

Die Absorption von wässerigen Lösungen des Europiumnitrats

Von FRIEDRICH BAYER-HELMs

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. 13 a, 161–169 [1958]; eingegangen am 14. Oktober 1957)

Die den Übergängen $^7F_0 \rightarrow ^5D_{0,1,2}$ zugeordneten drei Absorptionsbanden des Europiums werden in Abhängigkeit von der Konzentration, der Temperatur und von überschüssigem Nitratzusatz quantitativ ausgemessen. Die Abhängigkeit der molaren Absorptionskonstanten und des *f*-Wertes der elektrischen Dipolstrahlung von diesen Parametern erlaubt es, das Absorptionspektrum in vier Teile zu zerlegen, die den vier Dissoziationsstufen des Europiums zugeordnet werden können.

§ 1. Übersicht

Die charakteristischen Absorptionsbanden der Verbindungen der dreiwertigen Seltenen Erden (SE) entstehen durch Elektronenübergänge innerhalb der nur teilweise aufgefüllten 4 f-Schale, die durch eine edelgasartige Schale von acht Elektronen ($5s^2 p^6$) nach außen abgeschirmt ist. Daher sind die Spektren der Kristalle und auch der Lösungen relativ scharf. Die Struktur der Umgebung eines SE-Ions, d. h. das elektrische Störfeld, in dem es sich befindet, beeinflusst das Spektrum: Die Elektronenzustände und damit die Absorptionsbanden des freien Ions spalten in mehrere Komponenten auf, deren Anzahl von der Symmetrie des Störfeldes abhängt¹; außerdem hängt die Übergangswahrscheinlichkeit für die im freien Ion verbotene und durch das Störfeld erzwungene elektrische Dipolstrahlung von der Umgebung ab². Da die Schärfe der Absorptionsbanden beim Europium am größten ist und die Elektronenterme aus der Analyse von Kristallspektren bekannt sind³, erscheint es am aussichtsreichsten, spektroskopische Untersuchungen über die Struktur von Lösungen an Europiumsalzen durchzuführen.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten drei Absorptionsbanden des Eu-Ions bei 5790, 5255 und 4650 Å entstehen durch Übergänge vom Grundterm 7F_0 in die Komponenten der drei Terme 5D_0 , 5D_1 und 5D_2 . Bei $^7F_0 \rightarrow ^5D_{0,2}$ wird erzwungene elektrische, bei $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ praktisch nur magnetische Dipolstrahlung absorbiert. Da ein Term des freien Ions durch ein Störfeld maximal in $2J+1$ Komponenten

aufgespalten wird, bleibt die Bande $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ stets einfach und die Banden $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ bzw. $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ können höchstens aus drei bzw. fünf Komponenten bestehen. Die Aufspaltung der Terme 5D_1 und 5D_2 ist so gering, daß sich bei Lösungen die Komponenten der Banden $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ und $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ jeweils überlappen (siehe Abb. 1).

Wie die Schärfe der Spektren der Lösungen von Eu-Salzen zeigt, existieren nicht nur in Kristallen, sondern auch in Lösungen definierte Strukturen in der nächsten Umgebung der Ionen. Lage und Form der Absorptionsbanden hängen vom Anion und vom Lösungsmittel ab, wie die qualitativen Arbeiten von FREED und Mitarbb. sowie DEUTSCHBEIN und TOMASCHEK gezeigt haben⁴. Insbesondere wurde schon qualitativ das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Dissoziationsstufen und auch zwischen verschiedenen Lösungsmitteln verfolgt. Systematische quantitative Untersuchungen über die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Absorption der Lösungen von Eu-Salzen sind jedoch nicht durchgeführt worden, im Gegensatz zu den Neodysalzen, an denen HELLWEGE und Mitarb. derartige Messungen gemacht haben⁵. Über die quantitativen Ergebnisse von analogen Messungen an Eu-Nitrat wird im folgenden berichtet.

§ 2. Experimentelles

1. $Eu(NO_3)_3$ -Lösungen. 1 g reines Eu_2O_3 wurde in Salpetersäure gelöst; durch schrittweises Verdünnen in kalibrierten Meßkolben entstanden die einzelnen Lösun-

¹ H. BETHE, Ann. Phys., Lpz. (5) 3, 133 [1929]. — K. H. HELLWEGE, Ann. Phys., Lpz. (6) 4, 95 [1948].

² J. H. VAN VLECK, J. Phys. Chem. 41, 67 [1937].

³ K. H. HELLWEGE, Naturwiss. 34, 225 [1947]; Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl., 1947, S. 58.

⁴ S. FREED u. S. I. WEISSMANN, J. Chem. Phys. 6, 297 [1938]. — S. FREED u. H. F. JACOBSON, J. Chem. Phys. 6, 654 [1938]. — S. FREED, S. I. WEISSMANN, F. E. FORTESS u. H. F. JACOB-

SON, J. Chem. Phys. 7, 824 [1939]. — S. FREED, S. I. WEISSMANN u. F. E. FORTESS, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1079 [1941].

S. FREED, Rev. Mod. Phys. 14, 105 [1942]. — O. DEUTSCHBEIN u. R. TOMASCHEK, Ann. Phys., Lpz. (5) 29, 311 [1937].

⁵ Y. K. CHOW u. K. H. HELLWEGE, Z. Phys. 125, 18 [1948]. — G. W. OETJEN, Z. Naturforsch. 4 a, 1 [1949]. — H. G. HÄFELE u. K. H. HELLWEGE, Dipl.-Arbeit, Göttingen 1953. — D. BENDER u. K. H. HELLWEGE, Dipl.-Arbeit, Darmstadt 1954.



gen einer Lösungsreihe. Insgesamt wurden 4 Lösungsreihen benutzt; jede ging von einer fast gesättigten Lösung aus, die für die zweite bis vierte Lösungsreihe durch Eindampfen der letzten Lösung der vorhergehenden Lösungsreihe erhalten wurden. Die erste Lösungsreihe diente dazu, zunächst eine Übersicht über die Änderung der Absorption bei Zimmertemperatur mit abnehmender Konzentration zu erhalten. Mit den drei folgenden Lösungsreihen wurde der Einfluß von Temperatur und Nitratzusatz untersucht. Die dritte und vierte Lösungsreihe erhielten dazu Zusätze an KNO_3 . Ein Nitratüberschuß ist gegeben, wenn das Verhältnis Mol $(\text{NO}_3)_3/\text{Mol Eu}$ den Wert 1 übersteigt (s. Tab. 1).

Lös.-Nr.	Dichte bei 19° in g/cm³	Konzentration in Mol Eu Liter	Nitratüberschuß Mol $(\text{NO}_3)_3$ Mol Eu
Erste Lösungsreihe			
1	1,5948	2,37	1 \pm 0,02
2	1,2672	1,05	
3	1,1312	0,514	
4	1,0513	0,202	
5	1,0253	0,099	
6	1,0120	0,0486	
7	1,0032	0,0190	
8	1,0005	0,0093	
9	0,9993	0,00455	
10		0,00223	
11		0,00109	
Zweite Lösungsreihe			
1 a	1,5794	2,16	1 \pm 0,02
2 a	1,2364	0,864	
3 a	1,1169	0,424	
4 a	1,0456	0,168	
5 a	1,0223	0,083	
6 a	1,0099	0,0411	
7 a	1,0026	0,0163	
Dritte Lösungsreihe			
2 b	1,3877	0,635	2,85 \pm 0,06
3 b	1,1980	0,317	
4 b	1,0789	0,127	
5 b	1,0374	0,0632	
6 b	1,0173	0,0315	
7 b	1,0057	0,0125	
Vierte Lösungsreihe			
3 c	1,4341	0,306	7,8 \pm 0,2
4 c	1,1824	0,123	
5 c	1,0920	0,0614	
6 c	1,0458	0,0307	
7 c	1,0172	0,0123	

Relativer Fehler der Dichten $\pm 0,05\%$.

Relativer Fehler der Konzentrationen ± 2 bis $\pm 3\%$.

Tab. 1. Dichten und Konzentrationen der Lösungen.

Die Bestimmung der Konzentrationen erfolgte zunächst aus Eu-Masse und Volumen der einzelnen Lösungen. Bei dem häufigen Umfüllen der Lösungen traten jedoch

Verluste ein, die mit Hilfe iterativer linearer Interpolation der Beziehung Konzentration-Dichte ermittelt wurden. Nach Abschluß der letzten Lösungsreihe ergab eine chemische Analyse die noch vorhanden gewesenen Mengen an Eu und K; diese wichen um 4,6 bzw. 3,1% von denjenigen ab, die sich aus der Konzentrationsbestimmung über die Dichte der Lösungen ergaben, und wurden für eine Korrektur der Konzentrationen benutzt.

Damit die Eu-Ionen nur im dreiwertigen Zustand vorhanden sind, und nicht auch im zweiwertigen⁶, wurden die Lösungen durch Überschuß von Salpetersäure sauer gehalten; der damit von vornherein vorhandene geringe Nitratüberschuß wird von dem angegebenen Fehler des Verhältnisses Mol $(\text{NO}_3)_3/\text{Mol Eu}$ für die ersten beiden Lösungsreihen mit erfaßt.

2. Optische Anordnung. Für die größten Konzentrationen ist zur photographischen Aufnahme der Absorption eine optimale Schichtdicke von einigen Zentimetern erforderlich; das vorhandene Lösungsvolumen reichte aus, Küvetten dieser Länge zu füllen. Mit abnehmender Konzentration nimmt jedoch die molare Absorptionskonstante z. Tl. stark ab, so daß die erforderlichen Schichtdicken stärker als reziprok zur Konzentration zunehmen. Es mußte daher zu langen Absorptionsrohren aus Glas mit relativ kleinem Querschnitt übergegangen werden. Störlicht, das nicht die ganze Länge des Rohres in der Flüssigkeit zurückgelegt hatte, sondern an der inneren oder äußeren Rohrwand reflektiert war, wurde durch Blenden ausgeschlossen. Für die kleineren Konzentrationen der ersten Lösungsreihe mußten mehrere Absorptionsrohre hintereinander benutzt werden; das Licht wurde dabei über justierbare Spiegel gelenkt. Zwischen den Rohren befanden sich langbrennweitige Linsen als Kollektive. Auf diese Weise konnte mit der zur Verfügung stehenden Menge an Eu eine Schichtdicke bis zu 10,76 m erreicht werden. In der zweiten bis vierten Lösungsreihe wurde nur je ein Absorptionsrohr in einem thermostasierten Wasserbad verwendet. Diese Rohre von 2 bis 70 cm Länge waren mit einem Steigrohr für die Volumausdehnung der Lösung versehen, ihre Endplatten waren mit Schmelzglas angekittet. Die Temperatur des Wasserbades wisch um höchstens $\pm 0,3^\circ\text{C}$ von den Meßtemperaturen 19, 45, 70 und 90°C ab; sie war während der Belichtungszeit auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant.

Zur spektralen Zerlegung diente das ROWLAND-Gitter des Instituts (Krümmungsradius 6,47 m, 1,93 Å/mm in 1. Ordnung); es wurde in der stigmatischen Aufstellung nach RUNGE und MANNKOPF benutzt⁷. Die Breite des Gitterspaltes betrug 20μ , bei der ersten Lösungsreihe bis zu 200μ . Die interessierenden Teile des Spektrums wurden photographiert. Jede Photoplatte erhielt Schwärzungsmarken in einer HANSENSchen Stufenblende⁸ mit im gleichen Spektralbereich ausgefiltertem Licht.

⁶ EuCl_2 -Lösung besitzt keine charakteristische Absorption im Sichtbaren, sondern absorbiert erst unterhalb 4000 Å: H. N. McCoy, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1577 [1936]. — F. D. S. BUTEMENT, Trans. Faraday Soc. **44**, 617 [1948].

⁷ C. RUNGE u. R. MANNKOPF, Z. Phys. **45**, 13 [1927].

⁸ G. HANSEN, Z. Phys. **29**, 356 [1924].

3. Auswertung. Die Absorptionsspektren wurden an mindestens drei unabhängigen Platten zur Ermittlung der molaren Absorptionskonstanten $k(\bar{\nu})$ photometriert. Diese ist durch die folgende Gleichung definiert:

$$J_a/J_n = \exp[-k(\bar{\nu}) c d];$$

ν Wellenzahl, J_a Intensität mit absorbierender Substanz, J_n Intensität ohne absorbierende Substanz, d Schichtdicke, c Konzentration in Mol Eu/Liter.

Wegen der geringen spektralen Breite der Absorptionsbanden ist es nicht nötig, $J_a(\bar{\nu})$ und $J_n(\bar{\nu})$ getrennt aufzunehmen, sondern möglich, das Verhältnis J_a/J_n direkt aus der Tiefe der Absorptionskurve unter dem Untergrund der Photometerkurve zu bestimmen. Die Ausdehnung des Lösungsvolumens mit der Temperatur wurde durch temperaturabhängiges c berücksichtigt. Gegenüber dem hierbei auftretenden Fehler ist die Längenausdehnung des Glases der Absorptionsrohre zu vernachlässigen. Bei ausreichender Schichtdicke betrug der Fehler für $k(\bar{\nu})$ 2 bis 3%. Bei kleinerer Schichtdicke liegt das Verhältnis J_a/J_n näher bei 1, es lässt sich aus den Photometerkurven ungenauer ablesen. Aus diesem Grunde werden die relativen Fehler mit abnehmender Konzentration größer, da dann eine optimale Schichtdicke nicht mehr erreicht werden konnte (siehe Abb. 1a). Die Kurven $k(\bar{\nu})$ über $\bar{\nu}$ wurden schließlich planimetriert, um die Gesamtabsorption $\int k(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ zu erhalten.

§ 3. Ergebnisse

Eine Auswahl der erhaltenen Absorptionskurven $k(\bar{\nu})$ ist in Abb. 1 a bis c dargestellt.

Die $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Bande bei 5790 Å (ge=gelb) besitzt ein Hauptmaximum (ge γ), das mit zunehmender Konzentration zunimmt. Gleichzeitig erscheint auf der langwelligen Seite ein Begleiter (ge β), den auch DEUTSCHBEIN und TOMASCHEK⁴ bei großer Konzentration beobachtet haben. Bei kleineren Konzentrationen (0,0046 Mol Eu/Liter in Abb. 1 a) scheint ein weiterer Begleiter (ge δ) auf der kurzwelligen Seite bei etwa 17 275 cm⁻¹ zu existieren, der aber erst bei Verwendung noch größerer Schichtdicken eindeutig nachgewiesen werden könnte (Abb. 1 a, links).

Die $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ -Bande bei 5255 Å (gr=grün) hat im wesentlichen zwei Maxima (gr γ_1 und γ_2). Bei der größten Konzentration ist die langwellige Flanke verbreitert (gr β), die kurzwellige wird mit abnehmender Konzentration erhöht (gr δ); für kleine Konzentrationen wird die Bandenform unabhängig von der Konzentration (Abb. 1 a, Mitte).

Die $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ -Bande bei 4650 Å (bl=blau) hat drei Maxima (bl γ_1 , γ_2 und γ_3 ; „Nitrat-Triplett“ bei

FREED und Mitarbb.⁴), die relativ schnell mit der Konzentration abnehmen. Dabei werden zunächst die Minima relativ tiefer, schließlich erscheinen zwei weitere Maxima (bl δ_1 und δ_2), und das langwellige Maximum (bl γ_1) nimmt gegenüber den beiden anderen Maxima (bl γ_2 und γ_3) schneller ab. FREED und Mitarbb. geben einen Übergang in das „Chlorid-Quartett“ (bl δ_1 , γ_2 , γ_3 und δ_2) an, tatsächlich handelt es sich aber um fünf Maxima (Abb. 1 a, rechts).

Mit zunehmender Temperatur tritt bei allen drei Banden eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen hin ein. Hierbei erfolgt auch eine Änderung in der Kurvenform, z. B. wird ge β größer gegenüber ge γ , das Maximum gr γ_1 wird kleiner gegenüber gr γ_2 (Abb. 1 b). Mit dem Nitratzusatz nimmt die Absorption im allgemeinen zu unter ähnlichen Änderungen der Bandenform wie bei Temperaturerhöhung, z. B. wird ebenfalls ge β größer gegenüber ge γ (Abb. 1 c).

Als Maß für die Stärke der Absorption wird üblicherweise der f -Wert oder die Oszillatorenstärke angegeben, definiert durch:

$$f = 4 \pi \epsilon_0 \frac{m c_L^2}{\pi N e^2} \int k(\bar{\nu}) d\bar{\nu} \\ = 1,877 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Mol/Liter}}{\text{cm}^{-2}} \int k(\bar{\nu}) d\bar{\nu},$$

c_L = Lichtgeschwindigkeit.

Die aus dem Planimetrieren der $k(\bar{\nu})$ -Kurven erhaltenen f -Werte sind in Abb. 2 aufgetragen. Hierbei ist bereits die temperaturabhängige Verteilung der Eu-Atome auf die energetisch tiefsten Elektronenzustände berücksichtigt, d. h. der f -Wert ist nicht definiert durch die Konzentration c an Eu-Atomen, sondern durch die Konzentration c_0 an Eu-Atomen im Ausgangszustand 7F_0 . Die Umrechnung erfolgt durch Multiplizieren von k , bzw. $\int k(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ mit c/c_0 . Dieses Verhältnis wurde aus der Lage der untersten Termkomponenten des Grundterm-Multipletts mit Hilfe der folgenden Gleichungen berechnet:

$$\frac{c_J}{c_0} = \frac{g_J}{g_0} e^{-(E_J - E_0)/kT}, \quad c_J \text{ Konzentration der Atome im Elektronenzustand } ^7F_J \text{ mit der Energie } E_J, \\ \sum c_J = c, \quad g_J = 2J + 1, J = 0, 1, 2, 3.$$

$$E_1 - E_0/h c_L = 366 \text{ cm}^{-1}, \\ E_2 - E_0/h c_L = 1040 \text{ cm}^{-1}, \\ E_3 - E_0/h c_L = 1900 \text{ cm}^{-1}$$

(die weiteren Multiplett-Komponenten brauchen nicht mehr berücksichtigt zu werden). Es folgt:

	19°C	45°C	70°C	90°C
$\frac{c_0}{c}$	0,655	0,618	0,584	0,559

Wegen der äußerst geringen energetischen Beeinflussung des Elektronenzustandes durch die Bindung des Ions gelten diese Verhältnisse für alle Dissoziationsstufen zugleich.

Abb. 2 zeigt, daß der f -Wert der $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ -Bande innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von Eu-Konzentration, Temperatur und Nitratzusatz konstant bleibt, während der f -Wert der anderen Banden $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ und $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ mit Konzentration, Temperatur und Nitratzusatz zunimmt.

Für das freie Ion ist für den Übergang $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ nur magnetische Dipolstrahlung erlaubt. Da der f -Wert als konstant beobachtet wird, ist anzunehmen, daß der Übergang $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ auch in der Lösung nur magnetische Dipolstrahlung absorbiert, zumal das letztere für die Absorption in Kristallen gefunden wurde⁹. Die Übergänge $^7F_0 \rightarrow ^5D_{0,2}$ dagegen sind für magnetische Dipolstrahlung verboten und absorbieren nur die erzwungene elektrische Dipolstrahlung, deren Intensität von Konzentration und Temperatur abhängt.

Werden die f -Werte nicht wie in Abb. 2 als Funktion der Eu-Konzentration, sondern als Funktion der Nitratkonzentration aufgetragen, so liegen die f -Werte der Lösungsreihen mit und ohne Nitratzusatz innerhalb der Genauigkeit auf einer gemeinsamen Kurve. Das bedeutet, daß der f -Wert im untersuchten Konzentrationsbereich nur von der Nitratkonzentration abhängt. Diese Aussage läßt sich auch aus Abb. 2 entnehmen: Für jede Lösungsreihe ist das Verhältnis Mol $(NO_3)_3$ /Mol Eu konstant (Tab. 1); durch eine horizontale Verschiebung der f -Werte jeder Lösungsreihe um den zu dieser gehörenden Betrag von $\log[\text{Mol } (NO_3)_3/\text{Mol Eu}]$ (in Abb. 2 durch Pfeile angedeutet) fallen die Streckenzüge aller Lösungsreihen aufeinander und die Abszisse gibt dann die Konzentration Mol $(NO_3)_3$ /Liter an. Für den Übergang $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ ist die Aussage gegenstandslos, da der f -Wert konstant ist, für die Übergänge $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ und $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ gilt sie für jede Temperatur. Lediglich die f -Werte für die Lösungen Nr. 5 b und 5 c bei 0,06 Mol Eu/Liter fallen mit einer Abweichung von etwa doppelter Fehlertgrenze heraus.

⁹ K. H. HELLWEGE U. H. G. KAHLE, Z. Phys. **129**, 62 und 85 [1951].

Ähnliche Schwankungen des f -Wertes als Funktion vom Logarithmus der Konzentration, wie sie von OETJEN⁵ an Nd-Salz-Lösungen beobachtet wurden, lassen sich hier nicht erkennen, können aber innerhalb der Fehlertgrenzen vorhanden sein.

§ 4. Deutung

Eine Deutung der beobachteten Absorptionsspektren soll hier unter den folgenden Gesichtspunkten versucht werden. In der Lösung eines Salzes des dreiwertigen Europiums können vier Dissoziationsstufen auftreten: $\text{Eu}(NO_3)_3$, $\text{Eu}(NO_3)_2$, $\text{Eu}(NO_3)$ und $\text{Eu}^{''''}$. In jeder Dissoziationsstufe hat das Eu-Atom eine andere Umgebung, also ein anderes Störfeld. Es ist anzunehmen, daß die elektrischen Störfelder in erster Linie aus den Feldern der Ladungen der noch nicht dissozierten $(NO_3)^-$ -Radikale bestehen, denen die Dipolfelder der Hydrathülle überlagert sind, und daß beide Anteile definierte Strukturen der Umgebung der Eu-Atome bilden. Verschiedene Störfelder sollten verschiedene Aufspaltungen der Elektronenterme des $\text{Eu}^{''''}$ -Ions und verschiedene Intensität der elektrischen Dipolstrahlung bewirken. Das bedeutet aber, daß für die einzelnen Dissoziationsstufen des Eu verschiedene Absorptionsspektren zu erwarten sind. Demnach sollte sich die Absorptionskonstante $k(\bar{\nu})$ an jeder Stelle $\bar{\nu}$ aus vier Absorptionsspektren $k_s(\bar{\nu})$, $s=0, 1, 2, 3$, zusammensetzen. Es wurde daher der Versuch unternommen, die Absorptionskurven in „Einzelbanden“ mit der theoretischen Dispersionsverteilung

$$k_i(\bar{\nu}) = k_i(\bar{\nu}_i) \frac{1}{1 + \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_i}{H_i/2} \right)^2},$$

H_i Halbwertsbreite in cm^{-1} ,

i Index zur Bezeichnung der Einzelbande,
z. B. i = bl γ_1 .

aufzuteilen, wobei jede Einzelbande der Absorption durch einen einzelnen Elektronenübergang zugeordnet ist. Aus solchen Einzelbanden scheinen die Absorptionskurven $k(\bar{\nu})$ tatsächlich aufgebaut zu sein. In Abb. 1 sind einige Beispiele der Aufteilung gestrichelt eingezeichnet. Die f -Werte der Einzelbanden sind in Abb. 3 graphisch dargestellt. Ihre Bezeichnung mit griechischen Buchstaben entspricht der später vorgeschlagenen Zuordnung:

$$\alpha \longleftrightarrow \text{Eu}(NO_3)_3, \quad \beta \longleftrightarrow \text{Eu}(NO_3)_2, \\ \gamma \longleftrightarrow \text{Eu}(NO_3), \quad \delta \longleftrightarrow \text{Eu}^{''''}.$$

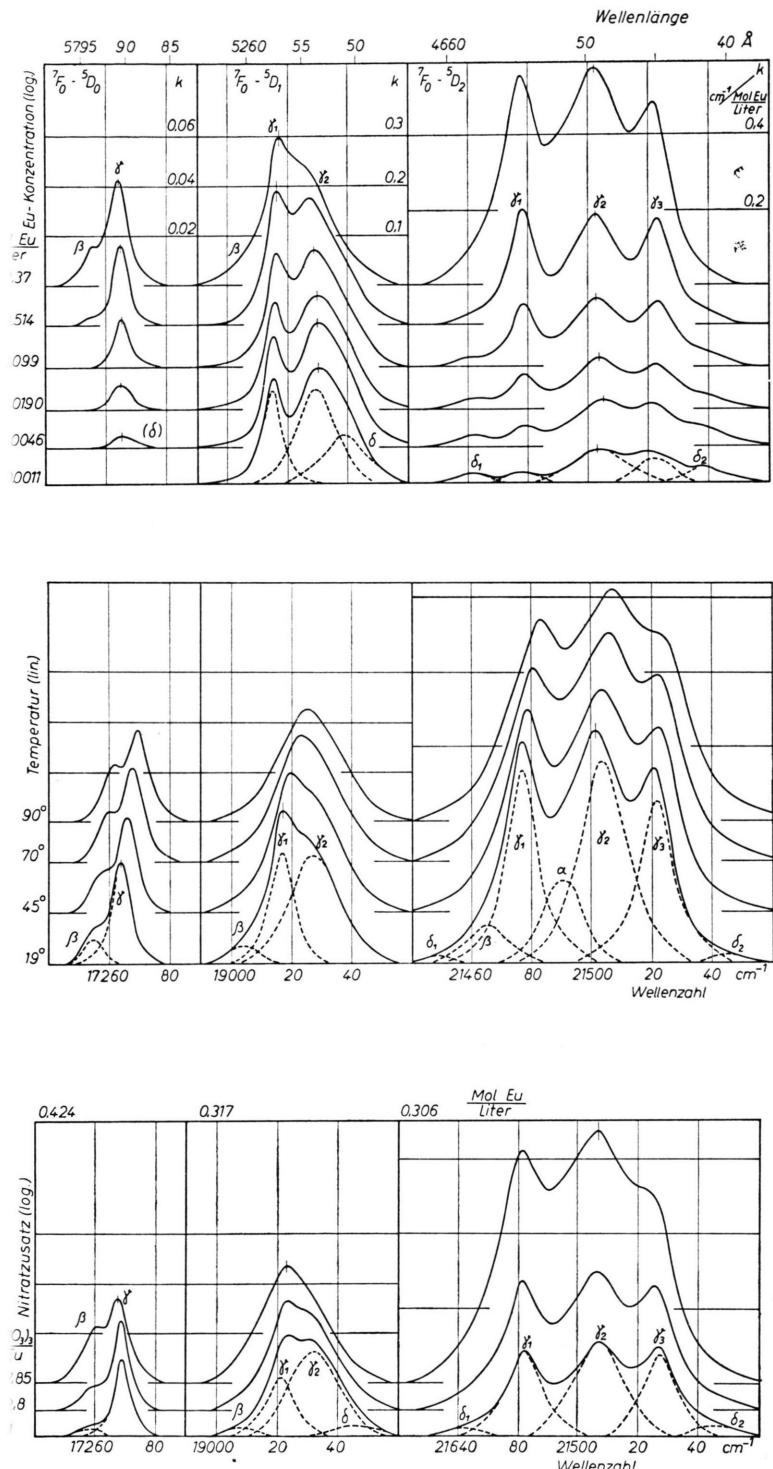


Abb. 1. Molare Absorptionskonstante k , bezogen auf die Konzentration an Eu, als Funktion der Wellenzahl ν . Die senkrechten Striche in den Maxima geben den Fehlbereich an.

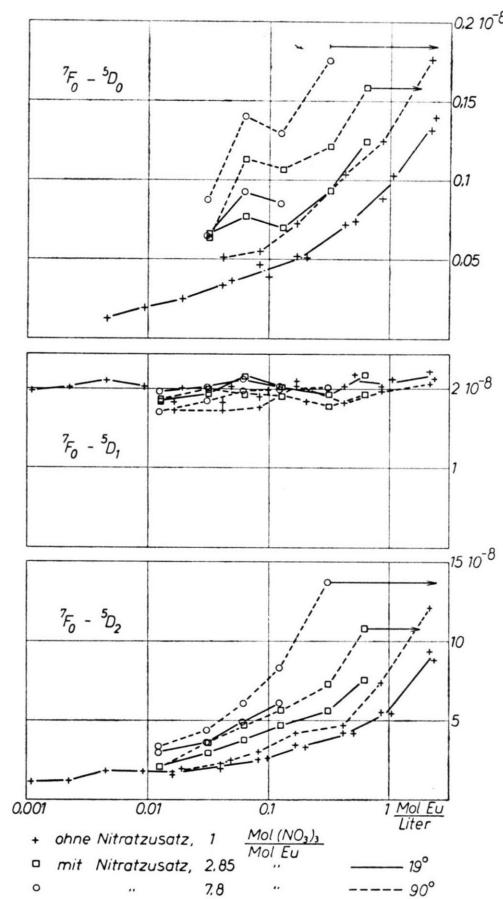


Abb. 2. f -Werte der Banden, bezogen auf die Konzentration der Eu-Atome im Ausgangszustand 7F_0 .

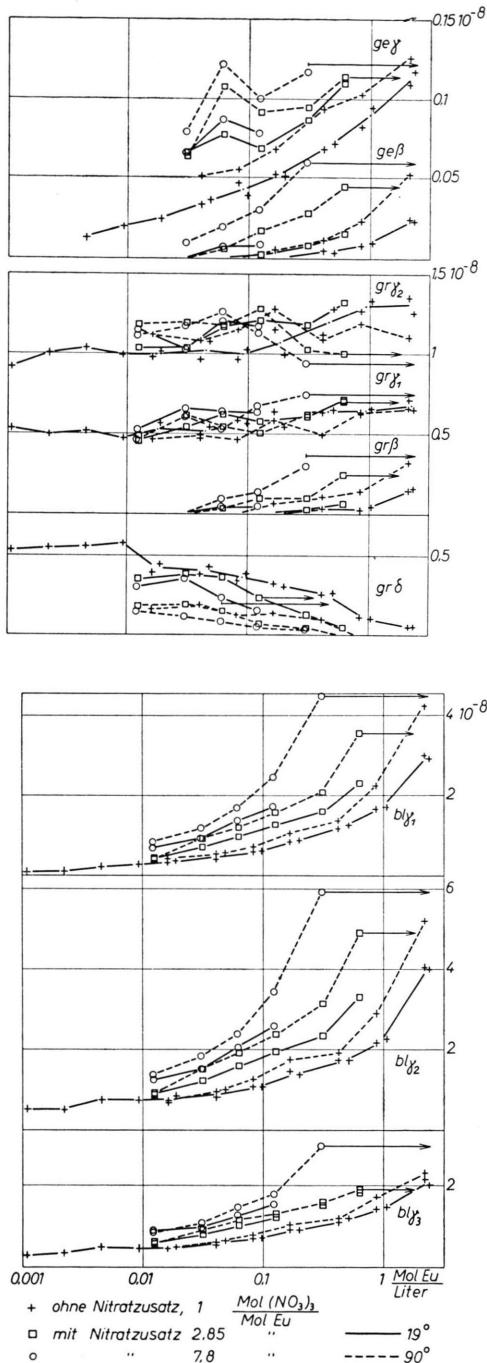


Abb. 3. f -Werte der Einzelbanden, bezogen auf die Konzentration der Eu-Atome im Ausgangszustand 7F_0 .

Die zu einer Dissoziationsstufe gehörenden Einzelbanden werden durch die Voranstellung von ge, gr oder bl nach ihrer Zugehörigkeit zu einer der drei untersuchten Banden bezeichnet und gegebenenfalls

durch Zahlenindizes innerhalb einer der Banden unterschieden, z. B. bl γ_1 .

Am einfachsten ist die Aufteilung für die $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ -Bande, da sie (abgesehen vom unsicheren und schwachen $ge\delta$) nur aus zwei Einzelbanden, $ge\beta$ und $ge\gamma$, besteht. Bei der $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ -Bande weist die mit abnehmender Konzentration einsetzende Überhöhung der kurzwelligen Flanke auf das Aufkommen einer weiteren Einzelbande $gr\delta$ hin, ebenso die Verbreiterung des langwelligen Abfalls bei der größten Konzentration auf die Einzelbande $gr\beta$. Die $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ -Bande wurde zunächst entsprechend der Anzahl der Maxima in fünf Einzelbanden aufgeteilt (Abb. 1 a und 1 c). Das Auftreten der beiden weiteren Einzelbanden $bl\alpha$ und $bl\beta$ bei großen Konzentrationen wird später erklärt (Abb. 1 b).

Mit zunehmender Temperatur werden die Maxima der Einzelbanden zu größeren Wellenzahlen verschoben (*Temperaturverschiebung*) und ihre Halbwertsbreiten werden größer. Lage der Maxima und Halbwertsbreiten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

	19°C	45°C	70°C	90°C
ge β	17255	17257	~ 8	17260,6
ge γ	17265 6	17267 bis	17269 7	17270,6
gr β	19003 10	19005,5 bis	19008 14	19010,5
gr γ_1	19015,5 8,5	19018 10	19020,5 11,5	19022,5 13
gr γ_2	19028,5 17	19030,5 18,5	19033 20	19035 21
gr δ	19039,5 17	19042 bis	19044,5 20	19046,5 21
bl δ_1	21460 13,5		bis	21465
bl γ_1	21478 11	21480 12	21482 13,5	21483,5 15
bl γ_2	21503 19	21505 20	21507 20,5	21508,5 21,5
bl γ_3	21523,5 13	21525,5 13	21527,5 bis	21529 15
bl δ_2	21540 15,5		bis	21553

Tab. 2. Lage der Maxima und Halbwertsbreiten der Einzelbanden. Die obere Zeile gibt jeweils die Lage des Maximums, die untere die Halbwertsbreite in cm^{-1} an für die Konzentration 0,1 Mol Eu/Liter.

Für die größten Konzentrationen tritt bei konstanter Temperatur eine systematische Verschiebung der Lage des Maximums von $ge\gamma$ um 1 cm^{-1} , von $bl\gamma_1$, γ_2 und γ_3 um durchschnittlich $1,8 \text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Wellenzahlen ein (*Konzentrationsverschiebung*). Wird die Lage der Maxima als Funktion der Konzentration aufgetragen, so läßt sich dieselbe Re-

gel wie für die f -Werte erkennen: Die Lage des Maximums für eine bestimmte Temperatur hängt nur von der Nitratkonzentration ab. Gleichlaufend mit der Konzentrationsverschiebung werden die Halbwertsbreiten größer, bei $ge\gamma$ um durchschnittlich $\sim 1,5 \text{ cm}^{-1}$ für jede Temperatur, bei $bl\gamma_1$, γ_2 und γ_3 mit der Temperatur zunehmend um 2 bis 5 cm^{-1} .

Die *Temperaturverschiebung* der Maxima erfolgt linear für alle Konzentrationen mit 0,08 bis $0,1 \text{ cm}^{-1}/\text{Grad}$; sie ist etwa doppelt so groß wie die an Kristallen beobachtete⁹. Das Verhältnis der Volumausdehnungskoeffizienten von Lösungen und Kristallen liegt in derselben Größenordnung.

Die Form der Einzelbanden entspricht im allgemeinen nicht ganz der theoretischen Dispersionsverteilung $k_i(\nu)$; werden in dieser die beobachteten Werte für Maxima und Halbwertsbreiten eingesetzt, so liegen die Flanken der Einzelbanden etwas unterhalb der theoretischen Kurve. Eine gleichartige Abweichung wurde bereits bei den Absorptionslinien von Kristallen festgestellt¹⁰.

Die aus der Abb. 2 abgeleitete Regel, daß die f -Werte der Banden für konstante Temperatur nur von der Nitratkonzentration abhängen, gilt auch für die Einzelbanden (in Abb. 3 ebenfalls durch Pfeile angedeutet) mit derselben Ausnahme (Lösung Nr. 5 b und 5 c der Einzelbande $ge\gamma$). Zu beachten ist, daß die Einzelbanden $gr\beta$, γ_1 , γ_2 und δ , deren f -Wert-Summe konzentrationsunabhängig ist, derselben Regel unterliegen.

Im folgenden werden die Einzelbanden hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeit ihrer f -Werte verglichen. Die für $ge\gamma$ angegebenen Beziehungen gelten (nur mit Ausnahme der Lösungen Nr. 5 b und 5 c) auch für die Lösungen mit Nitratzusatz. Aus Abb. 3, deutlicher aus der Konzentrationsabhängigkeit der Verhältnisse der f -Werte, geht hervor:

$$f_{gr\beta} = 5,7 f_{ge\beta} \text{ für } 19^\circ$$

$$= 5,3 f_{ge\beta} \text{ für } 90^\circ, \text{ d. h. } gr\beta \text{ verhält sich wie } ge\beta.$$

Für Konzentrationen $> 0,03 \text{ Mol Eu/Liter}$:

$$\begin{aligned} f_{bl\gamma_3} &= 170 f_{ge\gamma} \text{ für } 19^\circ \\ &= 154 f_{ge\gamma} \text{ für } 90^\circ, \end{aligned}$$

d. h. in diesem Bereich verhält sich $bl\gamma_3$ wie $ge\gamma$.

Für Konzentrationen $< 0,05 \text{ Mol Eu/Liter}$:

$$\begin{aligned} f_{bl\gamma_1} &= 138 f_{ge\gamma} \text{ für } 19^\circ \\ &= 124 f_{ge\gamma} \text{ für } 90^\circ, \end{aligned}$$

d. h. in diesem Bereich verhält sich $bl\gamma_1$ wie $ge\gamma$ ($ge\gamma$ nach dieser Beziehung zu kleinen Konzentrationen hin erweitert ist in Abb. 4 punktiert gezeichnet).

Für mittlere Konzentrationen von 0,05 bis etwa 1 Mol Eu/Liter:

$$\begin{aligned} f_{bl\gamma_2} &= 266 f_{ge\gamma} \text{ für } 19^\circ \\ &= 240 f_{ge\gamma} \text{ für } 90^\circ, \end{aligned}$$

d. h. in diesem Bereich verhält sich $bl\gamma_2$ wie $ge\gamma$.

Außerhalb der obigen Konzentrationsbereiche ist stets $f_{bl\gamma_l}$ ($l = 1, 2, 3$) größer als das angegebene Vielfache von $f_{ge\gamma}$. In diesen Fällen kann die Einzelbande $bl\gamma_l$ aus einer Überlagerung zweier Anteile bestehen, von denen der eine sich wie $ge\gamma$ verhält, als γ -Anteil bezeichnet wird und z. B. durch f -Wert des γ -Anteils in $bl\gamma_3 = 170 f_{ge\gamma}$ für 19° im gesamten Konzentrationsbereich gegeben wird und der andere einen Restanteil darstellt. Das Verhältnis der bei $bl\gamma_1$, γ_2 und γ_3 für 19° und 90° auftretenden Faktoren ist gleich $= \frac{138}{124} = \frac{266}{240} = \frac{170}{154} = 1,11$ – oder:

Verhältnis der f -Werte der γ -Anteile in $bl\gamma_1$, γ_2 und $\gamma_3 = 0,81 : 1,56 : 1$ unabhängig von der Temperatur. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß die γ -Anteile in den drei Einzelbanden $bl\gamma_l$ von der gleichen Dissoziationsstufe verursacht werden.

Der Restanteil $f_{bl\delta'}$ von $bl\gamma_2$ und $bl\gamma_3$ bei kleinen Konzentrationen verhält sich etwa wie $gr\delta$, ebenso die Einzelbanden $bl\delta_1$ und $bl\delta_2$. Für 0,01 Mol Eu/Liter und 19°C ist $f_{bl\delta_1} \sim 0,1 \cdot 10^{-8}$, $f_{bl\delta_2} \sim 0,2 \cdot 10^{-8}$. Der Restanteil von $bl\gamma_1$ und $bl\gamma_2$ bei großen Konzentrationen, z. B.

$$f_{bl\gamma_1} + f_{bl\gamma_2} - (138 + 266) f_{ge\gamma} \text{ für } 19^\circ,$$

kann auch bei einer anderen Aufteilung der gemessenen Bande in Einzelbanden durch zwei weitere Einzelbanden $bl\alpha$ und $bl\beta$ dargestellt werden (Abb. 1 b). $bl\beta$ verhält sich etwa wie $ge\beta$, der gegenüber $ge\beta$ stärkere Abfall des Restanteils mit abnehmender Konzentration wird durch $bl\alpha$ verursacht. Für diese Aufteilung ist $f_{bl\alpha} = 1,5 \cdot 10^{-8}$, $f_{bl\beta} = 0,7 \cdot 10^{-8}$ für 2,2 Mol Eu/Liter und 19° .

Für $gr\gamma_1$ und $gr\gamma_2$ läßt sich kein ähnliches Verhalten mit anderen Einzelbanden angeben; wahrscheinlich bestehen sie aus einem Gemisch verschiedener Anteile, die sich wie $ge\gamma$ und $gr\delta$ verhalten.

Die Einzelbanden lassen sich demnach in vier Gruppen α , β , γ , δ mit verschiedenen Konzentrationsabhängigkeiten einordnen, die noch einmal in Abb. 4 zusammengestellt sind. Die Zuordnung dieser vier Gruppen zu den vier Dissoziationsstufen kann mit

¹⁰ D. MEYER, Ann. Phys., Lpz. (6) 2, 330 [1948]. — K. H. HELLWEGE u. H. G. KAHLE, I. c.⁹.

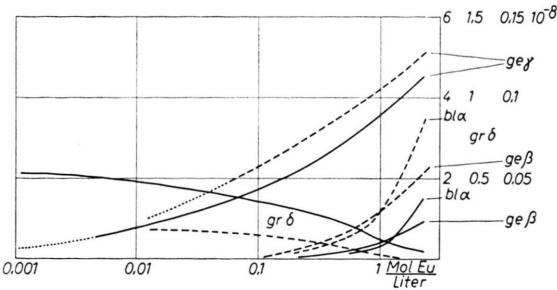


Abb. 4. f -Werte der Einzelbanden $\text{bl } \alpha$, $\text{ge } \beta$, $\text{ge } \gamma$, $\text{gr } \delta$ in Lösungen ohne Nitratzusatz.
 —————— 19°; - - - - - 90°.

Hilfe der folgenden Überlegungen vorgenommen werden.

Es sei

- c_s die Konzentration der Dissoziationsstufe $\text{Eu}(\text{NO}_3)_s^{(3-s)}$ ($s = 0, 1, 2, 3$),
- c die Konzentration an Eu,
- c_z die Konzentration des Zusatzes KNO_3 ,
- $f_{i,s}$ der f -Wert einer Einzelbande (z. B. $i = \text{bl } \gamma_1$),

die durch Absorption von Eu-Atomen entsteht, die sich in der Dissoziationsstufe $\text{Eu}(\text{NO}_3)_s^{(3-s)}$ befinden. $f_{i,s}$ ist proportional zu c_s oder c_s/c anzusetzen: $f_{i,s} = \varphi_{i,s} \cdot (c_s/c)$. $\varphi_{i,s}$ hat ebenfalls die Bedeutung einer Oszillatorenstärke; während jedoch in $f_{i,s}$ die Absorption auf die Konzentration der Eu-Atome (im Ausgangszustand ${}^7\text{F}_0$) bezogen wird, ist $\varphi_{i,s}$ auf die Konzentration derjenigen Atome bezogen, die in der Dissoziationsstufe $\text{Eu}(\text{NO}_3)_s^{(3-s)}$ vorhanden sind. Die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronenübergang ist proportional zu $\varphi_{i,s}$ und hängt vom Störfeld ab. Das Störfeld ist abhängig von den Konzentrationen der Dissoziationspartner, die ihrerseits von den Konzentrationen c und c_z und der Temperatur T abhängen. Somit sind $f_{i,s}$, $\varphi_{i,s}$ und c_s/c Funktionen von c , c_z und T , wobei $\varphi_{i,s}$ und c_s/c nicht bekannt sind. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zur Ermittlung von c_s/c ist in dem entscheidenden Bereich großer Konzentrationen nicht mehr zulässig, die Aktivitätskoeffizienten der Lösung von $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ sind nicht bekannt. Trotzdem kann die nach dem Massenwirkungsgesetz erhaltene Konzentrationsabhängigkeit der Anteile der einzelnen Dissoziationsstufen c_s/c Hinweise für die Zuordnung der Einzelbanden zu den Dissoziationsstufen liefern. Die Konzentrationen c_s oder c_s/c werden als Funktionen von c nach dem Massenwirkungsgesetz durch das folgende Gleichungssystem mit den Dissoziations-

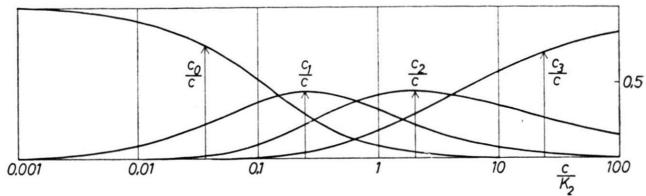


Abb. 5. Relative Anteile c_s/c der Dissoziationsstufen eines dreiwertigen Elektrolyten als Funktion der Konzentration c nach dem Massenwirkungsgesetz für $K_3=3 K_2$, $K_2=3 K_1$.

konstanten K_s bestimmt:

$$\frac{c_2 c'}{c_3} = K_3, \quad \frac{c_1 c'}{c_2} = K_2, \quad \frac{c_0 c'}{c_1} = K_1;$$

$c_0 + c_1 + c_2 + c_3 = c$; Elektroneutralitätsbedingung:
 $3 c_0 + 2 c_1 + c_2 = c'$, c' Konzentration von NO_3^- .

In Abb. 5 ist als Beispiel die Lösung dieses Gleichungssystems für den Fall $K_3=3 K_2$, $K_2=3 K_1$ dargestellt. Abgesehen von der Begrenzung des sinnvollen Konzentrationsbereiches durch die Sättigung der Lösung, geht mit zunehmender Konzentration c_0/c monoton von 1 auf 0, c_1/c von 0 über ein Maximum wieder auf 0, ebenso c_2/c über ein darauffolgendes Maximum und c_3/c monoton von 0 auf 1.

Dieses Verhalten der c_s/c als Funktionen von c bleibt für beliebige Dissoziationskonstanten qualitativ gleich. Der spezielle Fall der Abb. 5 wurde nur gewählt, weil $K_3=3 K_2$, $K_2=3 K_1$ zusammen mit

$$\frac{c_{z0} c'}{c_z - c_{z0}} = K_z = K_2,$$

c_{z0} Konzentration von K^+ , die hinreichenden und notwendigen Bedingungen dafür sind, daß die Funktionen c_s/c für Lösungen ohne und mit Nitratzusatz wie experimentell gefunden durch Parallelverschiebung in Konzentrationsrichtung auseinander hervorgehen, und zwar tritt durch den Nitratzusatz in Abb. 5 eine Verschiebung um den Betrag

$$\log \left(\left(1 + \frac{c_z}{3c} \right) \frac{\text{Mol } (\text{NO}_3)_3}{\text{Mol Eu}} \right)$$

nach links ein (Nitratüberschuß in Tab. 1). Für die f -Werte der Einzelbanden ergab sich dieselbe Regel. Es können daraus jedoch keineswegs quantitative Schlüsse für die Dissoziationskonstanten K_s gezogen werden, da abgesehen von der unbekannten Konzentrationsabhängigkeit der $\varphi_{i,s}$ der Gültigkeitsbereich

des Massenwirkungsgesetzes sicher überschritten ist. Es ist aber anzunehmen, daß die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz monoton mit der Konzentration zunehmen und die Konzentrationsabhängigkeit der c_s/c qualitativ erhalten bleibt. Dann müßten sich die f -Werte der Einzelbanden in ihrer Konzentrationsabhängigkeit qualitativ wie die relativen Konzentrationsanteile c_s/c der einzelnen Dissoziationsstufen verhalten. Diese Behauptung setzt also voraus, daß sich die Aktivitätskoeffizienten der Lösung und die Übergangswahrscheinlichkeiten (d. h. die $\varphi_{i,s}$) hinreichend langsam mit dem Logarithmus der Konzentration c ändern.

Aus der Gegenüberstellung der Abb. 4 und 5 ist zu ersehen, daß ein qualitativ ähnliches Verhalten in der Konzentrationsabhängigkeit zwischen den f -Werten der Gruppen α , β , γ , δ der Einzelbanden und den relativen Konzentrationsanteilen c_s/c der Dissoziationsstufen besteht. Hiernach läßt sich die folgende Zuordnung annehmen:

(ge δ), gr δ , (Teile von gr γ_1 und γ_2), bl δ_1 , bl δ_2 , Restanteil bl δ'

entsteht durch Absorption in Eu^{'''},

ge γ , (Teile von gr γ_1 und γ_2), γ -Anteile in bl γ_1 , γ_2 und γ_3

entsteht durch Absorption in Eu(NO₃)^{''},

ge β , gr β , bl β

entsteht durch Absorption in Eu(NO₃)₂,

bl α entsteht durch Absorption in Eu(NO₃)₃, wobei die Zuordnung der letzten beiden Zeilen auch vertauscht werden könnte.

Nach dieser Zuordnung wird die Dissoziation nicht nur mit zunehmender Konzentration und mit zunehmendem Nitratzusatz zurückgedrängt, sondern auch mit zunehmender Temperatur; dieses bedeutet, daß die weniger dissoziierten Stufen eine höhere Energie besitzen. Eine qualitativ gleichartige Änderung der Absorption mit Konzentrations-, Zusatz- und Temperaturerhöhung wurde bereits von HÄFELE

und HELLWEGE⁵ an Lösungen von Nd(NO₃)₃ beobachtet und durch Hinzunahme der Hydratationswärme gedeutet. Dabei wurde angenommen, daß für kleine Konzentrationen nur die letzten beiden Dissoziationsstufen Nd(NO₃)^{''} und Nd^{'''} vorhanden sind. Aus der obigen Zuordnung folgt, daß daselbe für Eu(NO₃)₃-Lösungen für Konzentrationen $< 0,1$ Mol Eu/Liter gilt. Dann lautet das Massenwirkungsgesetz mit der Reaktionsenergie ΔE_1 für die letzte Dissoziationsstufe Eu^{'''} + NO₃⁻ + $\Delta E_1 \rightleftharpoons$ Eu(NO₃)^{''}:

$$\left(\frac{c_0 c'}{c_1} \right)_T = K_1 = k_1(p) e^{\Delta E_1 / RT},$$

$$c_2 \approx 0, \quad c_3 \approx 0, \quad c' \approx 3c - c_1 \approx 3c.$$

Sind c^* und c^{**} zwei Konzentrationen c , für die bei den Temperaturen $T^* = 292^\circ\text{K}$ und $T^{**} = 363^\circ\text{K}$ gilt

$$\left(\frac{c_0}{c_1} \right)_{T^*} = \left(\frac{c_0}{c_1} \right)_{T^{**}},$$

so folgt aus den beiden Gleichungen für T^* und T^{**} :

$$\Delta E_1 = R \ln \frac{c^*}{c^{**}} / \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T^{**}} \right).$$

Zur Abschätzung von ΔE_1 können die Konzentrationen c^* und c^{**} aus Abb. 4 entnommen werden. Im Konzentrationsbereich von etwa 0,01 bis 1 Mol Eu pro Liter ist $\log_{10}(c^*/c^{**}) \approx 1$, und es folgt $\Delta E_1 \approx 7 \text{ kcal/Mol}$. Der entsprechende Wert für Nd(NO₃)₃-Lösungen lag in gleicher Größenordnung (5 bis 20 kcal/Mol).

Ich danke Herrn Prof. Dr. HELLWEGE für Anregung und Förderung dieser Arbeit, den Herren Prof. Dr. KOPFERMANN und Dr. FLAMMERSFELD für die Gewährung von Institutsmitteln und Herrn Prof. Dr. HILSCH für die Möglichkeit, die Platten in seinem Institut zu photometrieren. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte in dankenswerter Weise die Mittel zur Beschaffung der benutzten Substanz zur Verfügung. Die Arbeit wurde im Jahre 1955 abgeschlossen, aus äußersten Gründen verspätet publiziert.