

Untersuchungen im Zusammenhang mit der spektralphotometrischen Bestimmung von Praseodym in Gegenwart von Neodym

Von

Helga Auer-Welsbach

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Juli 1965)

Bei der photometrischen Bestimmung von Praseodym in Neodymchloridlösungen kann der störende Einfluß des Untergrunds durch die Korrektur $E_{\text{beob.}} - E_0 = k \cdot c_{\text{Nd}}$ bei der Verwendung von Wasser im Vergleichsstrahlengang ausgeschaltet werden. Die gefundenen Werte für k (Tab. 2) besitzen für den Konzentrationsbereich von 0,05 g $\text{Pr}^{3+}/100$ ml bis 0,4 g $\text{Pr}^{3+}/100$ ml Gültigkeit.

Eine andere Möglichkeit, den störenden Einfluß des Untergrunds auszuschalten, besteht in der Messung gegen Neodymchloridlösungen, deren Konzentration der Summe der Praseodym- und Neodymkonzentration in der Probe entspricht; hierbei werden bis $E = 0,5$ brauchbare Ergebnisse erzielt.

In beiden Fällen eignet sich jedoch nur die Praseodymabsorptionsbande bei 444 nm.

Disturbance by the background in the photometric determination of praseodymium in neodymium chloride solutions may be overcome by the correction $E_{\text{obs.}} - E_0 = k \cdot c_{\text{Nd}}$ using water as reference. The given values of k (table 2) can be used in the concentration range of 0,05 g $\text{Pr}^{3+}/100$ ml up to 0,4 g $\text{Pr}^{3+}/100$ ml.

Another way to correct for the background is the use of neodymium chloride solutions as reference with exactly the same concentration of neodymium as the sum of praseodymium and neodymium in the sample; this procedure gives satisfactory results until $E = 0,5$.

In each case only the band at 444 nm can be used with success.

Es wurde schon darauf hingewiesen^{1, 2}, daß für ein gegebenes Selten-erdelement die in Anwesenheit anderer Lanthanide als Lösungspartner

¹ D. C. Stewart und Dorothy Kato, *Analyt. Chem.* **30**, 164 (1958).

² Helga Auer-Welsbach, *Acta Phys. Austriaca*, im Druck.

gemessenen Extinktionswerte höher sind als im Falle der reinen gleichkonzentrierten Lösungen des Elements.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten von Praseodym in Gegenwart größerer Neodymmengen untersucht. Es zeigte sich, daß die Extinktionserhöhung gegenüber reinen Praseodymlösungen gleicher Konzentration für die 468 nm- bzw. 482 nm-Banden wesentlich größer ist als für die 444 nm-Bande. Diesbezügliche Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

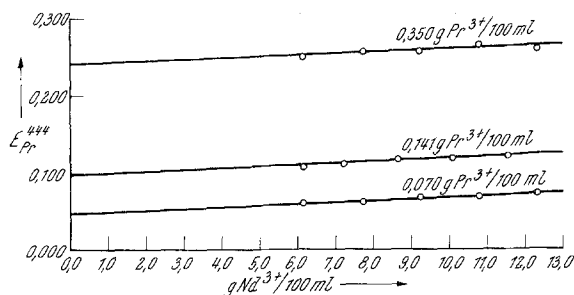


Abb. 1. Extinktionswerte der Praseodym 444 nm-Bande. Konstante Praseodymkonzentration, variierte Neodymkonzentration; Wasser im Vergleichsstrahlengang

Aus den angeführten Daten ist zu erkennen, daß für eine Praseodymbestimmung nur die Absorptionsbande bei 444 nm verwendbar ist; die Absorptionsbanden bei 468 nm und 482 nm werden bei Verwendung von Wasser als Vergleichslösung durch die Neodymabsorptionsbanden bei 469 nm und 476 nm zu stark gestört. Für eine genaue Praseodymbestimmung mit Hilfe der 444 nm-Absorptionsbande ist es aber notwendig, die durch Neodym hervorgerufene Untergrundstörung zu berücksichtigen.

Zu diesem Zweck wurden in Versuchsreihen mit jeweils konstanter Praseodymkonzentration und variiertem Neodymgehalt die Extinktionswerte gegen reines Lösungsmittel (Wasser) im Vergleichsstrahlengang gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt.

Durch diese Meßpunkte lassen sich untereinander parallele Ausgleichsgeraden legen, welche die Ordinate bei Extinktionswerten — im folgenden mit E_0 bezeichnet — schneiden, die mit den an gleichkonzentrierten reinen Praseodymchloridlösungen gemessenen praktisch identisch sind. Für den gefundenen linearen Zusammenhang zwischen der beobachteten Extinktionserhöhung und dem Neodymgehalt der Probe gilt die Beziehung

$$E_{\text{beob.}} - E_0 = k \cdot c_{\text{Nd}}$$

Tab. 2 enthält die gefundenen Korrekturfaktoren k für die am häufigsten verwendeten Konzentrationseinheiten.

Diese Korrekturfaktoren eignen sich für die Praseodymbande bei 444 nm im Konzentrationsbereich 0,05 g Pr³⁺/100 ml bis maximal 0,4 g Pr³⁺/100 ml.

Für die Praseodymbestimmung wird nun zunächst die Neodymkonzentration durch Ablesen der 521 nm-Absorptionsbande, welche durch kleine Praseodymmengen nicht gestört wird, ermittelt, und das Produkt $k \cdot c_{Nd}$ vom beobachteten Extinktionswert abgezogen. Mit dem so bestimmten E_0 -Wert kann nun die Praseodymkonzentration mit Hilfe der für reine Praseodymchloridlösungen ermittelten Eichkurve erhalten werden.

Bei höheren Praseodymkonzentrationen — von ca. 8 At% Pr in Neodym aufwärts — wird die 444 nm-Bande durch Neodym nicht mehr gestört, so daß die Praseodymkonzentration innerhalb der Gültigkeit des Lambert—Beerschen Gesetzes aus der für reine Praseodymchloridlösungen ermittelten Eichkurve erhalten werden kann.

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung klei-

Tabelle 1. Praseodymextinktionswerte in Neodymchloridlösungen unter Verwendung von Wasser als Vergleichslösung

Probe	c_{Nd} Mol pro l	ϵ_{Pr}	At% Pr	g Nd pro 100 ml	g Pr	E_{Pr}^{444}		E_{Pr}^{468}		E_{Pr}^{482}	
						$E_{Pr}^{gem.}$	E_{Pr}^{rein}	$E_{Pr}^{gem.}$	E_{Pr}^{rein}	$E_{Pr}^{gem.}$	E_{Pr}^{rein}
1	0,498	0,002	0,4	7,19	0,03	0,035	0,024	0,319	0,008	—	0,007
2	0,495	0,005	1,0	7,14	0,07	0,065	0,051	0,341	0,022	—	0,020
3	0,490	0,010	2,0	7,07	0,14	0,144	0,099	0,343	0,044	—	0,038
4	0,480	0,020	4,0	6,93	0,28	0,210	0,196	0,389	0,082	0,166	0,074
5	0,460	0,040	8,0	6,64	0,56	0,390	0,392	0,441	0,174	0,226	0,148
6	0,450	0,050	10,0	6,49	0,70	0,482	0,487	0,480	0,217	0,259	0,185
7	0,440	0,060	12,0	6,35	0,85	0,583	0,592	0,515	0,264	0,290	0,225
8	0,425	0,075	15,0	6,13	1,06	0,710	0,730	0,560	0,330	0,332	0,280
9	0,200	0,050	20,0	2,89	0,70	0,482	0,487	0,328	0,217	0,208	0,185
10	0,175	0,075	30,0	2,53	1,06	0,702	0,730	0,414	0,330	0,285	0,280
11	0,150	0,100	40,0	2,16	1,41	0,928	0,975	0,496	0,437	0,358	0,371
12	0,125	0,125	50,0	1,80	1,76	1,150	1,215	0,578	0,545	0,433	0,463

ner Praseodymgehalte in Neodym besteht in der Verwendung von isomolaren Neodymchloridlösungen anstelle von Wasser im Vergleichsstrahlengang. Dadurch kann der störende Einfluß des Untergrunds eben-

Tabelle 2. Korrekturfaktoren für einige Konzentrationseinheiten

Wellenlänge (nm)	Korrekturfaktoren		
Pr (444)	g Nd ³⁺ /100 ml	g NdO _{1,50} /100 ml	Mol/l
	0,0020	0,0017	0,0289

falls ausgeschaltet werden. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, liegen dann die gefundenen Extinktionswerte der Praseodym-444 nm-, -468 nm- und

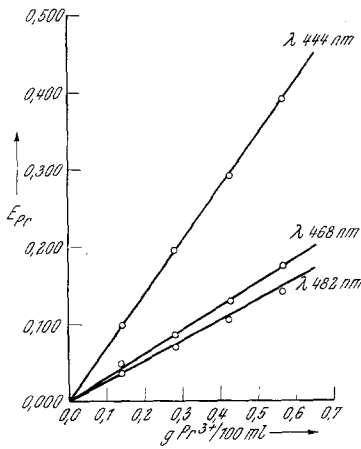


Abb. 2

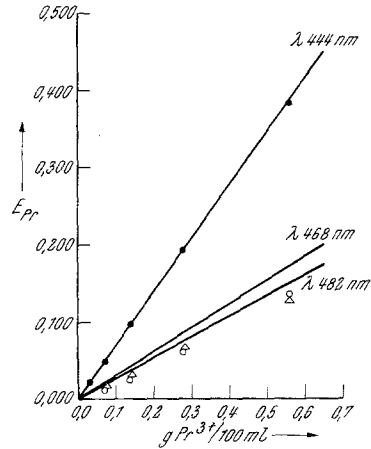


Abb. 3

Abb. 2. Extinktionswerte der Praseodymbanden bei 444, 468 und 482 nm. Variierte Praseodymkonzentration, konstante Neodymkonzentration; isomolare NdCl₃-Lösung im Vergleichsstrahlengang. $(c_{Nd}) = (c_{Nd})_{\text{Vergleich}}$. $c_{Nd} = 0,49 \text{ m}$ ($7,07 \text{ g Nd}^{3+}/100 \text{ ml}$) = konstant

Abb. 3. Extinktionswerte der Praseodymbanden bei 444, 468 und 482 nm. Variierte Praseodymkonzentration, variierte Neodymkonzentration; NdCl₃ — Lösung mit gleicher Praseodym- und Neodymkonzentration wie in der Probe im Vergleichsstrahlengang
 $(c_{Pr} + c_{Nd})_{\text{Probe}} = (c_{Nd})_{\text{Vergleich}} = 0,5 \text{ m}$

- ● ● λ 444 nm
- ○ ○ λ 468 nm
- △ △ △ λ 482 nm

-482 nm-Absorptionsbande auf der für reine Praseodymchloridlösungen aufgestellten Geraden. Da bereits bei der Bestimmung von Neodym in Praseodym² auf den großen Aufwand bei der Herstellung streng isomolarer Vergleichslösungen hingewiesen wurde, wird hier nur mehr auf den Fall

$$(c_{Nd} + c_{Pr})_{\text{Probe}} = (c_{Nd})_{\text{Vergleich}}$$

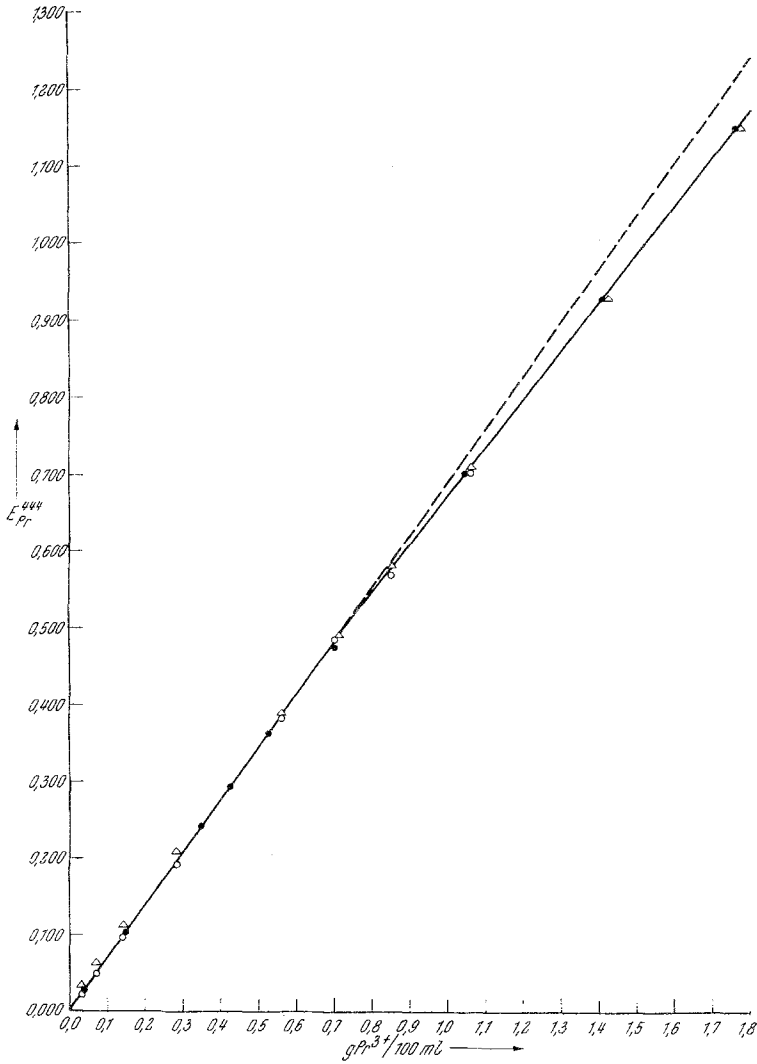


Abb. 4. Extinktionswerte der Praseodym 444 nm Bande. Variierte Praseodymkonzentration, variierte Neodymkonzentration; $NdCl_3$ -Lösung mit gleicher Praseodym- und Neodymkonzentration wie in der Probe im Vergleichsstrahlengang. Die durch Dreiecke gekennzeichneten Meßpunkte beziehen sich auf Wasser im Vergleichsstrahlengang.

- ○ ○ $c_{Pr} + c_{Nd} = 0.50 m$
- ● ● $c_{Pr} + c_{Nd} = 0.25 m$
- △ △ △ Werte gegen Wasser

eingegangen. Wie Abb. 3 zeigt, führt diese Näherung anstelle der strengen Isomolarität

$$(c_{Nd})_{\text{Probe}} = (c_{Nd})_{\text{Vergleich}}$$

nur für die Praseodymbande bei 444 nm zu brauchbaren Ergebnissen, während jene bei 468 nm und 482 nm zu tiefe Extinktionswerte geben. Für diese beiden Extinktionsbanden könnten daher nur streng isomolare Vergleichslösungen verwendet werden. Bei Anwendung dieser Methode kommt daher ebenfalls nur die 444 nm-Bande in Betracht.

Die Praseodym- und Neodymkonzentration der für diese Messungen verwendeten Proben war in der Summe 0,50 bzw. 0,25 *m*. Als Vergleich dienten jeweils reine Neodymlösungen, deren Konzentration der Summenkonzentration der Meßproben entsprach (0,50 bzw. 0,25 *m*). Für die 0,50 *m*-Lösungen war die höchste Praseodymkonzentration 0,075 *m*, für die 0,25 *m*-Lösung war sie 0,125 *m*, was 15 bzw. 50 At% Pr entspricht. Es zeigte sich, daß bis $E = 0,5$ die Extinktionswerte der 444 nm-Absorptionsbande recht gut mit der *Lambert—Beer*-Geraden für reine Praseodymsysteme übereinstimmen, bei höheren Extinktionswerten erfolgt jedoch ein Abweichen von der Eichkurve des entsprechenden Einkomponentensystems.

Abb. 4 zeigt diese Messungen für die Praseodym-444 nm-Absorptionsbande, welche für 0,50 bzw. 0,25 *m*-Lösungen mit der Bedingung $(c_{\text{Nd}} + c_{\text{Pr}})_{\text{Probe}} = (c_{\text{Nd}})_{\text{Vergleich}}$ erhalten wurden. Die durch Dreiecke gekennzeichneten Meßpunkte entsprechen den Extinktionswerten, welche durch Verwendung von Wasser anstelle von Neodymlösungen gleicher Konzentrationssumme wie in der Probelösung, erhalten wurden.

Experimenteller Teil

Die Messungen wurden mit einem Beckmann Spektralphotometer DB mit automatischem Spaltprogramm in 1cm-Quarzküvetten durchgeführt. Die Herstellung der verwendeten Lösungen wurde schon an anderer Stelle beschrieben².