

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].

mit Methanol (bzw. konz. HNO_3) und destilliertem Wasser gereinigt. In die trockenen Kävetten wurden die Lösungen eingefüllt und gegen destilliertes Wasser als Vergleich gemessen. Die Proben wurden danach auf das doppelte Volumen verdünnt und erneut gemessen, bis die Extinktion der stärksten Banden auf etwa 0,015 bis 0,020 gefallen war.

Die Messung der Bandenmaxima ergab für die Spaltöffnungen 0,04 und 0,05 mm gleiche Werte. Die Wellenlängeneinstellung wurde mit einer Nd-Sm-chlorid-Lösung geeicht, d. h. die Maxima auf die Prandlschen Werte eingestellt.

Versuchsergebnisse

Es wurden die Chlorid-Lösungen von Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, (Tb), Dy, Ho, Er, Tm und Yb durchgemessen. La, das noch keine 4 f-Elektronen besitzt und Cp, dessen 4 f-Schale vollbesetzt ist — ebenso das Y — weisen kein Absorptionspektrum auf. Das Ce zeigt im Ultravioletten, hauptsächlich unterhalb 2800 Å, starke Absorption. Analytisch lässt

es sich aber durch andere Methoden besser erfassen; wir verzichten daher hier auf die entspr. Werte.

Die in der Tabelle 1 angeführten Banden wurden nach folgenden Gesichtspunkten ausgewählt: 1.) große Empfindlichkeit; 2.) Erfüllung des *Lambert-Beerschen* Gesetzes für einen bestimmten Bereich; 3.) Möglichkeit zur analytischen Auswertung.

Es sind angeführt: Die obere Grenze, bei der das *Lambert-Beersche* Gesetz für die betreffende Bande noch gültig ist, die eigenen Werte für die molaren Extinktionskoeffizienten sowie die Werte der genannten Autoren. Die molaren Extinktionskoeffizienten wurden für jede einzelne Konzentration berechnet

$$\epsilon = \frac{\lg \frac{I_0}{I}}{c \cdot d}$$

Element	λ Å	Obere Gültig.-Grenze d. <i>Lambert-Beerschen</i> Gesetzes		Molare Extinktionskoeffizienten					
		Mol/l	g R_2O_3 /l	eigene Werte	Moeller	Brantley	Wylie	Spedding	Rodden
Pr	4440	0,1466	25	10,50	—	9,85	10,0	6,20/7,30	—
	4668	0,2932	50	4,64	—	—	—	—	—
	4819	0,1466	25	3,99	—	—	—	—	—
Nd	3465	0,1485	25	3,71	—	—	—	—	—
	3504	0,2971	50	2,91	—	—	—	—	—
	3538	0,1485	25	5,12	—	—	—	—	—
	5207	0,1485	25	4,51	4,33	4,33	—	—	—
	5752	0,1485	25	7,11	—	—	—	—	—
	7340	0,1485	25	6,76	—	—	6,80	6,13/6,27	—
	7840	0,0743	12,5	9,11	—	—	9,65	8,1 /7,78	—
Sm	8530	0,0743	12,5	3,57	—	—	—	—	—
	4016	0,2867	50	3,49	3,14	3,08	3,08	3,38/3,09	—
Eu	2980	0,5682	100	1,38	—	—	—	—	—
	3179	0,5682	100	1,26	—	—	—	—	—
	3943	0,1420	25	2,72	2,92	—	—	—	—
Gd	2729	0,2590	44	3,53	3,43/3,20	—	—	—	—
	2737	0,2590	44	1,75	1,15 (2738)	—	—	—	—
	2756	0,2590	44	2,51	1,48 (2741)*) 1,49 (2754) 2,11 (2756) 0,97 (2763)*)	—	—	—	—
Tb	3694		100	0,33	—	—	—	—	—
	Tb zeigt nur sehr schwache Absorption. Die Bande bei 3694 war die stärkste. Folgende weitere Banden wurden registriert: 4875/3770/3590/3418/3400/3190/3052/2842/2418. Das Tb-Präparat war etwas mit Gd und Dy verunreinigt. Sein Absorptionsspektrum wurde deshalb nicht abgebildet. Das berechnete ϵ wurde auf reine Substanz bezogen.								
Dy	3249			1,85	—	—	—	—	—
	3504	0,5362	100	2,44	—	—	—	—	—
	3649	0,2681	50	1,96	—	—	—	—	—
	8050	0,2681	50	1,57	—	—	—	—	1,80
	9050	0,2681	50	2,15	—	—	—	—	2,73
Ho	3612	0,5294	100	2,22	—	—	—	—	—
	4170	0,5294	100	2,40	—	—	—	—	—
	4503	0,2647	50	3,80	—	—	—	—	—
	5368	0,2647	50	4,26	—	—	—	—	2,75
	6407	0,2647	50	2,81	—	—	—	—	2,40
Er	3640	0,5230	100	1,94	—	—	—	—	—
	3794	0,1307	25	5,59	4,00	—	—	—	—
	4871	0,2615	50	1,92	—	—	—	—	—
	5230	0,5230	100	3,04	—	—	—	6,7**)	—
	6525	0,5230	100	1,68	—	—	—	4,0	—
	9625	0,5230	100	0,88	—	—	—	3,1	—
Tm	6825	0,223	44	2,52	2,58	—	—	—	2,34
	7740	0,445	88	1,07	—	—	—	—	—
Yb	9675	0,5076	100	1,90	1,94	—	—	—	2,34

Tabelle 1

*) Durch Verwendung des Cary-Spektralphotometers ließen sich die angegebenen Banden weiter aufspalten.

**) Diese Werte wurden mit einem Präparat erhalten, das 60 % Er enthielt (?).

Wurde die Abweichung von ϵ in der 2. Stelle größer als 4 Einheiten, so wurde der Wert zur Mitteilung nicht mehr herangezogen. Bei den geringen Konzentrationen mit kleiner Extinktion treten bei sehr geringen Abweichungen der letzteren vom erwarteten Wert größere Fehler für ϵ auf. Diese Werte wurden ebenfalls verworfen, obwohl man durch Extrapolieren an der Konzentration-Extinktions-Geraden exakte Werte erhält.

Die Abweichungen in den Extinktionskoeffizienten bei verschiedenen Autoren sind wohl auf Verunreinigungen oder auf zu geringe Mengen verfügbarer reiner Seltene Erden-Präparate zurückzuführen. Alle von uns verwendeten Seltene Erden waren mit Ausnahme des Tb reinst und es konnten keine fremden Absorptionsbanden entdeckt werden. Zu den Bildern ist zu bemerken, daß der steile Anstieg des Er im kurzweligen einer starken Bande bei 2550 Å zuzuordnen ist.

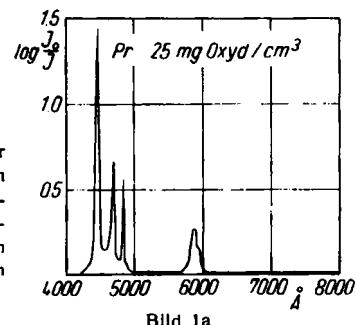


Bild 1a

Bild 1
Die Absorptionsspektren der Seltene Erden. Aufgenommen mit einem UNICAM-Spektralphotometer bei einer Schichtdicke von 10 mm und den angegebenen Konzentrationen

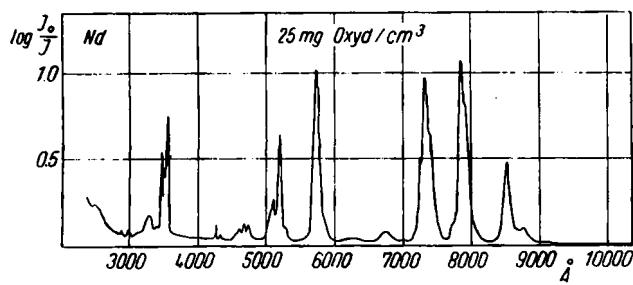


Bild 1b

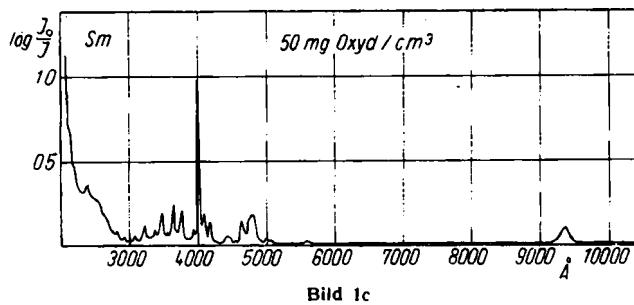


Bild 1c

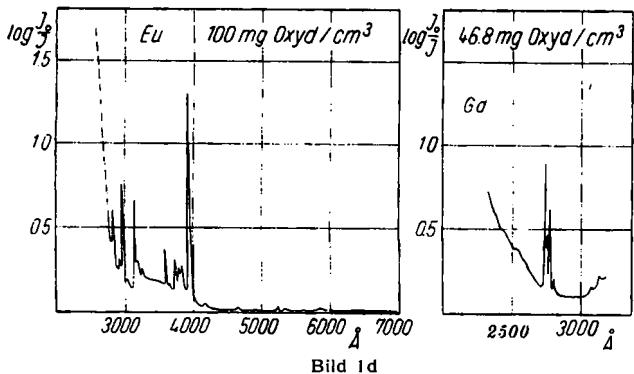


Bild 1d

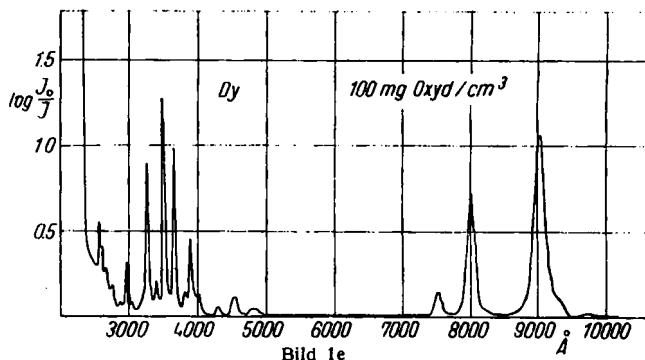


Bild 1e

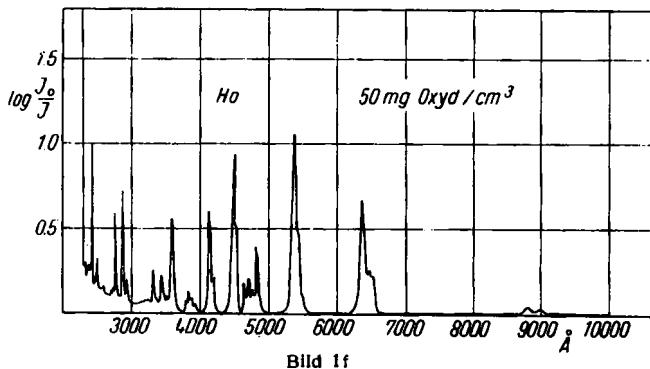


Bild 1f

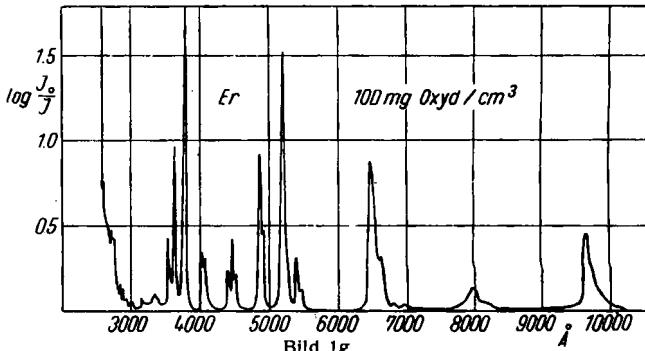


Bild 1g

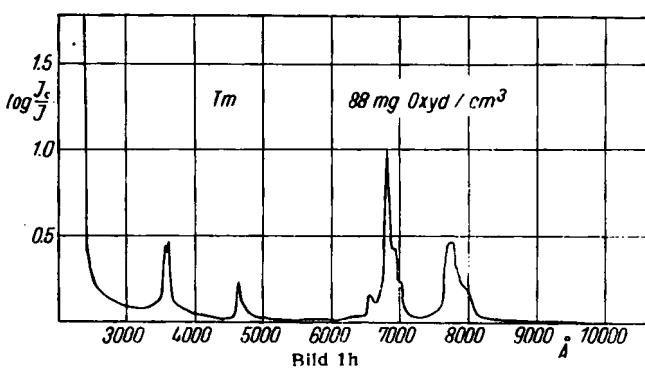


Bild 1h

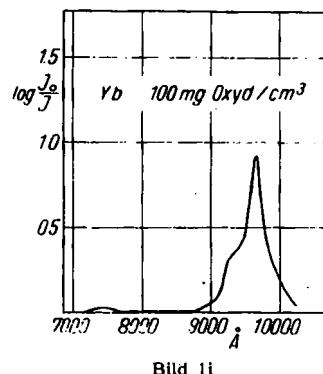


Bild 1i

Die Absorptionsspektren in der quantitativen Analyse

Frühere Untersuchungen beschränkten sich im Wesentlichen auf Vergleiche der Analysenlösungen mit Standardlösungen. Die Probe wurde so lange verdünnt, bis sie mit der Vergleichslösung übereinstimmte oder keine Absorption mehr zeigte.

Die Bedingungen für die Banden, die zur Analyse herangezogen werden sollen, sind: 1.) Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes in einem bestimmten Bereich und 2.) Eine Lage, in der mindestens die beiden Nachbarelemente keine Banden besitzen. Die Proben sollen wenigstens in Cerit- und Ytter-Erden getrennt sein. Eine weitere Aufteilung der Ytter-Erden ist wünschenswert. Da bei den letzteren in einigen Fällen kleine Störungen durch schwache Banden der Nachbarelemente eintreten können, sind in Tabelle 2 für die entsprechenden Elemente zwei Analysenbanden angegeben. Aus der Übereinstimmung, bzw. einer Abweichung beider Analysenwerte ist zu erkennen, ob in einem Bereich eine Störung vorgelegen hat. Stimmen beide nicht überein, so ist der kleinere Betrag zu werten oder eine Korrektur anzubringen, die man aus der Analysenlinie des störenden Elementes erhält. Bei unseren Untersuchungen sind jedoch keine empfindlichen Fehler aufgetreten. Die meist sehr gute Übereinstimmung beider Werte war überraschend. Es wurden über 120 Trennfractionen von Ytter-Erden (die bei unseren Untersuchungen mit Ionenaustauschern anfielen) analysiert. Bei den Cerit-Erden sind die Bandenlagen günstiger. Sie lassen sich alle nebeneinander bestimmen. Es wurden über 600 ebenfalls aus Austauschertrennungen stammende Cerit-Erden-Fraktionen untersucht^{a)}. Schwierigkeiten könnten bei Sm-Eu auftreten (Sm: 4012 Å/Eu 3944 Å). Moeller und Brantley⁴⁾ geben aber eine Methode an, nach der sich auch Sm und Eu nebeneinander bestimmen lassen.

3.) Die Banden müssen eine genügend große Extinktion besitzen, damit auch kleine Konzentrationen noch gemessen werden können. Die untere Nachweisgrenze ist für die einzelnen Elemente in Tabelle 2 angegeben. 4.) Die Banden sollen im nahen infraroten, sichtbaren oder mindestens im nahen ultravioletten Spektralbereich liegen. Die einzige Ausnahme bilden die Banden des Gd. Eine Benutzung von Analysenbanden im kürzerwelligen UV ist wegen der dort häufigen kontinuierlichen Absorption ungünstig. Diese kann verschiedene Ursachen haben:

- a) Manche der Seltenen Erden haben eine gegen kürzere Wellen ansteigende kontinuierliche Absorption, so auch das Gd selbst.
- b) Feinste Schwebeteilchen oder geringe Mengen anderer Lösungspartner, die ebenfalls im UV absorbieren.
- c) Wie wir feststellen mußten, können auch höher konzentrierte Lösungen solche Erscheinungen hervorrufen.

Addiert sich nun zu den Banden des Gd eine solche Absorption hinzu, so liefert die Extinktion am Bandenmaximum ein zu hohes Ergebnis. In solchen Fällen ist es notwendig, das Gd-Spektrum zwischen 2700 und 2800 Å auf-

zunehmen und die Länge der über das Kontinuum hinausragenden Bande auszuwerten.

Wie Wyllie⁵⁾ mitteilt, kann beim Sm eine Extinktionserhöhung auftreten, wenn andere 3wertige Seltene Erden im Überschuß vorhanden sind. Dies mußten wir gleichfalls feststellen, obwohl die Banden von Nd und Pr nicht stören können. Um den Einfluß einer hohen Seltene Erden-Konzentration auf das Gd-Spektrum zu prüfen, wurde eine Lösung von Gd mit der 20fachen Menge La hergestellt. Gleichzeitig wurde eine reine Lösung mit der gleichen Konzentration Gd aufgenommen. Es zeigte sich, daß durch eine kontinuierliche Absorption die Gd-Banden zwar „gehoben“ wurden, sich aber Änderungen bezüglich der Intensität oder Lage nicht ergaben. Geringer Überschuß von Säure ist ebenfalls ohne Einfluß auf die Banden⁶⁾. Unterschiede für die Extinktionskoeffizienten ergeben sich bei Verwendung verschiedener Säuren als Lösungsmittel (Wyllie). Bei Acetaten tritt für einige Banden von Nd, Sm, Eu und Gd Verschiebung nach längeren Wellen ein⁴⁾. Dies hat seine Ursache in einer geringen Komplexbildung, wie sie von uns^{10, 11)} auf verschiedenen Wegen nachgewiesen werden konnte. Für die Analysen wird man sich jedoch zweckmäßig auf die Chloride der Seltenen Erden beschränken, da hiervon die meisten Unterlagen vorliegen und die Bedingungen die günstigsten sind.

In Tabelle 2 sind die Analysenbanden, ihre Extinktionskoeffizienten, die untere Nachweisgrenze (in reinem Zustand) und die jeweils störenden Banden aufgeführt. Letztere sind nur für die Cerit- bzw. Ytter-Erden untereinander angegeben.

Element	Analysenbanden A	Molare Extinktionskoeffiz.	Untere Nachweisgrenze g R ₂ O ₃ /l	störend
Pr	4440	10,50	0,78	—
Nd	5752	7,11	0,78	evtl. der Anstieg zur Pr-Bande 5890 —
	5219	4,51	1,56	
Sm	4016	3,49	1,56	evtl. Eu (3943)
Eu	3943	2,72	1,56	evtl. Sm (4016)
Gd	2729	3,53	2,90	Sm (2737, s. schw.) Dy (2743, schw.) Ho (2740, s. schw.) Er (2735, m. st.)
Tb		keine genügend empfindliche Absorptionsbande		
Dy	9075	2,15	3,13	Ho (s. schw.) Er (9725, st.) Yb (9725, s. st.) Ho (3452, m. st.)
	(3500)	2,44	6,25	
Ho	5368	4,26	0,78	
	6407	2,81	3,13	Höchstens schwache Störungen durch Bandenansteige des Er, bzw. Ho bei hohen Konz.
Er	5230	3,04	3,13	
	4871	1,92	3,13	
Tm	6825	2,52	2,70	Er (6800, s. schw.) —
	7775	1,07	2,70	
Yb	9725	1,90	1,56	Er (9725, s. st.)

Tabelle 2
Die Angaben s. st. = sehr stark st. = stark m. st. = mittelstark schw. = schwach s. schw. = sehr schwach
beziehen sich auf die Extinktion der störenden Banden, nicht auf die Störung selbst.

Der Analysenfehler, den wir aus ökonomischen Gründen nicht an dazu eigens hergestellten Gemischen bestimmen konnten, überschreitet nach unseren Schätzungen 1% bei Anwesenheit von 2–3 Elementen nicht. Sind mehr als 3 Elemente in der Lösung enthalten, so wird ein Fehler bis zu 2% zu erwarten sein. Die Fehlergrenze ist natürlich auch abhängig davon, welche Seltenen Erden sich im Gemisch befinden und in welchen Verhältnissen. Die größeren Abweichungen beim Gd müssen durch die beschriebene Methode ausgeschaltet werden.

Eingeg. am 6. Juni 1955 [A 660]

^{a)} L. Holleck, Z. Naturforsch. 2b, 81 [1947].

¹¹⁾ L. Holleck u. D. Eckardt, ebenda 8a, 660 [1953].