschrift zur Berechnung von ρ :

1.) Aus einer provisorisch durch die Punkte gelegten Kurve wird der Wert $s = s_{1/2}$ entnommen, das ist der Punkt, an welchem $y = 0,5$ wird. Damit berechnet man ρ_0 , einen Näherungswert für ρ :

$$\rho_0 = \frac{0,301}{s_{1/2}} . \quad (26)$$

Für die Meßpunkte der Tab. 1 war $s_{1/2} \approx 2,7$ mg/cm², so daß sich ergab $\rho_0 = 0,111$.

2.) Die gemessenen Punkte (y_i , s_i) wirken mit in der Korrekturgröße r :

$$r = 0,434 \cdot \frac{\sum (y_i + a^{-\rho_0 s_i} - 1)}{\sum (a^{-\rho_0 s_i} \cdot s_i)} . \quad (27)$$

3.) Der Parameter für die Eichkurve ist dann

$$\rho = \rho_0 + r . \quad (28)$$

Die Tab. 2 gibt das Schema, nach welchem r berechnet wurde; gemäß Gl. (27) ergibt sich $r = +0,434 \cdot 0,133 / 12,886 = +0,00448$, daher $\rho = 0,115$.

Mittlerer Fehler der mit ρ berechneten Zählraten z_1

In den mittleren Fehler des Ergebnisses der Analyse, Gl. (9) und (16), gehen die relativen Fehler $\delta z_1 / z_1$ der mit ρ zu berechnenden Zählraten $z_1 = y \bar{z}_\infty$ ein. Um den mittleren Fehler $\pm \delta y$ irgendeines berechneten Wertes $y = y(s)$ zu erhalten, werden in den letzten drei Spalten der Tab. 2

Nr.	$z_1 \pm \delta z_1$	s_i	y_i	$10^{-\rho_0 s_i}$	$y_i + 10^{-\rho_0 s_i} - 1$	$10^{-\rho_0 s_i} \cdot s_i$	$y(s_i)$	v_i	v_i^2
1	762 ± 14	2,0	0,422	0,600	+ 0,022	1,200	0,411	+ 0,011	$1,21 \cdot 10^{-4}$
2	1056 ± 16	3,4	0,585	0,423	+ 0,008	1,438	0,594	- 0,009	$0,81 \cdot 10^{-4}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
13	1796 ± 21	14,3	0,980	0,026	+ 0,006	0,372	0,977	+ 0,003	$0,09 \cdot 10^{-4}$
$n = 13$					$+ 0,133$	12,886			$16,97 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 2. Berechnung des Korrekturwertes r

$$\Sigma (y_i + a^{-\rho_0 s_i} - 1) = + 0,133; \Sigma s_i \cdot a^{-\rho_0 s_i} = 12,886; \pm \delta y = \sqrt{16,97/12} \cdot 10^{-4} = \underline{\underline{\pm 0,012}}$$

gemäß Gl. (25) die Fehler v_i und dann die Summe v_i^2 berechnet; ganz ähnlich wie in Gl. (22) gilt dann — vgl. z. B.?) —

$$\delta y = \pm \sqrt{\frac{\sum v_i^2}{n-1}} \quad (29)$$

Damit diese Formel angewandt werden kann, muß allerdings vorausgesetzt werden, daß die mittleren Fehler $\pm \delta z_i$ der einzelnen Zählraten z_i [welche sich gemäß Gl. (1a) aus den Zähldauern T ergeben] für sämtliche n gemessenen z_i ungefähr gleich groß sind. Bei den niedrigen Zählraten am Anfang der Kurve müssen daher entsprechend längere Zeiten T gewählt werden. Hält man diese Bedingung nicht ein, dann wären für die einzelnen z_i verschiedene große „Gewichte“ einzuführen, wodurch die Rechnung unnötig verzwickt und langwierig würde.

Der mittlere Fehler $\pm \delta y$ ist für alle y -Werte derselbe, im vorliegenden Falle beträgt er $\pm 0,012$. Der relative mittlere Fehler $\delta y/y = \delta z_1/z_1$, welcher ja schließlich in das Analysergebnis eingeht, wird für kleine Zählraten rasch größer. Daher ist es, wie Bild 2 veranschaulicht, unzweckmäßig, bei der Analyse mit Präparaten von weniger als etwa $s = 4 \text{ mg/cm}^2$ Schichtdicke zu arbeiten.

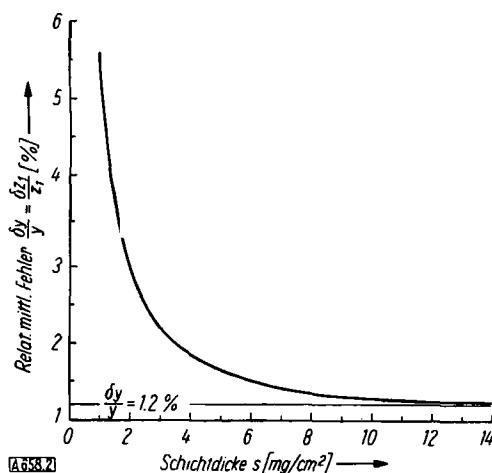


Bild 2

Relativer mittlerer Fehler der Eichungszählrate z_1 als Funktion der Schichtdicke, für das gleiche Beispiel, wie in Bild 1

Die Schichtdicke s wird immer als fehlerfrei angesehen. Das trifft nun zweifelsohne nicht ganz zu, ist aber rechnerisch zweckmäßig und ohne Schaden, da ja die gesamte Unsicherheit der Eichkurve sich im mittleren Fehler δy konzentriert und dieser in der Gestalt $\delta z_1/z_1$ in das Endergebnis eingeht.

Es sei erwähnt, daß auch eine Rechnung nach der strengeren Methode der Fehlerquadrate fast das gleiche liefert wie das Mittelwertsverfahren. Die nach beiden Methoden berechneten ρ -Werte unterscheiden sich für beide gegebenen Fälle von Bariumsulfat und Thioharnstoff jeweils nur um 1 bis 2%. Der Fehler $\pm \delta y$ war bei der strengeren Rechnung selbstverständlich kleiner, aber

⁷⁾ W. Großmann: „Grundzüge der Ausgleichsrechnung“, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954, S. 237.

nur in ganz unwesentlichem Maße. Die mitgeteilte vereinfachte Vorschrift ist also genügend zuverlässig. — Ein exakter Beweis für die Berechtigung der Mittelwertsmethode ist im allgemeinen nicht möglich, doch wurde ein solcher kürzlich für einen besonders einfachen Spezialfall erbracht.⁸⁾

Kontrollversuch nach der Hevesy-Paneth-Methode

An demselben Beispiel wurde schon S. 644 die Fehlerfortpflanzung behandelt; Tab. 3 enthält die übrigen Daten dieser Analyse. Es handelt sich hier um eine von fünf Kontrollanalysen mit bekannten Mengen an Thioharnstoff, welche die Zuverlässigkeit der Methode zeigten. Der Substanz (hier Apfelsinenschalen) wurde die bekannte Menge von $100 \mu\text{g}$ markiertem Thioharnstoff (VTh.) zugesetzt und geprüft, mit welcher Genauigkeit dieser Wert bei der radiometrischen Analyse wiedergefunden wird.

Der Parameter der zugrundeliegenden Eichkurve von BaSO_4 -Präparaten war $\rho = 0,119$. Eichung und Analyse wurden am selben Tage gemacht, der Faktor f , Gl. (5), ist daher gleich 1. Mit den Daten $c = 269,3 \text{ mg}$, $a = 100 \mu\text{g}$ und $b = 1,0013 \text{ mMol} = 233,7 \text{ mg}$ wird gemäß Gl. (5):

$$x [\mu\text{g}] = 115,1 z_1/z_1 .$$

Der mittlere Fehler von x ist nach Gl. (9) zu berechnen, der mittlere Fehler von a/b ist bereits bekannt, er beträgt nach Gl. (14) etwa 0,3%; $\delta c/c$ ist etwa $4 \cdot 10^{-4}$ und man sieht, daß fast nur die mittleren Fehler von z_1 und von z_2 für den mittleren Fehler von x ins Gewicht fallen. Die Güte der Zählapparatur und die Richtigkeit der Funktion $y(s)$ ist also — wenigstens im hier vorliegenden Falle — entscheidend für die Genauigkeit des Ergebnisses. Daß, wie hier, die anderen, durch Wägen und Pipettieren hineinkommenden Fehler fast vernachlässigbar sind, darf man jedoch nicht von vornherein annehmen, sondern man muß der Fehlerfortpflanzung nachgehen.

Die bei $n = 4$ verschiedenen Schichtdicken s [mg/cm^2] gefundenen Mengen x [μg] werden in einen Mittelwert \bar{x} zusammengezogen. Aus $\sum v_i^2$ wird hier ein mittlerer Fehler $\delta \bar{x} = \pm 0,41 \mu\text{g}$ errechnet. Dieser sehr kleine Fehler ist jedoch nicht real, denn er liegt unter dem Mindestwert. Es sind jetzt ebensolche Überlegungen anzustellen, wie bei der Berechnung von δz_∞ . Der kleinstmögliche mittlere Fehler $\pm \delta \bar{x}$ ergibt sich aus dem mittleren Fehler $\pm \delta x$ der Einzelmessung x ,

$$\delta \bar{x} = \pm \frac{8x}{\sqrt{n-1}} . \quad (30)$$

Das $\delta \bar{x}$ kann aber höchstens so klein sein, wie das Zusammenwirken der Fehler von c , a/b usw. gerade gestattet. Die dementsprechend nach Gl. (9) errechneten δx -Werte sind in Tab. 3 in der Spalte $x \pm \delta x$ mit eingetragen. Für die Berechnung von $\delta \bar{x}$ wird man vorsichtshalber das größte dieser vier δx heranziehen; gemäß Gl. (30) ergibt sich so $\delta \bar{x} = \pm 3,3 \mu\text{g}$. Die gesuchte Menge beträgt also $102,0 \pm 3,3 \mu\text{g}$.

Die hineingegebene Menge sollte $100 \mu\text{g}$ betragen, sie wurde folgendermaßen abgemessen: $g_2 = 100 \text{ mg VTh.}$ wurden gelöst und auf $v_4 = 1000 \text{ cm}^3$ aufgefüllt; das abpipettierte Volumen $v_3 = 1 \text{ cm}^3$ dieser Lösung enthält dann die gewünschte Menge $g_1 = 100 \mu\text{g}$,

$$g_1 = g_2 v_3/v_4 .$$

Die relativen mittleren Fehler können wie folgt angesetzt werden:

$$\frac{\delta g_2}{g_2} = \pm 10^{-3}, \quad \frac{\delta v_3}{v_3} = \pm 10^{-2}, \quad \frac{\delta v_4}{v_4} = \pm 10^{-4} .$$

Nach der Regel der Fehlerfortpflanzung, Gl. (3), ist dann

$$g_1 = 100 \pm 1 \mu\text{g} .$$

⁸⁾ M. Morduchow, J. appl. Physics 25, 1260 [1954].

	s	$z_1 \pm \delta z_1$	$(\delta z_1/z_1)^2$	$\rho \cdot s$	$y(s)$	z_1	$(8z_1/z_1)^2$	x	$8x/x$	$x \pm \delta x$	\bar{x}	v	v^2	$\delta \bar{x}$	$\bar{x} \pm \delta \bar{x}$
Bariumsulfat-Menge															
$c = 269,3 \pm 0,1 \text{ mg}$	9,91	$545 \pm 10,6$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	1,170	0,9324	622	$11,2 \cdot 10^{-4}$	101,0	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$101,0 \pm 3,9$					
	6,22	$482 \pm 10,0$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	0,741	0,8184	546	$14,4 \cdot 10^{-4}$	101,8	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$101,8 \pm 4,4$	102,0	-0,2	0,0		$\pm 3,3 \mu\text{g}$
$x = 115,1 z_1/z_1 \mu\text{g}$	5,52	$462 \pm 9,8$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,657	0,7797	520	$15,9 \cdot 10^{-4}$	102,3	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$102,3 \pm 4,6$		+0,3	0,1	3,3	
	4,37	$416 \pm 9,4$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	0,520	0,6980	466	$35,6 \cdot 10^{-4}$	103,0	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$103,0 \pm 6,6$		+1,0	1,0		
															$2,1 = \sum v_i$

Tabelle 3. Kontrollanalyse von $100 \mu\text{g}$ markiertem Thioharnstoff in Apfelsinenschalen

Auch die „bekannte“ Menge ist also um $\pm 1\%$ unsicher; g_1 und \bar{x} stimmen befriedigend miteinander überein. Auch die vier anderen Kontrollanalysen zeigten für \bar{x} ähnliche, auf etwa $\pm 3\%$ genaue Resultate.

Genauigkeit der sonstigen Analysen

Für die eigentlichen Analysen nach dem Verfahren nach v. Hevesy und Paneth oder nach dem Verdünnungsverfahren wurden ebenfalls die mittleren Fehler der Ergebnisse ausgerechnet. Wie es am Beispiel der Kontrollanalyse

vorgeführt wurde, ergab sich auch hier, daß die gesuchten Mengen Thioharnstoff mit mittleren Fehlern von nur 2 bis 4% des Endergebnisses \bar{x} behaftet waren.

Abschließend läßt sich feststellen, daß hinsichtlich der Genauigkeit die radiometrische Analyse in den hier behandelten beiden Formen vollwertig neben die anderen Verfahren der analytischen Chemie treten kann.

Eingeg. am 7. Mai 1955 [A 658]

Molare Extinktionskoeffizienten der Seltenen Erden und ihre analytische Nutzung

Von Prof. Dr. LUDWIG HOLLECK und Dipl.-Chem. LUDWIG HARTINGER

Aus dem Chemischen Institut der Hochschule Bamberg

Die Absorptionsspektren der Chloride von Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb wurden spektralphotometrisch aufgenommen und molare Extinktionskoeffizienten z. T. erstmalig bestimmt, z. T. neu vermessen. Ihre Verwendbarkeit zu analytischen Zwecken wird in Einzelheiten erläutert.

Die Absorptionsspektren der Seltenen Erden stellen mit ihren nahezu linienartigen Banden im ultravioletten und sichtbaren Teil des Spektrums sowie mit den etwas breiteren Banden im nahen Infrarot neben den Emissions- und Fluoreszenzspektren eine gute Möglichkeit dar, die Seltenen Erden in ihren Gemischen zu identifizieren. Ursache der schmalen Banden sind Übergänge der 4 f-Elektronen, die bei den Lanthaniden zur Vollbesetzung der 4. Schale hinzukommen. Diese Bandeneigenschaft zeigen noch die Actiniden mit ihrem ähnlichen Atombau. Die übrigen Elemente zeigen in Lösung, soweit sie überhaupt Licht absorbieren, mehr oder weniger breite Banden. Sofern man ein solches Element aus seinen Absorptionsbanden quantitativ bestimmen wollte — die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes vorausgesetzt — hat man das ganze Flächenintegral, $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \lg \frac{I_0}{I} d\lambda$ heranzuziehen. Bei den Seltenen Erden aber rücken die Integrationsgrenzen so eng zusammen, daß $\lg \frac{I_0}{I}$ am Maximum der Bande ein Maß für die Konzentration darstellen kann. Wie bereits für eine Reihe von Banden gezeigt werden konnte, ergibt sich hierbei in bestimmten Bereichen eine lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration.

Über die Absorptionsspektren der Seltenen Erden liegt eine umfangreiche Literatur vor. Die meisten Arbeiten, namentlich die älteren, befassten sich jedoch nur mit einzelnen Elementen und in eingeschränkten Spektralbereichen. Der Reinheitsgrad der untersuchten Präparate ist vielfach nicht, bzw. nicht hinreichend definiert. 1923 publizierte Yntema¹⁾ die mit einem Spektrographen aufgenommenen Absorptionsspektren von Pr, Nd, Sm, Dy, Ho, Er und Tm im Bereich 3500—7000 Å. Prandtl und Scheiner²⁾ brachten 1934 erstmals eine fast komplett Aufstellung heraus. Da mit ihrem Spektrographen nur der Bereich von 2200—7000 Å erfaßt wurde, fehlt das Yb, das nur eine Absorption im nahen Infrarot aufweist. In beiden Arbeiten wird auf eine gradlinige Abhängigkeit von Extinktion und Konzentration hingewiesen. Rodden³⁾ nahm die Absorptionsspektren mit einem Spektralphotometer von 3500 bis 10000 Å auf. In diesem Bereich wird das Gd nicht erfaßt und auch das Tb fehlt. Die Aufnahmen sind der damaligen Entwicklung der Spektralphotometer gemäß unzureichend. Die verwendeten Präparate wiesen außerdem z.T. ziemliche Verunreinigungen auf. Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes für die Seltenen Erden-Absorptionsbanden wurde festgestellt, bzw. bestätigt. Mit einem modernen Spektralphotometer

haben Moeller und Brantley⁴⁾ Werte für die Extinktionskoeffizienten ermittelt. Reine Präparate für Tb, Dy und Ho fehlten hierbei.

Schließlich sind noch Extinktionskoeffizienten von Wylie⁵⁾, Spedding^{6,7)} und Rodden angegeben worden. Wie aus den in Tabelle 1 aufgeführten Werten verschiedener Autoren zu ersehen ist, weisen deren Ergebnisse z.T. beträchtliche Abweichungen auf. Dies veranlaßt uns, die Ergebnisse unserer Messungen auch von jenen Seltenen Erden, deren Extinktionskoeffizienten bereits durch andere Autoren bekannt sind, zu veröffentlichen.

Zur Untersuchung der Absorptionsspektren der Seltenen Erden selbst haben die Spektrographen bis heute wegen ihres höheren Auflösungsvermögens bessere Ergebnisse gezeigt. Beim quantitativen Arbeiten sind sie jedoch wegen der großen Zahl von Fehlerquellen den Spektralphotometern, die sich für derartige Untersuchungen längst durchgesetzt haben, unterlegen. Wie eine Aufnahme des Gd durch Moeller und Moss⁸⁾ mit einem Cary-Spektralphotometer zeigte, hat das Spektralphotometer die Leistungen des Spektrographen hinsichtlich der Auflösung bereits erreicht. Wegen der Möglichkeit, Vergleichsspektren mit aufzunehmen, ist jedoch der Spektrograph zur exakten Registrierung der Bandenlage auch heute noch unentbehrlich.

Experimentelles

Die bei 900 °C geglühten Oxyde der Seltenen Erden wurden nach dem Erkalten im Exsikkator sofort eingewogen und in HCl gelöst. Die Lösung wurde zur Entfernung überschüssiger HCl eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die ausgefallenen Hydrolysaten mit einem Mikrotropfen HCl wieder gelöst und die Lösung in Meßkölbchen auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt.

Zur Aufnahme des Absorptionsspektrums wurde ein Unicam-Spektralphotometer (Typ SP 500) verwendet.

Lichtquellen: Wasserstoff-Lampe 2000—4000 Å
Wolfram-Lampe 4000—10250 Å

Durch genaues Ablesen kann die Einstellung der Wellenlänge

im Bereich 2000—2500 Å auf 1—2 Å
2500—3500 Å auf 2,5—5 Å
3500—4500 Å auf 5—10 Å
4500—6000 Å auf 10—20 Å
6000—10000 Å auf 25—50 Å genau geschehen

Im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich wurde mit einer Spaltbreite von 0,05 bzw. 0,04 mm gearbeitet. Bei Verwendung der Wasserstoff-Lampe mit 0,1 mm Spaltöffnung (unter 2500 Å; 0,2 mm) waren dies die geringsten Öffnungen in den betreffenden Bereichen, bei denen noch eine genügende Empfindlichkeit gewährleistet war. Die verwendeten Quarzküvetten hatten einen Lichtweg von 10 mm. Sie wurden vor jeder Aufnahme

¹⁾ L. F. Yntema, J. Amer. chem. Soc. 45, 907 [1923].

²⁾ W. Prandtl u. K. Scheiner, Z. anorg. allgem. Chem. 220, 107 [1934].

³⁾ C. J. Rodden, J. Res. nat. Bur. Standards 26, 557 [1941].
C. J. Rodden, ebenda 28, 265 [1942].

⁴⁾ T. Moeller u. J. C. Brantley, Analytic. Chem. 22, 433 [1950].

⁵⁾ A. W. Wylie, J. Soc. chem. Ind. 69, 143 [1950].

⁶⁾ F. H. Spedding u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 69, 2786 [1947].

⁷⁾ F. H. Spedding u. Mitarb., ebenda 69, 2812 [1947].

⁸⁾ T. Moeller u. F. A. J. Moss, ebenda 73, 3149 [1951].