

Bestimmung von Europium in Gegenwart aller Seltener Erden

Bei Zugabe noch größerer Aluminiumchlorid-Mengen wird der Störeinfluß der übrigen Seltenen Erden so klein, daß sich der Durchlässigkeitswert selbst beim Verdünnen der Originallösung im Verhältnis 1:1 nur unwesentlich bzw. überhaupt nicht ändert. Enthält das Seltene-Erden-Gemisch Europium, so ist die prozentuale Durchlässigkeit der Originallösung höher als die der im Verhältnis 1:1 verdünnten Lösung.

Setzt man zu drei Proben mit der jeweils gleichen Aluminium-Menge einmal 30 und einmal 60 mg Eu₂O₃ hinzu, so erhält man drei Europiumkonzentrationen, nämlich x, x + 30 und x + 60 mg Eu₂O₃. Trägt man die prozentualen Durchlässigkeiten dieser drei Konzentrationen auf, so ergibt sich eine Gerade.

Unter der Voraussetzung, daß die Differenz ΔI_x der prozentualen Durchlässigkeiten von Originallösung und 1:1 verdünnter Lösung der Hälfte der unbekannten Europiumkonzentration (x) proportional ist, errechnet sich x gemäß

$$(2) \quad \frac{x}{m} = \frac{2 \Delta I_x}{I_x + m - I_x} \quad \text{bzw. } x = m \cdot \frac{2 \Delta I_x}{I_x + m - I_x}$$

Wir untersuchten daher, inwieweit bei Anwendung von Gl. (2) eine vorgelegte Europiumkonzentration (50 mg Eu₂O₃) bei Aluminiumchlorid-Zusätzen von 8 bis 12 g AlCl₃·6 H₂O wiedergefunden wird. Als Testgemisch diente jeweils 1 g einer Mischung aus 47,65% CeO₃, 18,40% Nd₂O₃, 5,40% Pr₆O₁₁, 3,10% Sm₂O₃ und 25,45% La₂O₃ in 25 ml.

In keinem Falle wurden die vorgelegten 50 mg Eu₂O₃ genau wiedergefunden, sofern den im Verhältnis 1:1 verdünnten Lösungen nicht zusätzlich noch Aluminiumchlorid zugesetzt wurde.

Bei einem Zusatz von 8 bzw. 9 g Aluminiumchlorid waren die gefundenen Werte zu hoch, d. h. die prozentuale Durchlässigkeit der verdünnten Lösung zu klein. Bei einem Zusatz von mehr als 10 g Aluminiumchlorid war der gefundene Wert zu klein, der Durchlässigkeitswert der verdünnten Lösung also zu hoch, vermutlich deshalb, weil die verdünnten Lösungen schneller vom Brenner an-

gesaugt werden als die an Aluminiumchlorid konzentrierten Originallösungen. Dies macht sich in einer etwas unterschiedlichen Empfindlichkeit der Europium-Emission von Originallösung und verdünnter Lösung bemerkbar.

Um diese unterschiedliche Empfindlichkeit auszugleichen, haben wir der 1:1 verdünnten Lösung der Probe mit 10 g AlCl₃·6 H₂O noch 0,8 g AlCl₃·6 H₂O zugesetzt. In diesem Falle entspricht die Differenz der prozentualen Durchlässigkeit von Originallösung und verdünnter Lösung genau der unbekannten halben Europium-Konzentration. Kleinere und höhere zusätzliche Aluminiumchlorid-Mengen als 0,8 g ergeben weniger genaue Ergebnisse.

Arbeitsvorschift 3

Anregungsbedingungen und Geräteeinstellung wie bei Vorschift 1.

Man versetzt dreimal 1 g der Probe mit je 10 g AlCl₃·6 H₂O in salzsaurer Lösung und löst in Salzsäure.

Zu einer der drei Lösungen werden 30, zu einer zweiten 60 mg Eu₂O₃ in salzsaurer Lösung zugegeben. Man füllt die Lösungen mit dest. Wasser auf 25 ml auf, entnimmt der Probe ohne Europiumzusatz 12,5 ml, fügt 0,8 g AlCl₃·6 H₂O in salzsaurer Lösung hinzu und füllt mit dest. Wasser auf 25 ml auf. Mit einer Europium-Standardlösung, die etwa 1,2 g Eu₂O₃/l enthält, sucht man die Wellenlänge 459 mμ bei kleinstmöglicher Spaltbreite auf. Dann stellt man mit dest. Wasser das Gerät auf 0 % Durchlässigkeit ein. Man ermittelt ohne apparative Änderung die prozentualen Durchlässigkeiten der 4 Lösungen und errechnet den Eu₂O₃-Gehalt nach Gl. (2).

Mit dieser Arbeitsweise können in einem unbekannten Seltene-Erden-Gemisch Europiumgehalte von etwa 1 bis 17 % Eu₂O₃ mit guter Genauigkeit bestimmt werden, wie folgendes Beispiel zeigt:

| | | |
|------------|--|--------------------|
| Vorgelegt: | 200 mg Sm ₂ O ₃ | + 1,117 g Al/25 ml |
| | 200 mg Pr ₆ O ₁₁ | |
| | 272 mg Nd ₂ O ₃ | |
| | 100 mg Yb ₂ O ₃ | |
| | 100 mg Ho ₂ O ₃ | |
| | 100 mg Gd ₂ O ₃ | |
| | 28 mg Eu ₂ O ₃ | |

gefunden: 28,2 mg Eu₂O₃ (= + 0,72 %).

Den Herren W. Höhner und B. Obermann danke ich für die Ausführung der Untersuchungen, der Fa. Th. Goldschmidt AG. für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit.

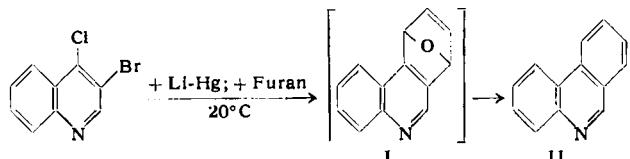
Eingegangen am 12. August 1960 [A 114]

Zuschriften

Intermediäres Auftreten von 3,4-Dehydrochinolin

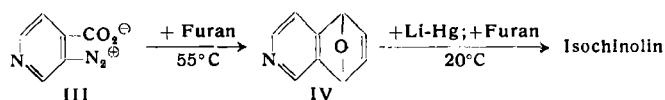
Von Priv.-Doz. Dr. T. H. KAUFFMANN,
Dipl.-Ing. F.-P. BOETTCHER und cand. chem. J. HANSEN
Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

In Fortsetzung der Untersuchungen¹⁾ über Hetero-Arine²⁾ wurde 3-Chlorchinolin 15 h mit Lithiumpiperidid und Piperidin in sied. Äther umgesetzt. Das hydrolysierte Reaktionsgemisch enthielt neben 3-Piperidinochinolin³⁾ eine nahezu gleiche Menge 4-Piperidinochinolin³⁾ (Gesamtausbeute an beiden Isomeren 44%). Die Bildung des 4-Piperidinochinolins aus 3-Chlorchinolin stellt u. W. die erste am Heteroring des Chinolins beobachtete „Cine-Substitution“ dar. — Es wurde weiter 4-Chlor-3-brom-chinolin⁴⁾ 4 Tage mit Lithiumamalgam in Furan umgesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich in 9% Ausbeute Phenanthridin (II) isolieren.



Bei beiden Reaktionen tritt wahrscheinlich als Zwischenstufe 3,4-Dehydrochinolin auf, dessen Extrabindung Lithiumpiperidid oder Piperidin – jeweils mit den beiden möglichen Orientierungen – bzw. Furan addiert. Da nach unseren Beobachtungen das der

hypothetischen Zwischenstufe I analog gebaute 5,8-Dihydro-isochinolin-5,8-endoxyd (IV) durch 4-tägiges Schütteln mit Lithiumamalgam in Furan bei Raumtemperatur zu 36% in Isochinolin überführt wird⁵⁾, ist der Übergang von I zu II unter den Reaktionsbedingungen zu erwarten.



Das noch nicht beschriebene Endoxyd IV (Pikrat Fp 178,5 °C; Chloroaurat Fp 159 °C) wurde analog zu einer Reaktion von M. Stiles und R. G. Miller⁶⁾ durch thermische Zersetzung des explosiven Betains III⁷⁾ (starke Diazoniumbande im IR-Spektrum bei 2288 cm⁻¹) in einem Furan-Dioxan-Gemisch in 63% Ausbeute erhalten. Möglicherweise tritt bei der Zersetzung von III 3,4-Dehydropyridin als Zwischenstufe auf.

Eingegangen am 19. April 1961 [Z 78]

¹⁾ Th. Kauffmann u. F.-P. Boettcher, Angew. Chem. 73, 65 [1961]. — ²⁾ Wir schlagen die kürzere Bezeichnung „Heterine“ vor. — ³⁾ Vergleichspräparate dargestellt nach: K. R. Brower, W. P. Samuels, J. W. Way u. E. D. Amstutz, J. org. Chemistry 18, 1648 [1953]. — ⁴⁾ Vgl. B. Riegel et al., J. Amer. chem. Soc. 68, 1229, 2685 [1946]; — ⁵⁾ Im Gegensatz zur bisherigen Annahme¹⁾ ist für die Isochinolin-Bildung aus IV Wasser nicht erforderlich. Der Mechanismus der Reaktion ist noch ungeklärt. — ⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 82, 3802 [1960]. — ⁷⁾ Dargestellt aus der nach S. Gabriel u. J. Colman, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 2831 [1902], erhaltenen 3-Aminopyridin-carbonsäure-(4).