

Über die Bestimmung von Neodym und Praseodym mit Hilfe des Spektrophotometers.

Von Kenjiro KIMURA, Kazuo KURODA und Teruo TANAKA.

(Eingegangen am 9. Februar 1943.)

Da die Absorptionsspektren der seltenen Erden meist fein und scharf sind, so bietet die Untersuchung der Absorptionsspektren eine einfache Methode für den Nachweis und die Bestätigung der Elemente dieser Gruppe.⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ Die Absorptionsspektren der seltenen Erden wurden im Jahre 1934 von Wilhelm Prandtl und Karl Scheiner⁽⁴⁾ ausführlich untersucht und eine vertrauenswürdige Tabelle von Stellung und Intensität der Absorptionsspektren der einzelnen Elemente dieser Gruppe angegeben. S. A. Borovik und T. A. Burova⁽⁵⁾ benutzten im Jahre 1937 ein keilförmiges Gefäß als Absorptionsschicht und konnten so die quantitative Analyse von Neodym und Praseodym ähnlich wie eine kolorimetrische Analyse durchführen. Sie teilten mit, dass ihre Methode für die Bestimmung von Neodym und Praseodym in Mineralien verwendet werden konnte. J. N. Friend und D. A. Hall⁽⁶⁾ haben im Jahre 1940 über die Analysenmethode von Neodym und Praseodym durch Verdünnung der Lösungen bis zu gleicher Intensität der Absorptionsspektren berichtet. Kürzlich hat T. Iimori⁽⁷⁾ eine Methode, die auf photographischen Aufnahmen der Absorptionsspektren beruht, ausgearbeitet. Der Einfluss der Fremdionen auf die Intensität der Absorptionsspektren wurde schon im Jahre 1906 von H. Schaeffer,⁽⁸⁾ im Jahre 1928 von L.L. Quill, P. M. Selwood und B. S. Hopkins⁽⁹⁾, im Jahre 1931 und 1932 von Y. Uzumasa und H. Okuno⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ genau untersucht. Der Einfluss der Fremdionen ist ziemlich gross. In dieser Untersuchung konnten wir jedoch kolorimetrisch mit Hilfe des Nutting-Spektrophotometers, diese Elemente ziemlich genau bestimmen.

Der Nutting-Spektrophotometer, ist wegen seiner Einfachheit manchmal von Chemikern für die Herstellung der Extinktionskoeffizientenkurven benutzt worden. Wie in den meisten Lehrbüchern der Spektroskopie beschrieben ist, kann man durch Messung der Extink-

(1) Muthmann und Stützel, *Ber.*, **32**(1890), 2653.

(2) Yntema, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**(1923), 907.

(3) T. Inoue, dies Bulletin, **1**(1926), 9.

(4) W. Prandtl und K. Scheiner, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **220**(1934), 107.

(5) S. A. Borovik und T. A. Burova, *Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S.*, **16**(1937),

311.

(6) J. N. Friend und D. A. Hall, *Analyst*, **65**(1940), 144.

(7) T. Iimori, noch unveröffentlicht.

(8) H. Schaeffer, *Phys. Z.*, **7**(1906), 822.

(9) L. L. Quill, P. W. Selwood und B. S. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**(1928), 2929.

(10) Y. Uzumasa und H. Okuno, dies Bulletin, **6**(1931), 147.

(11) Y. Uzumasa, dies Bulletin, **7**(1932), 85.

tionskurven mit Hilfe des Spektrophotometers sogar die kolorimetrische Analyse der Lösung von zwei Farbkomponenten durchführen. Weil die

Bestimmung von Neodym und Praseodym mit Hilfe des Nutting-Spektrophotometers noch nicht berichtet worden ist, haben wir diese Methode genau geprüft und gefunden, dass dieselbe sehr schnell und einfach arbeitet; trotzdem ist sie durchaus nicht ungenauer als oben genannte Methoden.

Die Intensität der Absorptionsspektren bei verschiedenen Wellenlängen zwischen 4600 A. und 6000 A. ist in Tabelle 1 und 2 angegeben. Die Ziffern entsprechen der Skala des Spektrophotometers, wenn in ein Gefäß die Lösung und in ein anderes Gefäß das Lösungsmittel eingefüllt wird und das Nicol'sche Prisma rotiert, bis gleiche Intensität bei den einzelnen Wellenlängen erreicht ist.* Abb. 2 und 3 zeigen die Intensität der Absorptionsspektren schematisch.

Tabelle 2. Intensität der Absorptionsspektren der Praseodymchloridlösung.

λ (A.)	(1) M/200	(2) M/100	(3) M/40	(4) M/30	(5) M/20	(6) M/10
5950	0	0	0	13	23	45
5900	0	10	30	40	62	130
5850	0	2	25	35	52	95
5800	0	0	14	22	42	50
5750	0	0	0	0-5	0-5	20
5700	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5650	0	0	0	0-5	0-5	0-5

* Das Gesichtsfeld des Spektrophotometers ist in Abb. 1 dargestellt. A und C sind die Spektren des Lichtes, das die Schicht der Probelösung passiert, B das Spektrum, das bei der Passage durch die Schicht des destillierten Wassers entsteht. S ist das Absorptionsspektrum. Es sieht dunkel aus. Man dreht das Nicol'sche Prisma um, bis gleicher Dunkelheitsgrad bei C und B erreicht ist.

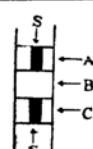


Abb. 1.

Tabelle 2.—(Fortsetzung)

λ (Å.)	(1) M/200	(2) M/100	(3) M/40	(4) M/30	(5) M/20	(6) M/10
5600	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5550	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5500	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5450	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5400	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5350	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5300	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5250	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5200	0	0	0	0-5	0-5	7
5150	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5100	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5050	0	0	0	0-5	0-5	0-5
5000	0	0	0	0-5	0-5	0-5
4950	0	0	0	0-5	0-5	0-5
4900	0	0	0	0-5	0-5	0-5
4850	0	0	0	0-5	0-5	0-5
4800	0	0	0	0-5	0-5	15
4750	5	14	39	55	90	190
4700	0	12	20	33	35	35
4650	0	1	22	32	25	52
4600	0	20	50	67	95	130
4550	0	5	28	38	60	150

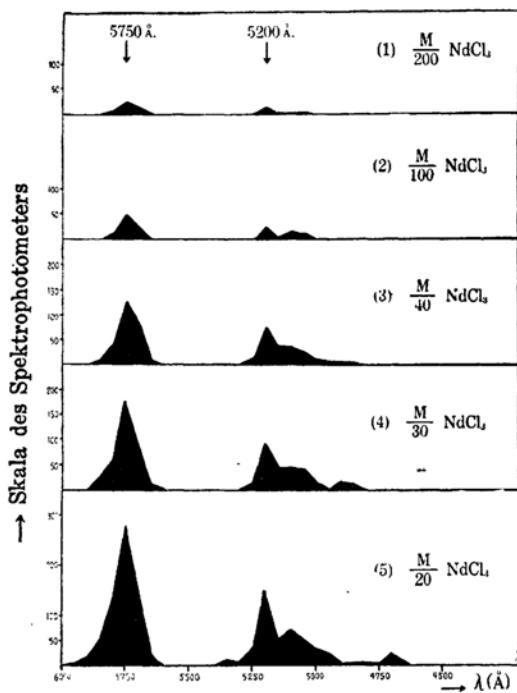


Abb. 2. Intensität der Absorptionsspektren der Neodymchloridlösung.

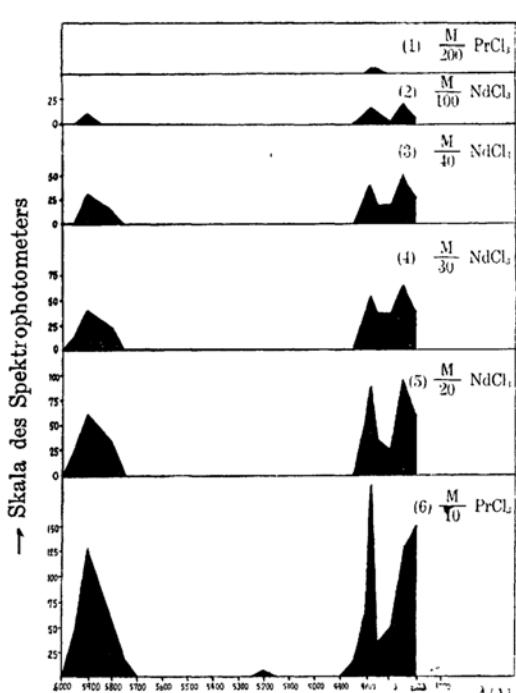


Abb. 3. Intensität der Absorptionsspektren der Praseodymchloridlösung.

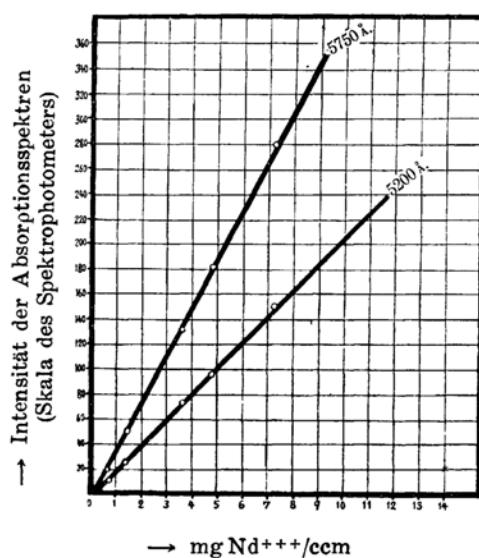


Abb. 4.

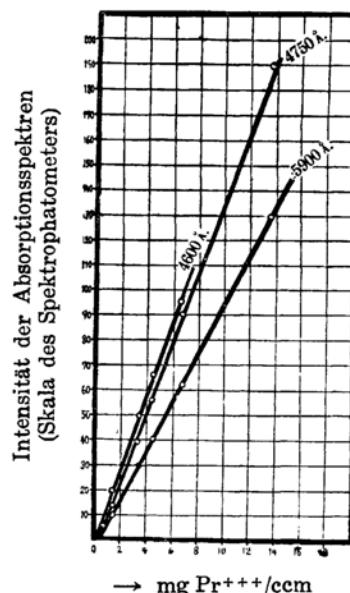


Abb. 5.

Folgende Intensitätsmaxima wurden zuerst für „kolorimetrische“ Analyse benutzt:

Neodym : 5750 Å. 5200 Å. Praseodym : 5900 Å. 4750 Å. 4600 Å.

Wie man aus Abb. 4 und 5 ersieht, stehen die Intensität der Absorptionsspektren und die Konzentration der Lösung in einem bestimmten Verhältnis zueinander. Die Intensitätsmessung wurde bei obigen zwei oder drei Wellenlängen durchgeführt und mit der Intensität der Normallösung verglichen. Die Messung wurde jeweils ungefähr zehnmal wiederholt. Die Genauigkeit der Messungen kommt beinahe der gewöhnlichen kolorimetrischen Analysen gleich. Abb. 4 und 5 zeigen, dass wir in obenerwähnter Weise ungefähr 1 bis 10 mg per ccm Neodym und Praseodym „kolorimetrisch“ bestimmen können. Da ungefähr 15 ccm Probelösung notwendig sind, so müssen 15 bis 150 mg Neodym oder Praseodym in den Proben enthalten sein.

Diese Methode ist also nicht so empfindlich wie die röntgenspektroskopische Methode.⁽¹²⁾ In der Genauigkeit kommt sie ihr jedoch heinahe gleich.

Tabelle 3 und 4 zeigen die Resultate bei den Messungen von Lösungen, die in verschiedenen Verhältnissen Neodymchlorid und Praseodymchlorid enthalten. Tabelle 4 zeigt, dass man ungefähr 5 mg per ccm Neodym in Gegenwart von 0.5–10 mg per ccm Praseodym mit einem experimentellen Fehler von weniger als 2–3%, und bei 0.5–7 mg per ccm

(12) Vgl. K. Kimura, dies Bulletin, 13(1938), 10.

Neodym von weniger als ca. 10% bestimmen kann.** Wenn die Konzentration von Praseodym weniger als 1 mg per ccm beträgt, so ist der experimentelle Fehler der Bestimmung von Praseodym sehr gross. Die Bestimmung von über 10 mg per ccm Neodym oder Praseodym ist ebenfalls sehr schwer, ja beinahe unmöglich. Die Bestimmung von 5 mg per ccm Praseodym in Gegenwart von weniger als 1–2 mg per ccm Neodym gibt ein befriedigendes Resultat.

Tabelle 3. Intensität der Absorptionsspektren der Neodymchlorid- und Praseodymchloridlösung.

λ (A.)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
7.21 mg Nd ⁺⁺⁺ +6.83 mg Pr ⁺⁺⁺	9.62 mg Nd ⁺⁺⁺ +4.55 mg Pr ⁺⁺⁺	4.81 mg Nd ⁺⁺⁺ +9.10 mg Pr ⁺⁺⁺	4.81 mg Nd ⁺⁺⁺ +0.46 mg Pr ⁺⁺⁺	4.81 mg Nd ⁺⁺⁺ +1.14 mg Pr ⁺⁺⁺	4.81 mg Nd ⁺⁺⁺ +2.28 mg Pr ⁺⁺⁺	1.60 mg Nd ⁺⁺⁺ +4.55 mg Pr ⁺⁺⁺	1.20 mg Nd ⁺⁺⁺ +4.55 mg Pr ⁺⁺⁺	0.481 mg Nd ⁺⁺⁺ +4.55 mg Pr ⁺⁺⁺	
per ccm	per ccm								
6000	2	8	15	0	—	7	8	15	2
5950	16	22	37	3	—	13	10	19	10
5900	62	45	78	11	—	20	42	40	40
5850	110	92	114	37	—	43	42	35	38
5800	180	200	106	82	23	77	38	36	23
5750	280	350	190	180	180	170	58	45	23
5700	110	118	104	100	110	57	39	30	19
5650	33	41	27	17	35	17	12	8	0–5
5600	0–5	10	13	6	19	0–5	3	0–5	0–5
5550	0–5	0–5	8	0–5	13	0–5	0–5	0–5	0–5
5500	0–5	0–5	0–5	0–5	9	0–5	0–5	0–5	0–5
5450	0–5	0–5	0–5	0–5	11	0–5	0–5	0–5	0–5
5400	0–5	0–5	0–5	0–5	6	0–5	0–5	0–5	0–5
5350	0–5	0–5	0–5	0–5	0–5	0–5	0–5	0–5	0–5
5300	0–5	0–5	0–5	0–5	11	0–5	0–5	0–5	0–5
5250	19	13	13	8	29	15	0–5	0–5	0–5
5200	140	170	89	100	100	95	33	20	7
5150	53	48	29	29	42	30	13	1	0–5
5100	55	93	34	37	48	35	13	3	0–5
5050	55	59	32	30	43	21	10	9	0–5
5000	28	24	13	14	22	12	5	4	0–5
4950	6	4	0–5	3	13	2	0	0	0–5
4900	8	3	0–5	4	11	2	3	0	0–5
4850	8	5	9	0	12	6	11	2	5
4800	34	27	36	3	18	17	33	12	25
4750	100	58	97	10	35	33	55	60	55
4700	30	26	32	11	28	20	17	27	30
4650	26	24	34	9	28	15	23	24	19
4600	100	57	90	16	38	35	54	57	68
4550	—	—	—	16	—	—	—	—	—

** Wie man aus Tabelle 4 ersieht, ergibt die Bestimmung von 0.481 mg Neodym in Gegenwart von 4.55 mg Praseodym durch die Intensitätsmessung der Absorptionsspektren bei 5750 Å. ein zu grosses Resultat. Die Ursache dafür ist in der Übereinstimmung der starken Absorptionsspektren von Praseodym bei 5900 Å. zu suchen. In solchen Fällen kann man durch die Intensitätsmessung bei 5200 Å. ein richtiges Resultat erhalten.

Tabelle 4 a.

Nr.	addiert (mg per ccm)	Nd			Pr addiert (mg per ccm)
		gefunden (mg per ccm)	Fehler (mg per ccm)	(%)	
1.	7.21	a 7.21	0.00	0	
		b 7.0	-0.21	- 2.9	6.83
		c 7.11	-0.10	- 1.4	
2	9.62	a 9.20	-0.42	- 4.3	
		b 8.4	-1.22	-12.7	4.55
		c 8.8	-0.82	- 8.5	
3	4.81	a 5.00	+0.19	+ 4.0	
		b 4.40	-0.41	- 8.5	9.10
		c 4.70	-0.11	- 2.3	
4	4.81	a 4.81	0.00	0	
		b 4.90	+0.09	+ 1.9	0.46
		c 4.86	+0.05	+ 1.0	
5	4.81	a 4.81	0.00	0	
		b 4.90	+0.09	+ 1.9	1.14
		c 4.86	+0.05	+ 1.0	
6	4.81	a 4.50	-0.31	- 6.4	
		b 4.81	0.00	0	2.28
		c 4.66	-0.15	- 3.1	
7	1.60	a 1.60	0.00	0	
		b 1.70	+0.10	+ 6.3	4.55
		c 1.65	+0.05	+ 3.1	
8	1.20	a 1.30	+0.10	+ 8.3	
		b 1.20	0.00	0	4.55
		c 1.25	+0.05	+ 4.2	
9	0.481	a 0.75	+0.269	+55.9	
		b 0.50	+0.019	+ 3.9	4.55
		c 0.63	+0.149	+30.9	

a: Das Analysenresultat wurde durch die Intensitätsmessung des Absorptionsspektrums bei 5750 Å. erzielt.

b: Das Analysenresultat wurde durch die Intensitätsmessung des Absorptionsspektrums bei 5200 Å. erzielt.

c: Durchschnitt von a und b.

Tabelle 4 b.

Nr.	addiert (mg/cem)	Pr			Nd addiert (mg/cem)
		gefunden (mg/cem)	Fehler (mg/cem)	(%)	
1	6.83	a 6.83	0	0	
		b 7.55	+0.72	+10.5	7.21
		c 6.95	+0.12	+ 1.8	
		d 7.10	+0.27	+ 4.0	
2	4.55	a 5.00	+0.45	+ 9.9	
		b 4.60	+0.05	+ 1.1	9.62
		c 4.10	-0.45	- 9.9	
		d 4.57	+0.02	+ 0.4	

Tabelle 4 b.—(Fortsetzung)

Nr.	addiert (mg/ccm)	Pr			Nd addiert (mg/ccm)
		gefunden (mg/ccm)	Fehler (mg/ccm)	(%)	
3	9.10	a 8.40?			
		b 7.35?	unmöglich		4.81
		c 6.30?			
		d 3.35?			
4	0.46	a 1.40?			
		b 1.10?	unmöglich		4.81
		c 1.10?			
		d 1.20?			
5	1.14	a 2.70?			
		b 2.90?	unmöglich		4.81
		c 2.60?			
		d 2.73?			
6	2.28	a 2.38	+0.10	+ 4.4	
		b 2.80	+0.52	+22.8	4.81
		c 2.40	+0.12	+ 5.3	
		d 2.53	+0.25	+11.0	
7	4.55	a 4.70	+0.15	+ 3.3	
		b 4.55	0.00	0.0	1.60
		c 3.90	-0.65	-14.3	
		d 4.38	-0.17	- 3.7	
8	4.55	a 4.55	0.00	0.0	
		b 4.70	+0.15	+ 3.3	1.20
		c 4.10	-0.45	- 9.9	
		d 4.45	-0.10	- 2.2	
9	4.55	a 4.55	0.00	0.0	
		b 4.55	0.00	0.0	0.481
		c 4.70	+0.15	+ 3.3	
		d 4.60	+0.05	+ 1.1	

a: Intensitätsmessung bei 5900 Å.

b: Intensitätsmessung bei 4750 Å.

c: Intensitätsmessung bei 4600 Å.

d: Durchschnitt von a, b, und c.

Für die Reinheitsbestimmung bei Salzen seltener Erden, haben wir z.B. folgende Methode benutzt: Die Probe wurde als Oxyd gewogen, in Salzsäure gelöst und mit Wasser verdünnt. Ungefähr 15 ccm dieser Probelösung wurden in ein Gefäß, das Wasser in ein anderes Gefäß eingefüllt. Die Intensität der Absorptionsspektren wurde bei verschiedenen Wellenlängen gemessen.

Mit Hilfe der Abb. 4 oder 5, können wir die Menge von Neodym oder Praseodym in den Proben berechnen. Tabelle 5 zeigt ein Analysenbeispiel. Selbstverständlich muss man die Intensitätsvergleichung immer unter denselben Bedingungen durchführen. In dieser Untersuchung wurde immer die Intensitätsvergleichung der Chloridlösungen durchgeführt.

Friend und Hall haben den Einfluss der in der Lösung vorhandenen Ionen auf das Analysenresultat betont. Sie haben einige Experimente

Tabelle 5. Analysenbeispiel.

Probe: "Neodymoxyd" (Reinheit ca. 70%)

a) Intensitätsvergleichung bei 5750 Å.

Konzentration der Lösung	Intensität der Absorptionsspektren		Reinheit der Probe (% Nd ₂ O ₃)
	Probelösung	Normallösung	
M/ 20	200	280	200/280 = 71
M/100	35	50	35/50 = 70
M/200	15	21	15/21 = 71

b) Intensitätsvergleichung bei 5200 Å.

M/ 20	110	150	110/150 = 73%
-------	-----	-----	---------------

durchgeführt und schreiben z.B. über die Einflüsse von Salpetersäure. Magnesiumnitrat, Natriumnitrat, Cernitrat, Lanthannitrat. Diese Einflüsse sind nicht so gross und haben keine besondere Wichtigkeit für die gewöhnlichen Analysenmethoden, da die Intensitätsvergleichung immer unter denselben Bedingungen durchgeführt wird.

Friend und Hall schreiben z.B.: „In Gegenwart von Neodym, konnte Praseodym nicht nach dieser Methode bestimmt werden; Neodym konnte jedoch leicht bestimmt werden in Gegenwart von bis zu 50 Prozent von Praseodym.“ Ihre Methode ist also unvollkommen und in den meisten Laboratorien nicht zu benützen, da es gewöhnlich in erster Linie auf die Bestimmung der Reinheit des Neodym- oder Praseodymsalzes ankommt. Friend und Hall haben die Grenze der Konzentration von Fremdsalzen, die die Intensitäten der Absorptionsspektren nicht beeinflussen, bestimmt. Solche Konzentrationen sind für Neodyninitratlösung 63 g. HNO₃ pro Liter, 70 g. Mg(NO₃)₂ pro Liter, 85 g. NaNO₃ pro Liter, 65 g. Ce(NO₃)₃ pro Liter, 76 g. La(NO₃)₃ pro Liter. Die Grenzkonzentration ist also sehr gross und die Gegenwart grosser Mengen von anderen Ionen hat keinen bemerkenswerten Einfluss auf die Intensität der Absorptionsspektren. Wenn wir Neodym und Praseodym als Oxalat getrennt, im Porzellantiegel geglüht und als Oxyd gewogen, sodann in einer bestimmten Mineralsäure gelöst und mit destilliertem Wasser verdünnt, und die Absorptionsspektren dieser Lösung mit den Spektren der Normallösung von Neodym oder Praseodym, die unter denselben Bedingungen hergestellt wurden, vergleichen, so ist die Konzentration der anderen Substanzen immer niedriger als die Grenzkonzentration. Da Inoue seine Analysen immer auf obenerwähnte Weise durchgeführt, hat—, die Kritik von Friend und Hall an der Inoue'schen Methode ist unzutreffend. Die Lösungen, die grosse Mengen von Magnesium- oder Natriumsalzen enthalten, sofort als Probelösung zu benutzen, ist gewöhnlich nicht von Bedeutung. Die Trennung der seltenen Erden von anderen Salzen z.B. Magnesiumnitrat, Natriumnitrat ist chemisch sehr leicht. Deshalb ist es nicht von grosser Wichtigkeit, die Einflüsse dieser Substanzen auf die Intensität der Absorptionsspektren von Neodym und Praseodym zu untersuchen. Mit Hilfe des Spektralphotometers, können wir jedoch eine solche Untersuchung sehr leicht durchführen. Diese Erscheinung ist ferner theoretisch sehr interessant. Wir untersuchten also diesmal die Einflüsse der in Tabelle 6 aufgeführten Ionen.

Tabelle 6. Einfluss

	Hergestellte Probe	Menge von Nd- oder Pr-Salzen und Menge der addierten Substanzen	Analy		
			Durch Intensi- vergleichung Absorptionspe- bei 5750 Å.	Ge- funden	Fehl mg/ccm
(1)	Standardlösung. M/20 NdCl ₃ H ₂ O	10 ccm 10 "	3.61	Nd	3.61 0.00
(2)	M/20 NdCl ₃ HCl(D=1.20)	10 " 10 "	3.61 234	Nd HCl	3.68 +0.07
(3)	M/20 NdCl ₃ HCl(D=1.20) H ₂ O	10 " 5 " 5 "	3.61 117	Nd HCl	3.61 0.00
(4)	M/20 NdCl ₃ HCl(D=1.20) H ₂ O	10 " 2.5 " 7.5 "	3.61 58.5	Nd HCl	3.61 0.00
(5)	M/20 Nd(NO ₃) ₃ H ₂ O	10 " 10 "	3.61	Nd	3.61 0.00
(6)	M/20 Nd(NO ₃) ₃ HNO ₃ (D=1.42) H ₂ O	10 " 5 " 5 "	3.61 248	Nd HNO ₃	4.25 +0.64
(7)	M/20 Nd(NO ₃) ₃ HNO ₃ (D=1.42) H ₂ O	10 " 2.5 " 7.5 "	3.61 124	Nd HNO ₃	3.89 +0.28
(8)	M/40 Nd ₂ (SO ₄) ₃ H ₂ O	10 " 10 "	3.61	Nd	3.68 +0.07
(9)	M/40 Nd ₂ (SO ₄) ₃ H ₂ SO ₄ (D=1.84) H ₂ O	10 " 5 " 5 "	3.61 440	Nd H ₂ SO ₄	4.55 +0.94
(10)	M/40 Nd ₂ (SO ₄) ₃ H ₂ SO ₄ (D=1.84) H ₂ O	10 " 2.5 " 7.5 "	3.61 220	Nd H ₂ SO ₄	4.76 +1.15
(11)	M/40 NdCl ₃ M/40 Nd(NO ₃) ₃	10 " 10 "	3.61	Nd	3.61 0.00
(12)	M/40 NdCl ₃ M/80 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10 " 10 "	3.61	Nd	3.82 +0.21
(13)	M/40 Nd(NO ₃) ₃ M/80 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10 " 10 "	3.61	Nd	3.75 +0.14
(14)	M/20 NdCl ₃ M/10 NaCl	10 " 10 "	3.61 2.92	Nd NaCl	3.61 0.00
(15)	M/20 NdCl ₃ M/20 NaCl	10 " 10 "	3.61 1.46	Nd NaCl	3.53 -0.08
(16)	M/20 NdCl ₃ Ce(NO ₃) ₄	10 " 10 "	3.61 11.09	Nd Ce(NO ₃) ₄	3.61 0.00
(17)	M/20 NdCl ₃ Ce(NO ₃) ₄	10 " 10 "	3.61 5.55	Nd Ce(NO ₃) ₄	3.61 0.00

der Fremdionen.

Analysenresultat von Nd				Analysenresultat von Pr					
täts- der ktren	Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 5200 A.			Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 5900 A.			Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 4750 A.		
	Ge- funden (%)	Fehler		Ge- funden	Fehler		Ge- funden	Fehler	
		mg/cem	(%)		mg/ccm	(%)		mg/ccm	(%)
er	0.00	3.61	0.00	0.00					
+ 1.93	3.61	0.00	0.00						
0.00	3.61	0.00	0.00						
0.00	3.61	0.00	0.00						
0.00	3.25	- 0.36	- 9.97						
+17.73	3.03	- 0.58	-16.07						
+ 7.85	2.96	- 0.65	-17.9						
+ 1.93	3.46	- 0.15	- 4.16						
+26.04	3.61	0.00	0.00						
+31.85	4.25	+ 0.64	+17.73						
0.00	3.46	- 0.15	- 4.16						
+ 5.82	3.10	- 0.51	-14.13						
+ 3.87	3.53	- 0.08	- 2.22						
0.00	3.53	- 0.08	- 2.22						
- 2.22	3.61	0.00	0.00						
0.00	3.61	0.00	0.00						
0.00	3.46	- 0.15	- 4.16						

Tabelle 6. Einfluss

	Menge von Nd- oder Pr-Salzen und Menge der addierten Substanzen	Analy					
		Hergestellte Probe			Konzentration der Ionen und Fremdstoffen (mg/ccm)		Durch Intensi vergleichung Absorptionspe bei 5750 Å.
		Ge- funden	Fehl mg/ccm				
(18)	M/20 NdCl ₃ Th(NO ₃) ₄	10 ccm 10 "	3.61 21.83	Nd Th(NO ₃) ₄	3.61	0.00	
(19)	M/20 NdCl ₃ Th(NO ₃) ₄	10 " 10 "	3.61 10.92	Nd Th(NO ₃) ₄	3.61	0.00	
(20)	M/20 NdCl ₃ M/10 MgCl ₂	10 " 10 "	3.61 4.76	Nd MgCl ₂	3.61	0.00	
(21)	M/20 NdCl ₃ M/20 MgCl ₂	10 " 10 "	3.61 2.38	Nd MgCl ₂	3.61	0.00	
(22)	M/20 NdCl ₃ M/10 Mg(NO ₃) ₂	10 " 10 "	3.61 7.42	Nd Mg(NO ₃) ₂	3.61	0.00	
(23)	M/20 NdCl ₃ M/20 Mg(NO ₃) ₂	10 " 10 "	3.61 3.71	Nd Mg(NO ₃) ₂	3.61	0.00	
(24)	M/20 NdCl ₃ M/10 MgSO ₄	10 " 10 "	3.61 6.02	Nd MgSO ₄	3.61	0.00	
(25)	M/20 NdCl ₃ M/20 MgSO ₄	10 " 10 "	3.61 3.01	Nd MgSO ₄	3.61	0.00	
(26)	M/20 NdCl ₃ M/10 Mg(CH ₃ COO) ₂	10 " 10 "	3.61 7.12	Nd Mg(CH ₃ COO) ₂	3.61	0.00	
(27)	M/20 NdCl ₃ M/20 Mg(CH ₃ COO) ₂	10 " 10 "	3.61 3.56	Nd Mg(CH ₃ COO) ₂	3.61	0.00	
(28)	M/20 PrCl ₃ H ₂ O	10 " 10 "	3.41	Pr			
(29)	M/20 PrCl ₃ HCl(D=1.20)	10 " 10 "	3.41 234	Pr HCl			
(30)	M/20 PrCl ₃ HCl(D=1.20) H ₂ O	10 " 5 " 5 "	3.41 117	Pr HCl			
(31)	M/20 PrCl ₃ HCl(D=1.20) H ₂ O	10 " 2.5 " 7.5 "	3.41 58.5	Pr HCl			
(32)	M/20 Pr(NO ₃) ₃ H ₂ O	10 " 10 "	3.41	Pr			
(33)	M/20 Pr(NO ₃) ₃ HNO ₃ (D=1.42) H ₂ O	10 " 5 " 5 "	3.41 248	Pr HNO ₃			
(34)	M/20 Pr(NO ₃) ₃ HNO ₃ (D=1.42) H ₂ O	10 " 2.5 " 7.5 "	3.41 124	Pr HNO ₃			
(35)	M/40 Pr ₂ (SO ₄) ₃ H ₂ O	10 " 10 "	2.13	Pr			

der Fremdionen.—(Fortsetzung)

täts- er (%)	Analysenresultat von Nd			Analysenresultat von Pr		
	Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 5200 A.			Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 5900 A.		
	Ge- funden	Fe- hler mg/ccm	(%)	Ge- funden	Fe- hler mg/ccm	(%)
0.00	3.39	— 0.22	— 6.09			
0.00	3.39	— 0.22	— 6.09			
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16			
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16			
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16			
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16			
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16			
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16			
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16			
0.00	3.46	— 0.15	— 4.16			
		3.41	0.00	0.00	3.41	0.00
		3.41	0.00	0.00	3.48	+ 0.07
		3.41	0.00	0.00	3.41	0.00
		3.55	+ 0.14	+ 4.11	3.41	0.00
		2.93	— 0.48	— 14.07	3.41	0.00
		2.39	— 1.02	— 29.91	3.00	— 0.41
		2.46	— 0.95	— 27.86	3.21	— 0.20
		1.84	— 0.29	— 13.62	2.32	+ 0.19
						+ 8.92

Tabelle 6. Einfluss

	Menge von Nd- oder Pr-Salzen und Menge der addierten Substanzen	Analy			
				Durch Intensi vergleichung Absorptionsspe bei 5750 Å.	Ge- funden
		Hergestellte Probe	Konzentration der Ionen und Fremdstoffen (mg/ccm)		
(36)	M/40 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{D}=1.84)$ H_2O	10 ccm 5 " 5 "	2.13 440 "	Pr H_2SO_4	
(37)	M/40 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{D}=1.84)$ H_2O	10 " 2.5 " 7.5 "	2.13 220 "	Pr H_2SO_4	
(38)	M/20 NdCl_3 M/20 PrCl_3	10 " 10 "	3.61 3.41	Nd Pr	3.61 0.00
(39)	M/20 NdCl_3 M/20 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	10 " 10 "	3.61 3.41	Nd Pr	3.61 0.00
(40)	M/20 NdCl_3 M/40 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 " 10 "	3.61 2.13	Nd Pr	3.68 +0.07
(41)	M/20 NdCl_3 M/40 PrCl_3	10 " 10 "	3.61 1.705	Nd Pr	3.61 0.00
(42)	M/20 NdCl_3 M/40 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	10 " 10 "	3.61 1.705	Nd Pr	3.61 0.00
(43)	M/20 NdCl_3 M/80 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 " 10 "	3.61 1.065	Nd Pr	3.61 0.00
(44)	M/40 NdCl_3 M/20 PrCl_3	10 " 10 "	1.80 3.41	Nd Pr	1.66 -0.14
(45)	M/40 NdCl_3 M/20 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	10 " 10 "	1.80 3.41	Nd Pr	1.66 -0.14
(46)	M/40 NdCl_3 M/40 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 " 10 "	1.80 2.13	Nd Pr	1.73 -0.07
(47)	M/20 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ M/20 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	10 " 10 "	3.61 3.41	Nd Pr	3.61 0.00
(48)	M/20 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ M/40 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 " 10 "	3.61 2.13	Nd Pr	3.75 +0.14
(49)	M/20 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ M/40 PrCl_3	10 " 10 "	3.61 1.705	Nd Pr	3.61 0.00
(50)	M/20 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ M/40 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	10 " 10 "	3.61 1.705	Nd Pr	3.61 0.00
(51)	M/20 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ M/80 $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 " 10 "	3.61 1.065	Nd Pr	3.82 +0.21
(52)	M/40 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ M/20 PrCl_3	10 " 10 "	1.80 3.41	Nd Pr	1.66 -0.14
(53)	M/40 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ M/20 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	10 " 10 "	1.80 3.41	Nd Pr	1.73 -0.07

der Fremdionen.—(Fortsetzung)

Analysenresultat von Nd				Analysenresultat von Pr							
täts- der ktren er (%)	Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 5200 Å.			Ge- funden fundene 1.64	Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 5900 Å.			Ge- funden fundene 2.25	Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 4750 Å.		
	Ge- funden fundene	Fehler mg/eem (%)	Ge- funden fundene	Fehler mg/eem (%)	Ge- funden fundene	Fehler mg/eem (%)	Ge- funden fundene	Fehler mg/eem (%)			
					1.64	— 0.49 —23.00	2.25	+ 0.12 + 5.63			
					1.64	— 0.49 —23.00	2.32	+ 0.19 + 8.92			
0.00	3.46	— 0.15 — 4.16				unmöglich	3.55	+ 0.14 + 4.11			
0.00	3.53	— 0.08 — 2.22				unmöglich	3.41	0.00 0.00			
+ 1.93	3.46	— 0.15 — 4.16				unmöglich	2.46	+ 0.33 + 15.49			
0.00	3.53	— 0.08 — 2.22				unmöglich	1.98	+ 0.275 + 16.12			
0.00	3.53	— 0.08 — 2.22				unmöglich	1.84	+ 0.135 + 7.91			
0.00	3.53	— 0.08 — 2.22				unmöglich	1.02	- 0.045 — 4.22			
— 7.78	1.80	0.00 0.00	3.41	0.00 0.00	3.48	+ 0.07 + 2.05					
— 7.78	1.80	0.00 0.00	3.41	0.00 0.00	3.41	0.00 0.00					
— 3.89	1.80	0.00 0.00				unmöglich					
0.00	3.46	— 0.15 — 4.16				unmöglich	3.48	+ 0.07 + 2.05			
+ 3.87	3.61	0.00 0.00				unmöglich	2.46	+ 0.33 + 15.49			
0.00	3.17	— 0.44 —12.18				unmöglich	2.05	+ 0.305 + 20.23			
0.00	3.24	— 0.57 —10.24				unmöglich	1.84	+ 0.135 + 7.91			
+ 5.82	3.10	— 0.51 —14.13				unmöglich					
— 7.78	1.51	— 0.29 —16.11	3.34	— 0.07 — 2.05	3.48	+ 0.07 + 2.05					
— 3.89	1.66	— 0.14 — 7.78	3.55	+ 0.14 + 4.11	3.55	+ 0.14 + 4.11					

Tabelle 6. Einfluss

Hergestellte Probe	Menge von Nd- oder Pr-Salzen und Menge der addierten Substanzen	Analy			
		Durch Intensi vergleichung Absorptionsspe bei 5750 Å.		Ge- funden	Fehl mg/cem
		Konzentration der Ionen und Fremdsubstanzen (mg/cem)			
(54) M/40 Nd(NO ₃) ₃	10 ccm	1.80	Nd	1.73	-0.07
M/40 Pr ₂ (SO ₄) ₃	10 "	2.13	Pr		
(55) M/40 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10 "	3.61	Nd	4.11	+0.50
M/40 Pr ₂ (SO ₄) ₃	10 "	2.13	Pr		
(56) M/40 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10 "	3.61	Nd	3.61	0.00
M/40 Pr ₂ (SO ₄) ₃	10 "	1.705	Pr		
(57) M/40 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10 "	3.61	Nd	3.82	+0.21
M/40 Pr(NO ₃) ₃	10 "	1.705	Pr		
(58) M/40 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10 "	3.61	Nd	3.75	+0.14
M/80 Pr ₂ (SO ₄) ₃	10 "	1.065	Pr		
(59) M/80 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10 "	1.80	Nd	1.73	-0.07
M/20 PrCl ₃	10 "	3.41	Pr		
(60) M/80 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10 "	1.80	Nd	1.87	+0.07
M/20 Pr(NO ₃) ₃	10 "	3.41	Pr		
(61) M/80 Nd ₂ (SO ₄) ₃	10 "	1.80	Nd	1.80	0.00
M/40 Pr ₂ (SO ₄) ₃	10 "	2.13	Pr		
(62) M/40 PrCl ₃	10 "	2.770	Pr		
M/80 Pr ₂ (SO ₄) ₃	10 "				
(63) M/40 PrCl ₃	10 "	3.41	Pr		
M/40 Pr(NO ₃) ₃	10 "				
(64) M/40 Pr(NO ₃) ₃	10 "	2.770	Pr		
M/80 Pr ₂ (SO ₄) ₃	10 "				
(65) M/20 PrCl ₃	10 "	3.41	Pr		
M/10 NaCl	10 "	2.923	NaCl		
(66) M/20 PrCl ₃	10 "	3.41	Pr		
Ce(NO ₃) ₄	10 "	11.093	Ce(NO ₃) ₄		
(67) M/20 PrCl ₃	10 "	3.41	Pr		
Th(NO ₃) ₄	10 "	21.834	Th(NO ₃) ₄		
(68) M/20 PrCl ₃	10 "	3.41	Pr		
M/10 MgCl ₂	10 "	4.76	MgCl ₂		
(69) M/20 PrCl ₃	10 "	3.41	Pr		
M/10 Mg(NO ₃) ₂	10 "	7.42	Mg(NO ₃) ₂		
(70) M/20 PrCl ₃	10 "	3.41	Pr		
M/10 MgSO ₄	10 "	6.02	MgSO ₄		
(71) M/20 PrCl ₃	10 "	3.41	Pr		
M/10 Mg(CH ₃ COO) ₂	10 "	7.12	Mg(CH ₃ COO) ₂		

der Fremdionen.—(Fortsetzung)

täts- er (%)	Analysenresultat von Nd				Analysenresultat von Pr			
	Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 5200 Å.		Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 5900 Å.		Durch Intensitäts- vergleichung der Absorptionsspektren bei 4750 Å.			
	Ge- funden	Fe- ler mg/ccm (%)	Ge- funden	Fe- ler mg/ccm (%)	Ge- funden	Fe- ler mg/ccm (%)		
— 3.89	1.51	— 0.29 — 16.11			unmöglich		2.05	— 0.08 — 3.75
+ 13.85	3.61	0.00 0.00			unmöglich		2.39	+ 0.26 + 12.20
0.00	3.39	— 0.22 — 6.09			unmöglich		1.98	+ 0.275 + 16.13
+ 5.82	3.53	— 0.08 — 2.22			unmöglich		1.84	+ 0.135 + 7.91
+ 3.87	3.46	— 0.15 — 4.16			unmöglich		0.89	— 0.175 — 16.43
— 3.89	1.59	— 0.21 — 11.67	4.02	+ 0.61 + 17.89	3.41	0.00 0.00		
+ 3.89	1.44	— 0.36 — 20.00	3.61	+ 0.20 + 5.87	3.41	0.00 0.00		
0.00	1.80	0.00 0.00	2.52	+ 0.39 + 18.31	2.18	+ 0.05 + 2.34		
			3.41	+ 0.64 + 23.10	3.28	+ 0.51 + 18.41		
			3.41	0.00 0.00	3.48	+ 0.07 + 2.05		
			3.41	+ 0.64 + 23.10	3.41	+ 0.64 + 23.10		
			3.41	0.00 0.00	3.41	+ 0.14 + 4.11		
			3.41	0.00 0.00	3.55	+ 0.07 0.00		
			3.41	0.00 0.00	3.41	0.00 0.00		
			3.41	0.00 0.00	3.48	+ 0.07 + 2.05		
			3.41	0.00 0.00	3.55	+ 0.14 + 4.11		
			3.41	0.00 0.00	3.48	+ 0.07 + 2.05		
			3.41	0.00 0.00	3.48	+ 0.07 + 2.05		

Der Einfluss von Salpetersäure und Schwefelsäure ist bemerkenswert. Die der anderen Substanzen sind jedoch nicht so gross, höchstens 10%. Die Salzsäure hat keinen bedeutenden Einfluss. Die Chloridlösung ist also die Günstigste für die genaue Intensitätsvergleichung. Der Fehler innerhalb 10% entsteht durch die Lichtquelle. Die Gleichmässigkeit der Intensität der Lichtquelle muss stets berücksichtigt werden. Eine Wolframlampe der Firma Matuda wurde für diese Arbeit benutzt. Wenn wir der Gleichmässigkeit der Lampe genügend Beachtung schenken, so beträgt der Fehler bei der Bestimmung weniger als 2-3%. Am Besten ist es, die Intensitätsmessung der Normallösung und der Probelösung gleichzeitig durchzuführen.

Bestimmung kleinerer Mengen von Praseodym in Gegenwart von Neodym. Wie man aus Tabelle 4 b ersieht, ergibt die Bestimmung kleinerer Mengen von Praseodym in Gegenwart von Neodym einen ziemlich grossen Fehler. In solchen Fällen kann man ein richtiges Resultat wie folgt erhalten:

- (1) Der Neodymgehalt der Probelösung (x mg Nd pro ccm) wird zuerst durch die Intensitätsmessung des Absorptionsspektrums bei 5200 Å. bestimmt.
- (2) Die Intensität des Absorptionsspektrums bei 5900 Å. der Standard-Neodymchloridlösung verschiedener Konzentrationen wird gemessen (Abb. 6).
- (3) Die Intensität des Absorptionsspektrums von Neodym bei 5900 Å. (I_{Nd5900}) in der Probelösung, die x mg Neodym pro ccm enthält, erhält man mit Hilfe der Abb. 6.

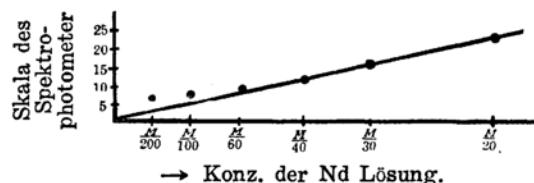


Abb. 6. Intensität der Absorptionsspektren von Neodym bei 5900 Å.

- (4) Diese Intensität (I_{Nd5900}) wird von der Gesamtintensität ($I_{(Nd+Pr)5900}$) des Absorptionsspektrums der Probelösung bei 5900 Å. abgezogen.

$$I_{(Nd+Pr)5900} - I_{Nd5900} = I_{Pr5900}$$

- (5) Die Intensität des Absorptionsspektrums, die man auf oben erwähnte Weise erhält, entspricht der Intensität des Absorptionsspektrums von Praseodym. Den Praseodymgehalt der Probelösung (y mg Pr pro ccm) erhält man mit Hilfe der Abb. 5.

Tabelle 7.

Analysenbeispiel kleinerer Mengen von Praseodym
in Gegenwart von Neodym.

Probe Nr.	Nd-Gehalt der Probelösung (z mg Nd pro ccm)	Pr-Gehalt der Probelösung (y mg Pr pro ccm)	$I_{Nd\ 5200}$	$I_{Nd\ 5900}$ durch Abb. 5 und $I_{Nd\ 5200}$ erhalten	$I_{(Nd+Pr)\ 5900}$ (gemessen)	$I_{Pr\ 5900}$ $(= I_{(Nd+Pr)\ 5900} - I_{Nd\ 5900})$	Praseodymgehalt, experimentell gefunden (z mg Pr pro ccm)	Fehler, mg pro ccm (= z - y)
1	3.70	3.53	55	11	37	26	3.53	0.00
2	2.50	3.53	36	9	36	27	3.67	+0.14
3	7.21	3.53	109	22	49	27	3.67	+0.14

Zusammenfassung.

(1) Eine Methode für die Bestimmung von Neodym und Praseodym durch Intensitätsmessung der Absorptionsspektren mit Hilfe des Spektralphotometers wurde untersucht.

(2) Wir konnten 1 bis 10 mg pro ccm Neodym und Praseodym ziemlich genau bestimmen. Der experimentelle Fehler war gewöhnlich geringer als 2–3%.

(3) Der Einfluss der vorhandenen Substanzen, z.B. HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaCl, MgCl₂, Mg(CH₃COO)₂, Mg(NO₃)₂, MgSO₄, Ce(NO₃)₄, Th(NO₃)₄, wurde geprüft.

Wir möchten hiermit der Edogawa-Kōgyōzyo (Edogawa-Kōgyō-Gesellschaft) für manche Hilfe, die die Durchführung unserer Arbeit bedeutend erleichterte, unseren herzlichen Dank aussprechen. Dem Unterrichtsministerium sei für die Gewährung einer Unterstützung zur Anregung wissenschaftlicher Forschung gedankt.

*Chemisches Institut der Naturwissenschaftlichen Fakultät,
Kaiserliche Universität zu Tokio.*