

Termaufspaltung im Absorptionsspektrum von Erbium und Thulium in Komplexen

Von L. HOLLECK und D. ECKARDT

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg und dem Chemischen Institut der Hochschule Bamberg

(Z. Naturforschg. 9a, 347–348 [1954]; eingegangen am 27. Januar 1954)

An Termaufspaltungen im Absorptionsspektrum von Komplexlösungen des Erbium und Thulium wird gezeigt, daß sich das Erbium wie das Neodym und das Thulium wie das Praseodym in bezug auf ihre Beeinflussbarkeit gegenüber innerelektrischen Feldern verhalten.

Wie wir zeigen konnten¹, sprechen die Linien im Absorptions-(ABS) Spektrum des Nd (insbesondere der Liniengruppe bei 4750 Å) außerordentlich empfindlich auf Feldänderungen an. Diese Beeinflussbarkeit erwies sich bei einigen weiteren Seltenen Erden (SE) als recht unterschiedlich²; während man bei Pr nur unter extremen Bedingungen Termaufspaltungen bei Komplexbildung beobachten konnte, und das Sm wegen seiner verwaschenen Linien sich nur wenig zur Verfolgung von Aufspaltungseffekten eignet, ließen sich bei Nd sogar verschiedene Komplexe für bestimmte p_H -Bereiche an wechselnden Aufspaltungsbildern wahrscheinlich machen und Rückschlüsse auf die Struktur ziehen. Diese Schlüsse ließen sich durch präparative Herstellung der betreffenden Komplexe erhärten³. Es interessierte nun, festzustellen, inwieweit solche SE auf derartige Felder und Feldänderungen reagieren, die mit den bereits untersuchten äquivalente Elektronenanordnungen (aber mit verkehrter Multiplettlage!) besitzen. Wir erwarteten, daß sich das Er... mit dem Grundzustand $4J_{15/2}$ ähnlich dem Nd... (Grundzustand $4J_{9/2}$) und das Tu... (Grundzustand $3H_6$) ähnlich dem Pr... (Grundzustand $3H_4$) verhält.

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurden die schon früher² beschriebenen Untersuchungsbedingungen eingehalten (Steinheil-3Prismen, rotierender logarithm. Sektor). Lediglich die Konzentrationen wurden bei den einzelnen SE so geändert, daß optimale Aufnahmebedingungen erreicht wurden.

Erbium. Abb. 1* zeigt die erhaltenen Aufspaltungseffekte an der bei 5230 Å liegenden Liniengruppe des Er... für 8 verschiedene Komplexbildner in ammoniakalischer Lösung (die Konz. des Er war 0,05-m., die Schichtdicke der Lösung betrug 30 mm). Auffällig ist die z. Tl. außerordentliche Schärfe der Aufspaltungskomponenten. Die Schärfe übertrifft womöglich noch die der Nd-Linien. Auch hier ist eine starke Zunahme der Gesamtaborption der betrachteten Liniengruppe gegenüber der des freien Er-Ions zu verzeichnen. Eine gleichzeitige Verlagerung der Bandenmitte, wie wir sie bei den Nd-Komplexen beobachteten, tritt hier nicht so auffällig in Erscheinung.

Zur Entscheidung, ob auch das Er beim gleichen Komplexbildner im Zuge der p_H -Änderung verschiedene Komplextypen anzeigt, wurde ein Gemisch von $ErCl_3$ und Äthylendiamin-tetraessigsäure im molaren Verhältnis von 1:1 auf verschiedene p_H -Werte gebracht und die so erhaltenen Aufspaltungsbilder registriert. Es finden sich nun in bestimmten p_H -Gebieten ebenfalls Änderungen in den Aufspaltungsbildern, die mit denen mit Nd erhaltenen weitgehend parallel gehen. Aus der Gegenüberstellung der Er- und Nd-Äthylendiamin-tetraacetatkomplexe (Abb. 2a und 2b) ist dies zu ersehen⁴. Aus dieser Parallelität kann geschlossen werden, daß grundsätzlich die gleichen Komplex-Umbildungen vor sich gehen und sich diese in ähnlicher Weise und mit durchaus vergleichbarer Empfindlichkeit in den Spektren äußern.

¹ L. Holleck u. D. Eckardt, Naturwissenschaften 40, 409 [1953].

² L. Holleck u. D. Eckardt, Z. Naturforschg. 8a, 660 [1953].

* Abb. 1, 2a, 2b, 3a, 3b auf Tafel S. 340b.

³ L. Holleck u. D. Eckardt, Z. Naturforschg. 9b, [1954], im Druck.

⁴ Es sei darauf hingewiesen, daß die Abb. 3 der unter² zitierten Arbeit mit der dortigen Abb. 4 vertauscht ist.



Thulium. Hier haben wir bei den verwendeten oben angeführten Komplexbildnern bisher nur im Falle der Citronensäure eine Aufspaltung der bei 6820 Å gelegenen Linie ($^3H_6 \rightarrow ^3H_4$)⁵ erhalten können (Tu-Konz. 0,2-m., Schichtdicke 30 mm). Die Aufspaltung in 3 Komponenten erschien aber auch hier erst in stark alkalischer Lösung. Die Übereinstimmung mit Pr ist augenfällig, gemessen am geringen Ansprechen der untersuchten Linien. Mit Weinsäure konnte im übrigen keine Aufspaltung des beobachteten Termüberganges von Tu erhalten werden, während dies beim Pr noch möglich war.

Die Beeinflussbarkeit der Linien im ABS-Spektrum der untersuchten SE steigt danach von Pr nach Nd und Tu nach Er. Zieht man den Befund von Freed⁶ heran, wonach die Eu-Linien bei 4650 Å in wäßriger Lösung schon von der Natur

der in Lösung befindlichen Anionen (Cl^- , NO_3^-) abhängig sind, so ergäbe sich ein Maximum der Linienbeeinflussbarkeit in der Mitte der Lanthanidenreihe. Weitere Untersuchungen, insbesondere auch am Europium, sollen hierüber Klarheit erbringen, zumal von Hellwege⁷ bei Untersuchungen der SE-Absorptionslinien in Kristallen für die „Empfindlichkeit“ ein inverser Gang angegeben wird.

Der Auergesellschaft danken wir für die freundliche Überlassung von SE-Proben, dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie) für die Gewährung eines Stipendiums an einen von uns (D. E.).

⁵ H. Gobrecht, Ann. Phys., Lpz. (5), **31**, 600 [1938].

⁶ S. Freed, Rev. Mod. Phys. **14**, 105 [1942]; J. Chem. Phys. **7**, 824 [1939].

⁷ K. H. Hellwege, Gazz. Chim. Ital. **82**, 468 [1952].

Massenspektrometrische Untersuchungen von CH_2Br_2 , CH_2Cl_2 , CH_3Br und CH_3Cl

Von H. GUTBIER

Aus dem Physikalischen Staatsinstitut Hamburg

(Z. Naturforschg. **9a**, 348–350 [1954]; eingegangen am 26. Januar 1954)

Die bei Elektronenstoß aus den Molekülen CH_2Br_2 , CH_2Cl_2 , CH_3Br und CH_3Cl entstehenden ionisierten Bruchstücke und deren relative Häufigkeiten wurden mit dem Massenspektrometer gemessen. Ferner wurden bei den intensiveren Ionensorten die kritischen Potentiale bestimmt.

Die Kenntnis der bei der Dissoziation von Molekülen durch Elektronenstoß entstehenden Bruchstücke ist insofern von Interesse, als man daraus Aufschluß gewinnen kann, welche Moleküle bzw. Radikale in Gasentladungen entstehen. Ein Beispiel solcher Gasentladungen sind Zählrohrentladungen. Für Zählrohre, die bei besonders niedriger Zählrohrspannung arbeiten, finden gerade die oben untersuchten Gase CH_2Br_2 und CH_2Cl_2 als Dampfusätze Verwendung. Für die Lebensdauer solcher Zählrohre ist nun maßgebend, wie rasch der Dampfanteil verbraucht wird, bzw. welche Bruchstücke bei der Zerschlagung der Dampfmoleküle jeweils entstehen¹.

Massenspektren

In den Tab. 1, 2, 3, 4 sind die Massenspektren von CH_2Br_2 , CH_2Cl_2 , CH_3Br und CH_3Cl für eine

¹ H. Neuert u. H. Gutbier, Z. Phys. **133**, 451 [1952].

Elektronenenergie von 90 eV zusammengestellt, wobei der intensivsten Linie jeweils die Intensität 100 zugeordnet ist. Es wurden nur einfach positiv geladene Ionen gemessen. Die relativ große Intensität von HBr^+ bzw. HCl^+ ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß HBr bzw. HCl bereits vor einer möglichen Stoßionisation in molekularer Form vorliegt, wie es die unten aufgeführten Messungen der kritischen Potentiale ergeben haben.

Kritische Potentiale

In Tab. 5 sind die kritischen Potentiale zusammengestellt, die sich durch Elektronenstoß beim CH_2X_2 -Molekül ergeben. Die aufgeführten Werte sind Mittelwerte mehrerer Messungen. Zur Bestimmung der kritischen Potentiale der einzelnen Ionensorten wurden jeweils die Massenlinien gewählt, die auf Grund der Isotopie am intensivsten sind und deren Intensität durch andere Ionensorten nicht beeinflusst wird. Nach Möglichkeit wurde bei diesen