

Die Bestimmung von Verunreinigungen in Samarium- und Europiumoxyden*

Von

A. Brukl und K. Rossmanith

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Juni 1957)

Obwohl im Schrifttum eine Reihe von gediegenen Untersuchungen über die Bestimmung von Verunreinigungen in reinsten Oxyden der Seltenen Erden mit Hilfe der Emissionsspektralanalyse vorliegen, hatten sich bei der praktischen Anwendung dieser Analysenvorschriften Schwierigkeiten ergeben. Es werden erstmalig emissionsspektralanalytische Methoden zur Bestimmung von Samarium in Europium (I) sowie von Neodym in Samarium (II) beschrieben; die in der Literatur für die Bestimmung von Europium in Samarium (III) vorgeschlagenen Methoden wurden überprüft, wobei zwei bisher unbekannte Koinzidenzen nachgewiesen werden konnten. Die Gehaltsbestimmungen reichten bei der Bestimmung von Samarium in Europium bis 0,007%, bei einem mittleren Fehler der Einzelmessung von $\pm 9\%$, bei Neodym in Samarium bis 0,03%, mit einem Fehler von $\pm 7,4\%$, während Europium in Samarium bis 0,002% bestimmt wurde, wobei der mittlere Fehler $\pm 7\%$ betrug. Die geschätzte untere Grenze der Empfindlichkeit dürfte für diese drei Bestimmungen bei 0,005%, 0,02% bzw. 0,001% liegen.

Unter den verschiedenen Analysenmethoden, die zur quantitativen Untersuchung von Seltenen Erden Verwendung finden, kommt der Emissionsspektralanalyse besondere Bedeutung zu, da sie eine rasche, empfindliche und einigermaßen genaue Reinheitsprüfung gestattet, für die nur geringe Probemengen von etwa 5 mg notwendig sind. Von den zahlreichen Autoren, die sich mit der Emissionsspektralanalyse dieser

* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zum 60. Geburtstag!

Elemente befaßten, stellten sich nur wenige die Aufgabe, in Reinerden die Nachbarerden zu bestimmen, da wegen der großen Linienzahl der Seltenen Erdelemente beträchtliche Schwierigkeiten entstehen. Unter diesen sind vor allem *A. Gatterer* sowie *V. A. Fassel* zu erwähnen, die beide auf diesem Gebiet erfolgreich arbeiteten. Da deren Arbeitsweise (ersterer Autor verwendete einen Dreiprismenapparat Steinheil GH, letzterer einen Gitterspektrographen) auf unsere Verhältnisse nicht ohne weiteres übertragbar war, mußten die von ihnen angegebenen Methoden geändert werden.

Bei der Wahl der Arbeitsmethodik war neben entsprechender Empfindlichkeit und möglichst guter Reproduzierbarkeit besonderer Wert auf die Eignung für Serienanalysen zu legen, da diese Untersuchungen zur Verfolgung des Fortschreitens präparativer Reinigungen dienten. Man verwendete daher nicht das Anregungsverfahren von *A. Gatterer*¹, der mit Erdchloridlösungen arbeitete, die auf der Kohle eingedampft wurden, sondern das von *V. A. Fassel*² angegebene, bei dem die Probe mit Spektralkohlepulver im Verhältnis 1 : 1 gemischt aus einer Bohrung der Anode verdampft wird. Zu diesem Verfahren kann man direkt die bei den Reinigungen anfallenden Oxyde verwenden, ohne sie vorher in Chloridlösungen überführen zu müssen, eine Methodik, die insbesondere bei der Verarbeitung von als Pulver vorliegenden Standardproben sehr genau und zeitsparend ist. Für die Aufnahmen stand der Spektrograph Hilger Littrow glass and quartz E 478 zur Verfügung, als Gleichstromquelle diente ein aus dem Netz gespeister Transformator und Gleichrichter, während man für die Schwärzungsmessungen das Mikrophotometer Hilger non recording H 451 in Verbindung mit dem Galvanometer FR 300, dem Photomultiplier H 827 und der Verstärkungseinrichtung FA 7 verwendete. Ein Zeitschaltgerät der Firma Fueß gestattete eine genaue Einhaltung der Belichtungszeit.

Für diese Einrichtung erwies sich nach verschiedenen Vorversuchen folgende Arbeitstechnik als geeignet (eventuelle Abweichungen von dieser allgemeinen Arbeitsweise werden bei den einzelnen Bestimmungen angegeben): Die zu untersuchenden Oxydproben wurden mit der gleichen Menge Spektralkohlepulver Ringsdorff B im Verhältnis 1 : 1 zusammengewogen und in einer Achatreischale vermischt; sie gelangten im Gleichstromdauerbogen von 220 V bei 35 Ohm Vorschaltwiderstand, entsprechend einer Bogenstromstärke von etwa 6 A, zur Anregung, wobei die verwendeten Ringsdorff RW-III-Kohleelektroden (Durchmesser 5,6 mm) folgende Maße aufwiesen: die obere Hälfte der Anode war auf 4,5 mm abgedreht und mit einer Bohrung von 2,5 mm Durchmesser und 2,5 mm Tiefe versehen, welche die Probe aufnahm, während die Kathode nur etwas abgeschrägt wurde. Man arbeitete mit einem Elektrodenabstand von 4 mm mit Zwischenabbildung auf einer verstellbaren Blende (Öffnung normal 4 mm) und Abbildung auf dem Kollimator. Von den auswechselbaren Prismen des Apparats stand stets das Glasprisma in Verwendung, wobei die Einstellung des Wellenlängenbereichs von 3600 bis 4800 Å umfaßte; die von Fall zu Fall schwankende Belichtungszeit wird bei den Einzelanalysen angegeben (abhängig von den Verdampfungsbedingungen des untersuchten Erdenpaares), ebenso die ver-

¹ *A. Gatterer* und *J. Junkes*, Spectrochim. Acta 1, 31 (1939).

² *V. A. Fassel* und *H. A. Wilhelm*, J. Opt. Soc. Amer. 38, 518 (1948).

wendeten Plattensorten, welche entweder Perutz-Gelb- oder -Rotplatten waren. Die Spaltbreite betrug immer 0,01 mm. Die Entwicklung erfolgte thermostatisch bei $20^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}$ mit 150 ml eines alkalischen Metol-Hydrochinonentwicklers, die Fixierdauer betrug 10 Min.

Die notwendigen Eichmischungen wurden aus hochgereinigtem Grundstoff und reinstem Zusatzoxyd erzeugt, indem man zunächst durch Verdünnung Lösungen geringer Gehalte an Zusatzelement herstellte, die entsprechenden Mengen mit Hilfe von Mikroauswaschpipetten zur salpetersauren Lösung des Grundoxyds zufügte und nach umgekehrter Fällung mit Oxalsäure bei 900°C zum Oxyd verglühte.

Zur Aufstellung der Platteneichkurve erhielten die Platten je ein mit einem Sechsstufenfilter mit bekannten Transmissionen aufgenommenes Eisenspektrum (15 Sek. Belichtungszeit), von dem man eine Linie in der Nähe des Analysenpaares in allen sieben Stufen durchmaß und die Ausschläge des Galvanometers doppelt logarithmisch gegen die Transmissionen des Filters auftrug. Mit Hilfe dieser Kurve wurden die relativen Intensitäten der Linienpaare ermittelt, die relative Intensität des Untergrundes abgezogen und der Quotient der auf Untergrund korrigierten Intensitäten in üblicher Weise doppelt logarithmisch gegen die Konzentration aufgetragen (bezüglich der photometrischen Auswertung vergleiche die Zusammenfassungen von *W. C. Pierce* und *N. H. Nachtrieb*³ sowie *I. R. Churchill*⁴). Eine Korrektur auf restliche Verunreinigungen wurde, falls nötig, nach *J. Cholak* und *R. V. Story*⁵ durchgeführt. Sämtliche Proben gelangten zweifach zur Aufnahme, worauf aus den Doppelbestimmungen das Mittel gezogen wurde. Der mittlere Fehler der Bestimmungen ergab sich nach der von *H. Kaiser*

und *H. Spekker*⁶ angegebenen Formel $S = \sqrt{\frac{\sum s^2}{N-g}}$, wenn S die Abweichungen der Doppelbestimmungen vom Mittel, N die Zahl der Messungen und g die Zahl der Gruppen, also der Doppelbestimmungen, bedeutet. Der mittlere Fehler des Mittelwertes der Doppelbestimmungen beträgt dann bekanntlich den 1,4ten Teil des mittleren Fehlers der Einzelmessung.

Bei der Wahl der Analysenpaare bewährte sich stets das von *A. Gatterer* angegebene und auch von *V. A. Fassel* erprobte Verfahren, eine schwache Linie des Grundelements als Bezugslinie für die Nachweislinie des Zusatzelements zu verwenden. Die Nachweislinie prüfte man meist empirisch auf Koinzidenzen, indem man die Intensitätskurven von Eichmischungen gegen den Gehalt auftrug (vgl. später). Sämtliche Wellenlängenangaben sind dem Spektralatlas von *A. Gatterer* entnommen⁷.

I. Die Bestimmung von Samarium in Europium

Die vorliegende Aufgabe bestand darin, Reineuropium, das aus präparativen Elektrolyseversuchen gewonnen worden war, auf Samarium

³ *W. C. Pierce* und *N. H. Nachtrieb*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **13**, 774 (1941).

⁴ *I. R. Churchill*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 653 (1944).

⁵ *J. Cholak* und *R. V. Story*, J. Opt. Soc. Amer. **32**, 502 (1942).

⁶ *H. Kaiser* und *H. Spekker*, Z. analyt. Chem. **149**, 46 (1955).

⁷ *A. Gatterer* und *J. Junkes*, Atlas der Restlinien der Seltenen Erden. Citta del Vaticano. 1945.

zu untersuchen; letzteres Element war neben Calcium und etwas Blei die einzige in diesen Präparaten nachweisbare Verunreinigung.

Zur Linienauswahl wurden aus hochgereinigtem Europium und reinstem Samarium Eichmischungen hergestellt, die 0,006%, 0,02%, 0,03%, 0,06%, 0,1%, 0,3% und 1% Samariumoxyd zugemischt enthielten, und das Verhältnis der Intensitäten der stärksten Samariumlinien zu denen passend gewählter Bezugslinien, wie oben beschrieben, doppelt

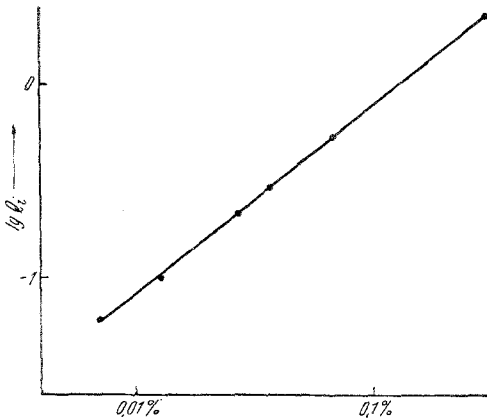


Abb. 1

logarithmisch gegen die zugemischte Samariumoxydmenge aufgetragen. Als Bezugslinien wählte man solche Linien des Grundmetalls, die der gleichen Ionisierungsstufe angehörten wie die Analysenlinie, die nahe bei dieser lagen und ähnliche Stärke aufwiesen. Bei der Durchführung der Korrektur auf restliche Verunreinigungen ergaben sich für alle untersuchten Linien sehr ähnliche Werte (um 0,007%); eine Koinzidenz erschien daher

unwahrscheinlich und wurde vernachlässigt. Folgende letzte Samariumlinien erwiesen sich demnach für den Nachweis dieses Elementes in Europium als geeignet (geordnet nach abnehmender Stärke):

Linie	Vergleichslinie
Sm 4424,35 II	Eu 4426,41 II (Paar I)
Sm 4280,80 II	Eu 4281,92 II
Sm 4256,40 II	Eu 4255,94 ⁸

Die Aufnahmebedingungen wählte man wie oben beschrieben, die Belichtungszeit betrug 120 Sek. Zur Analyse erscheint Paar I am besten geeignet, die anderen Nachweislinien koinzidieren offenbar zwar ebenfalls nicht, sind aber schwächer und lieferten weniger gute Kurven; die Abb. 1 zeigt die erhaltene Eichkurve für das Paar I auf Perutz-Gelbplatte. Der mittlere Fehler der Einzelmessung betrug $\pm 9\%$, entsprechend einem solchen des Mittelwertes von $\pm 6\%$; die gleiche Bestimmung auf Perutz-Rotplatten hatte einen mittleren Fehler der Einzelmessung von $\pm 13\%$ ergeben, diese Platten bieten demnach in diesem

⁸ Nur im Tabellenwerk von *Harrison* verzeichnet.

Falle keine Vorteile. Die Grenze der Empfindlichkeit dürfte unter 0,005% Samariumoxyd liegen.

II. Die Bestimmung von Neodym in Samarium

Samariumoxyd, das präparativen Reinigungen unterworfen worden war, sollte spektralanalytisch auf Neodym untersucht werden. Hierzu wurden aus einem hochgereinigten Produkt Eichmischungen hergestellt, die Neodymoxyd in Konzentrationen von 0,03%, 0,1%, 0,3% und 1% enthielten, auf Perutz-Gelplatte mit einer Belichtungszeit von 100 Sek. aufgenommen und, wie üblich, empirisch auf Koinzidenzen geprüft; die Linien Nd 4012,25 II und Nd 4303,57 II erwiesen sich als die geeignetsten, wobei letztere Linie unter unseren Versuchsbedingungen die stärkste war. Bis zu der bescheidenen Nachweisempfindlichkeit von etwa 0,02% trat kaum eine Koinzidenz auf, eine Korrektur auf restliche Verunreinigungen wurde vernachlässigt. Die erhaltenen Eichkurven zeigt die Abb. 2, welche die Paare enthält:

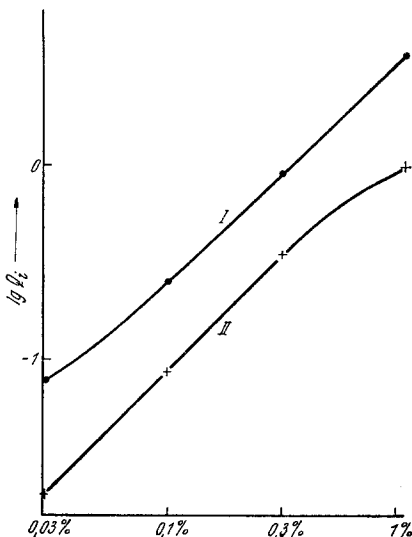


Abb. 2

Nd 4303,57 II/Sm 4299,34 II (Paar I),

Nd 4012,25 II/Sm 4011,72 II (Paar II).

Die Samariumlinie des Paares I wurde stets in dem durch ein Zweistufenfilter geschwächten Teil des Spektrums gemessen, da sie zu stark in Erscheinung trat. Der mittlere Fehler der Einzelmessung betrug $\pm 7,4\%$ des Intensitätsquotienten; bei einer Belichtungszeit von 45 Sek. erhielt man etwa die gleiche Kurve, die Empfindlichkeit ist jedoch geringer.

III. Zur Bestimmung von Europium in Samarium

In dem unter II auf Neodym untersuchten Samarium sollte auch der Europiumgehalt serienmäßig bestimmt werden. Dieses Problem hatten bereits *A. Gatterer* und *J. Junkes*¹ sowie *V. A. Fassel* und *H. A. Wilhelm*² bearbeitet, wobei erstere Autoren mit der Linie Eu 4129,73, letztere dagegen für empfindliche Bestimmungen mit der Linie 4627,24 arbeiteten.

Aus eingangs erwähnten Gründen wandten wir das von *V. A. Fassel* ausgearbeitete Anregungsverfahren an, benützten jedoch bei der Auswertung die von *A. Gatterer* vermessene Linie Eu 4129,73, die unter unseren Bedingungen die empfindlichste schien.

Für die Bestimmung kommen im wesentlichen folgende Linien in Frage:

Eu 3907,11 II	Eu 3930,51 II
Eu 3971,95 I/II	Eu 4129,73 II

Die Linien Eu 4627,24 und Eu 4643,70 zeigten unter den gewählten Bedingungen keine bedeutende Empfindlichkeit, obwohl *V. A. Fassel* die erste der beiden Linien zu den empfindlichen Bestimmungen verwendete.

Da zu sämtlichen oben erwähnten Linien im Spektralatlas von *A. Gatterer*⁷ keine koinzidierenden Samariumlinien verzeichnet sind, sollten im Prinzip alle für die Bestimmung geeignet sein. Es war jedoch aufgefallen, daß das Intensitätsverhältnis Eu 3930,51 II/Sm 3931,16 II bei fortschreitender reduktiver Reinigung zunächst abfiel, bei Gehalten unter 0,1% Europium aber abzuflachen begann und schließlich einen Grenzwert erreichte, der sich auch bei noch so langer Fortsetzung der Reinigung nicht mehr änderte. Verschiedene andere, aber gleichartige Ansätze ergaben praktisch den gleichen Wert. Da hierdurch eine Koinzidenz wahrscheinlich gemacht wurde, versuchte man, diese sicher nachzuweisen. Diese Möglichkeit müßte um so mehr berücksichtigt werden, da der Autor kein reines Samarium, sondern nach eigenen Angaben ein Präparat mit 0,1% Europium untersuchte. Da anfangs auch bei uns kein absolut reines Samarium verfügbar war, versuchte man daher, ein möglichst reines Samarium solchen Operationen zu unterwerfen, von denen bekannt ist, daß sie wenigstens teilweise trennend wirken: neben der oben erwähnten reduktiven Reinigung verwendete man fraktionierte Fällungen mit Mandelsäure und Ameisensäure, die bei anderen Versuchen eine gute Trennwirkung ergeben hatten. Es wurden solche Proben eingesetzt, die offenbar schon sehr wenig Europium enthielten, mit 110 V und 11 Ohm bei 90 Sek. Belichtung auf Perutz-Rotplatten aufgenommen und das Intensitätsverhältnis Eu 3930,51 II/Sm 3931,16 II verglichen. Das genannte Intensitätsverhältnis war in Lösung und Niederschlag praktisch gleich, wie folgende Beispiele zeigen:

	lg Q_i in Niederschlag	Lösung
Fällung mit Ameisensäure	— 0,41	— 0,38
Fällung mit Mandelsäure	— 0,33	— 0,34

Das zweite Präparat war offenbar reiner; der Grenzwert des Intensitätsquotienten ist der gleiche wie bei der reduktiven Reinigung.

Auch eine größer angelegte Fraktionierung mit Mandelsäure mit insgesamt 21 Fraktionen führte zum gleichen Ergebnis; die Schwanzfraktionen, die das reinere Samarium enthielten, wiesen der Reihe nach folgende Intensitätsverhältnisse auf:

K_0	1/S	2/S	3/S	4/S	5/S	6/S
$\lg Q_i$	-0,22	-0,23	-0,35	-0,39	-0,33	-0,36

Der Wert für 3/S ist offenbar fehlerhaft.

Nachdem schließlich die Herstellung eines hochgereinigten Samariums gelungen war, ging man an die Erzeugung von Eichmischungen, die

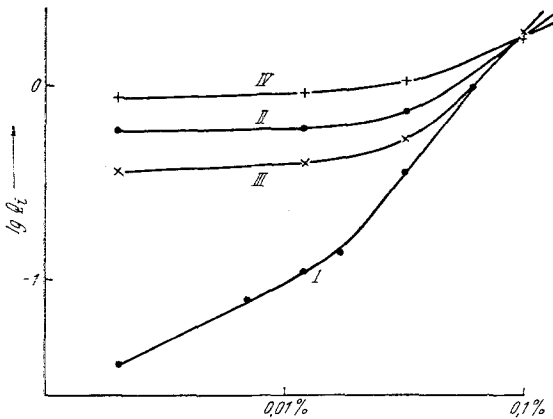


Abb. 3

Reineuropiumoxyd in folgenden Konzentrationen zugemischt enthielten: 0,005%, 0,01%, 0,015%, 0,03%, 0,06%, 0,1%, 0,3%, 1%, 3% und 10%; diese Standards wurden mit 220 V Gleichstrom und 35 Ohm bei einer Belichtungsdauer von 50 Sek. aufgenommen und das Verhältnis der Intensitäten der in Frage kommenden Nachweislinien gegen die Konzentration aufgetragen, wobei eine Korrektur auf restliche Verunreinigungen angebracht werden mußte (vgl. später). Das Ergebnis ist in Abb. 3 dargestellt, welche die Paare enthält:

- Eu 4129,73 II/Sm 4128,10 II (Paar I),
- Eu 3930,51 II/Sm 3931,16 II (Paar II),
- Eu 3971,95 II/Sm 3973,11 II (Paar III),
- Eu 3907,11 II/Sm 3903,45 II (Paar IV).

Hiermit ist offenkundig, daß die Europiumlinien der Paare II bis IV koinzidieren (im Tabellenwerk von *G. R. Harrison*⁹ ist die Koinzidenz

⁹ *G. R. Harrison, Wavelength Tables. New York: Wiley and Sons. 1939.*

der letzteren Linie verzeichnet). Als geeignete Linie für die Bestimmung von Europium in Samarium verblieb demnach nur Eu 4129,73. Bei höheren Gehalten sind alle genannten Linien verwendbar, zweckmäßig mit stärkeren Samariumbezugslinien. Die unter den oben genannten Bedingungen auf Gelbplatte erhaltenen Eichkurven für die Paare I und II zeigt die Abb. 4.

Bei der Aufstellung dieser Kurven wurde als restliche Verunreinigung 0,002% Europiumoxyd zugrunde gelegt; trotzdem ist die Eichkurve

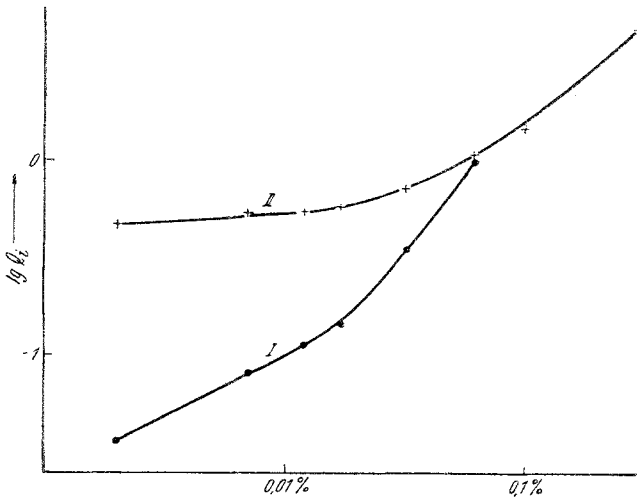


Abb. 4

noch nicht gerade. Es ist aber zu bedenken, daß die Werte unterhalb 0,01% Europiumoxyd mit beträchtlicher Unsicherheit behaftet sind und sich nicht mehr viel von dem starken Untergrund abheben; die untere Grenze der Empfindlichkeit dürfte bei 0,001% liegen, während sich der mittlere Fehler, über alle Werte gemittelt, zu $\pm 7\%$ ergab.

Für Gehalte über 0,1% Europium verwendete man auch das von V. A. Fassel angegebene Paar Eu 4129,73 II/Sm 4129,24 II, das sich durch sehr gute Reproduzierbarkeit auszeichnet.

Zusammenfassung

Für die Bestimmung von Verunreinigungen in Reinsteuropium und Reinstsamarium werden folgende Linienpaare empfohlen:

I. Samarium in Europium

Sm 4424,35 II/Eu 4426,41 II

bis mindestens 0,005% Samariumoxyd bei einem mittleren Fehler von $\pm 9\%$.

2. Neodym in Samarium:

Nd 4303,57 II/Sm 4299,34 II,

Nd 4012,25 II/Sm 4011,72 II

bis etwa 0,02% Neodymoxyd bei einem mittleren Fehler von $\pm 7,4\%$.

3. Europium in Samarium:

Eu 4129,73 II/Sm 4128,10 II bis etwa 0,001% Eu_2O_3 ,

Eu 3930,51 II/Sm 3931,16 II bis etwa 0,05% Eu_2O_3 ,

mittlerer Fehler $\pm 7\%$.

Eu 4129,73 II/Sm 4129,24 II bis etwa 0,1% Eu_2O_3 .