

SUMMARY.

From a theoretical point of view it can be expected that by grinding silicates in the presence of organic reagents a chemical reaction takes place between the newly formed surfaces and the organic molecules. Preliminary experiments on grinding of quartz powder in butanol seem to confirm these theoretical considerations.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

192. Die Komplexe der Seltenen Erdkationen und die Gadoliniumecke

von G. Schwarzenbach und R. Gut

(27. VII. 56.)

Bei Komplex- und Fällungsreaktionen der Lanthaniden in wässriger Lösung fungieren stets nur Sauerstoff oder Fluor als Ligandatome (d. h. Atome, mit denen das Metallkation direkt verbunden ist) der dreiwertigen Kationen der Seltenen Erden SE (III). Dieses Merkmal haben diese gemeinsam mit allen typischen A-Metallen, d. h. den Kationen mit Edelgaskonfiguration. Die leichten Seltenen Erden erinnern z. B. stark an die Erdalkalien, und die schwereren gleichen dem Scandium und Aluminium. Das Yttrium, obschon einer vorhergehenden Periode angehörend, unterscheidet sich in seinem Verhalten in keiner Weise von einem richtigen Lanthanidenmetall. Demgegenüber sind die Eigenschaften von B-Metallen ganz andersartig. So bevorzugen z. B. die dreiwertigen Kationen Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} die schweren Halogene als Ligandatome vor dem Fluor (Chloro-Bromo-Iodokomplexe), den Schwefel vor dem Sauerstoff (schwerlösliche Sulfide und Thio-komplexe) und können auch Ammin- und Cyanokomplexe bilden (N und C als Ligandatome).

Meistens handelt es sich bei diesen Reaktionen der SE um die Bildung von Fällungen, die als polynukleare Komplexe angesprochen werden können, wie z. B. die schwerlöslichen Fluoride, Hydroxyde, Carbonate, Oxalate, Phosphate usw. Nur in wenigen Fällen kann man mit einem Überschuss des Fällungsmittels zu einfachen mononuklearen Komplexen gelangen. So lösen sich die schwerlöslichen SE-Carbonate in einem 10-15fachen Überschuss an Alkalicarbonat¹⁾ wieder auf und auch bei den Oxalaten ist eine geringe Löslichkeitszunahme in überschüssigem Alkalioxalat festzustellen²⁾. Einkernige Hydroxo-

¹⁾ D. I. Ryabchikov & E. A. Terentéva, Chem. Abstr. **43**, 4969 (1949).

²⁾ C. E. Crouthamel & D. S. Martin jr., J. Amer. chem. Soc. **73**, 569 (1951).

komplexe und Fluorokomplexe bilden sich hingegen erst im Schmelzfluss mit überschüssigem Alkalihydroxyd³⁾ bzw. -fluorid⁴⁾.

Dieses Verhalten der SE (III)-Kationen, als typische Kationen mit Edelgaskonfiguration, ist leicht verständlich auf Grund der Annahme, dass sie sich voneinander und vom richtigen Edelgaskation La^{3+} einzig und allein im Auffüllungsgrad der Orbitalgruppe 4f unterscheiden, die im Atominnern liegt, so dass deren Elektronen chemisch bei Komplex- und Fällungsreaktionen überhaupt nicht in Erscheinung treten. Anders ist es hingegen bei Oxydations- und Reduktionsreaktionen der SE(III)-Kationen, da ja dabei Elektronen entfernt oder hinzugefügt werden. Hier zeigte sich eine Gesetzmässigkeit, die erkennen liess, dass die leere, die halbaufgefüllte und die volle Gruppe der sieben 4f-Orbitale bevorzugte Zustände sind, welche von den Atomen angestrebt werden⁵⁾. Diese Bedingung ist bei den Kationen La^{3+} (keine 4f-Elektronen, leer), Gd^{3+} (sieben 4f-Elektronen, halb-voll) und Lu^{3+} (vierzehn 4f-Elektronen, voll) erfüllt, aber auch bei den Ionen Ba^{2+} , Ce^{4+} (leer), Eu^{2+} , Tb^{4+} (halbvoll) und Yb^{2+} , Hf^{4+} (voll). Derart wird es verständlich, dass sich Ce^{3+} und Tb^{3+} (in geringerem Masse auch Pr^{3+}) zur IV-wertigen Stufe oxydieren und Eu^{3+} sowie Yb^{3+} (in geringerem Masse auch Sm^{3+} und Tm^{3+}) zum II-wertigen Zustand reduzieren lassen. Die Ionen La^{3+} , Gd^{3+} und Lu^{3+} übernehmen also innerhalb der SE eine ähnliche Rolle wie die Edelgasatome bei der Chemie der ihnen vorhergehenden und nachfolgenden Elemente.

W. Klemm⁶⁾ hat als erster darauf hingewiesen, dass La, Gd und Lu eine Sonderstellung nicht nur bei Redoxvorgängen (Vermögen, reduziert oder oxydiert zu werden; Abscheidungsspannungen⁷⁾; Lösungswärmen der Metalle⁸⁾; Entladungsarbeiten; Bildungswärmen der SE(III)-salze⁹⁾ usw.), sondern auch bei andern Eigenschaften einnehmen, bei denen es sich nicht um Aufnahme oder Abgabe von Elektronen durch die SE-Kationen handelt. Diese Ansicht läuft auf die Behauptung hinaus, dass bei allen Eigenschaften der SE beim Gadolinium eine Unstetigkeit vorhanden sei, die wir die Gadoliniumecke nennen wollen. Während die *Goldschmidt'schen* Ionenradien die Gd-Ecke nicht erkennen lassen, kam sie aber bei den Gitterkonstanten

³⁾ G. Beck, *Angew. Chem.* **52**, 536 (1949); E. Zintl & W. Morawietz, *Z. anorg. allg. Chem.* **245**, 26 (1940).

⁴⁾ F. Hund, *Z. anorg. allg. Chem.* **261**, 106 (1950).

⁵⁾ W. Klemm & J. Rockstroh, *Z. anorg. allg. Chem.* **176**, 181 (1928).

⁶⁾ W. Klemm, *Z. anorg. allg. Chem.* **184**, 345 (1929); **187**, 29 (1930); **209**, 321 (1932); **231**, 138 (1937); *Angew. Chem.* **51**, 575 (1938); **51**, 577 (1938); H. Bommer, *Z. anorg. allg. Chem.* **241**, 273 (1939).

⁷⁾ W. Noddack & A. Brukl, *Angew. Chem.* **50**, 362 (1937).

⁸⁾ H. Bommer & E. Hohmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **248**, 357 (1941).

⁹⁾ H. Bommer & E. Hohmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **248**, 373 (1941).

der C-Typen der SE(III)-oxyde zum Vorschein¹⁰⁾ und ist nun auch bei den neuesten Daten¹¹⁾ der Radien der SE(III)-Ionen, die in der Fig. 1 wiedergegeben sind, mit etwas gutem Willen zu erkennen.

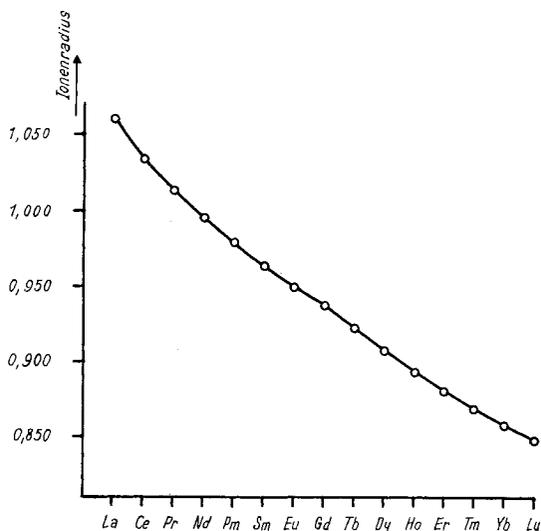


Fig. 1.

Radien der dreiwertigen Ionen der Seltenen Erden.

Weitere von *Klemm* angeführte Beispiele betreffen die Lösungswärmen der wasserfreien SE(III)-Chloride und -Jodide, die Molvolumina der Sulfatoxydhydrate¹²⁾, die Hydratationswärmen der SE(III)-Ionen¹³⁾ und vor allem die Basizität der SE(III)-Hydroxyde¹⁴⁾. In all diesen Fällen ist aber die Gd-Ecke so schwach ausgeprägt, dass man nicht ganz sicher ist, ob es sich um eine durch Messfehler hervorgerufene Täuschung handelt. Das Vorhandensein der Unstetigkeit bei Gd ist denn auch oft bestritten worden¹⁵⁾. Um hierüber Sicherheit zu erlangen, müsste man die Messgenauigkeit wesentlich erhöhen, was bei den erwähnten Enthalpiewerten (Lösungs- und Hydratationswärmen) grosse Schwierigkeiten bereiten dürfte. Die Basizität der Hydroxyde wurde an Hand relativer Löslichkeitsprodukte beurteilt¹⁴⁾. Löslichkeitsprodukte, d. h. ganz allgemein die freien Energien der Bildung von Niederschlägen, sind aber immer mit wesentlichen Unsicherheiten

¹⁰⁾ *H. Bommer*, Z. anorg. allg. Chem. **241**, 273 (1939).

¹¹⁾ *D. H. Templeton & C. H. Dauben*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5237 (1954).

¹²⁾ *G. v. Hevesy*, Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaus, Verlag Springer, Berlin 1927.

¹³⁾ *W. Klemm*, Angew. Chem. **51**, 581 (1938).

¹⁴⁾ *G. Endres*, Z. anorg. allg. Chem. **205**, 321 (1932).

¹⁵⁾ S. Diskussion zwischen *W. Noddack & A. Brukl* und *W. Klemm*, Angew. Chem. **51**, 575 (1938).

behaftet, weil solche Fällungen stets fehlgeordnet ausfallen und erst nach langen Zeiten des Alterns in einen thermodynamisch definierten Zustand übergehen. In einem ausgezeichneten Übersichtsartikel über die Basizität der SE kommen *Moeller & Kremers*¹⁶⁾ zum Schluss, dass die Existenz einer Gadoliniumecke keineswegs gesichert sei: "While breaks in properties often occur at Gadolinium, other methods of determining basicities do not indicate such a break".

Viel günstiger als die Untersuchung einer Fällungsreaktion wäre diejenige einer Komplexbildung in homogener Lösung, da man dann nicht durch die Bildung unvollkommener Gitter gestört wird. Die Komplexe haben eine derartige Möglichkeit geschaffen, da diese Aminopolycarbonsäuren auch die Kationen der A-Metalle, z. B. der Erdalkalien kräftig binden. Deren Komplexe mit den SE(III)-Kationen sind von hoher Stabilität und gut wasserlöslich. Es gelang uns nach anfänglichen Schwierigkeiten¹⁷⁾, die Stabilitätskonstanten der SE(III)-Komplexe von Äthylendiamin-tetraessigsäure (ÄDTE) und 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure (DCyTE) mit hoher Genauigkeit zu bestimmen¹⁸⁾. Die Resultate sind in der Figur 2 enthalten und lassen nun die Existenz der Gadoliniumecke mit aller Deutlichkeit zutage treten. Die Genauigkeit der Daten ist so gross, dass die Existenz dieser Unstetigkeitsstelle völlig gesichert ist.

Die Gadoliniumecke kam schon bei den ersten Resultaten über die ÄDTE-Komplexe von *Wheelwright, Spedding & Schwarzenbach*¹⁷⁾ zum Vorschein. Damals wurde die Vermutung geäussert, dass es sich um eine Eigentümlichkeit des verwendeten Komplexbildners handeln könnte, da man sich vorstellen kann, dass mit abnehmendem Ionenradius (Lanthanidenkontraktion) schliesslich ein Punkt erreicht wird, bei dem nicht mehr genügend Raum für die sechs Ligandatome des Anions der ÄDTE vorhanden ist, so dass am Anfang der SE-Serie der Komplexbildner 6-zählig (hexadentate) und nachher nur noch 5-zählig wirken würde. Der Übergang von der Sechszähligkeit des Liganden zu der Fünfzähligkeit würde dann der Unstetigkeitsstelle entsprechen.

Dass das nicht die richtige Erklärung ist, ging dann aber daraus hervor, dass auch bei der DCyTE die Ecke wieder beim Gadolinium erscheint¹⁸⁾. Immerhin ist aber dieser Komplexbildner mit der ÄDTE nah verwandt. Im experimentellen Teil beschreiben wir nun Messungen mit der Nitrilotriessigsäure (NTE), deren Anion nur noch vierzählig ist. Die Resultate sind ebenfalls in Fig. 2 eingetragen. Hier ist die Unstetigkeitsstelle viel weniger stark ausgeprägt und die Stabilitätskonstanten der NTE-Komplexe sind leider auch nicht so genau zu

¹⁶⁾ *Th. Moeller & H. E. Kremers*, Chem. Reviews **37**, 97 (1945).

¹⁷⁾ *E. J. Wheelwright, F. H. Spedding & G. Schwarzenbach*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4196 (1953).

¹⁸⁾ *G. Schwarzenbach, R. Gut & G. Anderegg*, Helv. **37**, 937 (1954).

erhalten wie diejenigen der Komplexe von ÄDTE und DCyTE. Genauer als die absoluten Werte sind aber die Differenzen der Logarithmen der Stabilitätskonstanten aufeinander folgender SE. Diese Differenz beträgt zwischen Sm und Gd $0,10 \pm 0,02$ Einheiten und zwischen Gd und Dy $0,19 \pm 0,02$ Einheiten. Beim Gadolinium liegt also wiederum eine Unstetigkeitsstelle, und diese Tatsache beweist, dass es sich dabei nicht um eine Eigentümlichkeit des betreffenden Komplexbildners, sondern um eine solche der SE(III)-Kationen handelt.

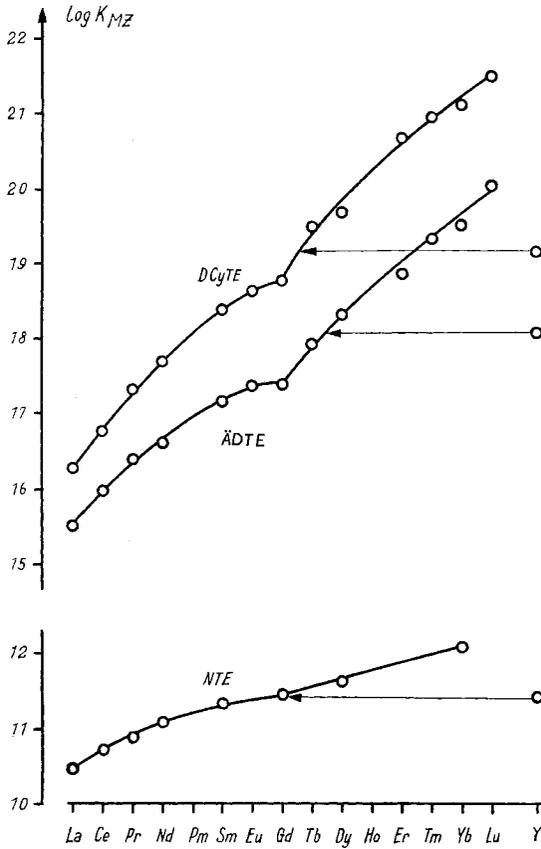
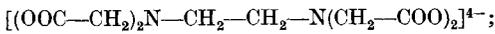


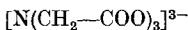
Fig. 2.

Stabilitätskonstanten $K_{MZ} = \frac{[SE]}{[SE] \cdot [Z]}$ der Seltene Erden.

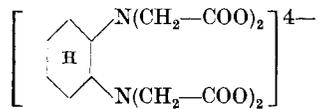
Z bedeutet dabei die folgenden Anionen:



Anion der ÄDTE



Anion der NTE



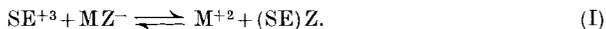
Anion der DCyTE

Dass bei der NTE die Gadoliniumecke viel weniger stark ausgeprägt ist, dürfte einmal davon herrühren, dass deren Anion nur vier Koordinationsstellen am Metallkation besetzt. Der kleine Unterschied in der Bindungsenergie solcher Haftstellen beim Übergang von einem SE(III)-Kation zum nächsten erscheint deshalb bei der NTE nur in vierfacher, bei den sechszähligen Komplexbildnern aber in sechsfacher Vergrößerung. Daneben machen sich aber wahrscheinlich auch sterische Behinderungen der sechs Ligandatome bei den Komplexen der Anionen von ÄDTE und DCyTE geltend, so dass sich kleine Änderungen im Ionenradius auf die Komplexstabilität besonders stark auswirken. Nur so ist es erklärlich, dass die Steilheit der Kurven der Fig. 2 bei ÄDTE und DCyTE viel grösser ist als bei NTE.

Die Frage, ob die Komplexbildung bei den SE(III)-Kationen lediglich eine elektrostatische Angelegenheit ist oder ob noch andere Kräfte eine Rolle spielen, kann man an der Stellung des Yttriums beurteilen. Bei starren Ionenkugeln, die sich lediglich elektrostatisch festhalten, müsste die Komplexstabilität eine eindeutige Funktion des Ionenradius sein und das Ion Y^{3+} müsste deshalb immer an derselben Stelle in der Serie der eigentlichen Lanthaniden auftreten. Wie man aus Fig. 2 erkennt, ist dem aber nicht so. Bei der ÄDTE steigt die Komplexstabilität gemäss der folgenden Reihe $Tb < Y < Dy$, und bei DCyTE bekommen wir $Gd < Y < Tb$; bei der NTE schliesslich fällt das Yttrium zwischen Eu und Gd, was auch mit der Reihenfolge übereinstimmt, nach welcher die SE im Eluat einer Ionentauschersäule erscheinen, wenn man NTE als Eluierungsmittel wählt¹⁹⁾. Das beweist, dass bei der Komplexbildung auch die Polarisierbarkeit der Kationen oder sogar in geringem Ausmass Kräfte quantenmechanischer Natur eine Rolle spielen. Sicherlich werden aber die Komplexe der SE fast ausschliesslich durch elektrostatische Kräfte zusammengehalten, und es dürfte unmöglich sein, für diese Kationen einen Komplexbildner zu finden, der so tief ins Elektronengefüge eingreift, dass es zu einer Umgruppierung der 4f-Elektronen und einer damit verbundenen Änderung des magnetischen Verhaltens kommt.

Experimenteller Teil.

Für die Bestimmung der Stabilität der Komplexe der SE(III)-Kationen mit dem Anion Z^{-3} der NTE wurde das Gleichgewicht einer Verdrängungsreaktion aufgeklärt, bei der das SE-Kation mit einem zweiten Metallkation M^{2+} um den Komplexbildner zu konkurrieren hat:



Als M^{2+} wurde Zn^{2+} , Pb^{2+} oder Cu^{2+} verwendet, deren Nitritriacetatkomplexe von ähnlicher Stabilität sind wie die Komplexe der seltenen Erden, so dass das Gleichgewicht (I) nicht extrem links oder rechts liegt. Diese Kationen M^{+2} lassen sich zudem leicht polarographisch bestimmen. Beim Polarogramm einer solchen Gleichgewichtsmischung rührt die erste Welle (s. Fig. 3) vom nicht gebundenen Ion M^{+2} her und deren Höhe liefert uns

¹⁹⁾ L. Holleck & L. Hartinger, *Angew. Chem.* **68**, 412 (1956).

dessen Konzentration $[M]$. Aus diesem Bestimmungsstück und den Totkonzentrationen $[M]_t$, $[SE]_t$ und $[Z]_t$ kann man dann die Konzentration aller vier Teilchen der Reaktion (I) mit Hilfe der Gleichungen 1–3 berechnen:

$$[M]_t = [M] + [MZ] \quad (1); \quad [SE]_t = [SE] + [(SE)Z] \quad (2); \quad [Z]_t = [MZ] + [(SE)Z]. \quad (3)$$

Diese Gleichungen gelten natürlich nur unter der Bedingung, dass erstens lediglich die einfachen 1:1-Komplexe MZ^- bzw. $(SE)Z$ auftreten, dass zweitens der pH-Wert der Gleichgewichtsmischung so niedrig ist, dass Hydroxokomplexe MOH^+ , $(SE)OH^{2+}$ oder sogar Hydroxydfällungen noch nicht auftreten, ebenso wenig wie Hydroxonitrolotriacetat-Komplexe $(SE)ZOH^-$, und drittens, dass die gesamte im System befindliche Menge des Komplexbildners NTE an Metall gebunden ist.

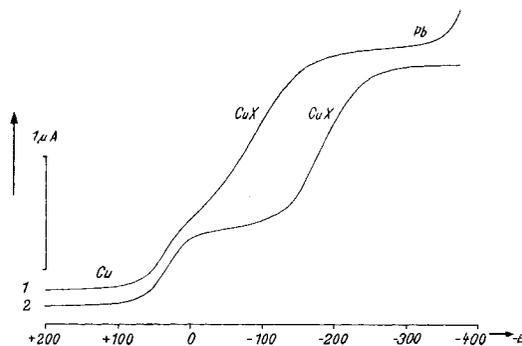


Fig. 3.

Polarogramme der Gleichgewichtssysteme 17 und 18.

Die Nitrilotriessigsäure liefert mit dreiwertigen und in geringerem Ausmass auch mit zweiwertigen Kationen neben den 1:1- auch 1:2-Komplexe²⁰. Die Bildungskonstante K_{MZ_2} dieses höheren Komplexes ist aber in allen Fällen um viele Grössenordnungen kleiner als K_{MZ} , so dass das Teilchen MZ_2 bei Gegenwart von überschüssigem Metall nicht auftreten kann:

$$K_{MZ} \equiv \frac{[MZ]}{[M] \cdot [Z]}; \quad K_{MZ_2} \equiv \frac{[MZ_2]}{[MZ] \cdot [Z]}; \quad K_{MZ} \gg K_{MZ_2}. \quad (4)$$

Die gewählten pH-Werte bewegten sich zwischen 4,25 und 5,90 und wurden ohne Anwendung besonderer Puffersubstanzen eingestellt. Bei diesen Aciditäten ist die Bildung von Hydroxonitrolo-triacetat-Komplexen ausgeschlossen, da solche selbst bei den dreiwertigen SE erst oberhalb pH = 7 aufzutreten beginnen. Die pH-Werte liegen auch wesentlich unterhalb der Fällungsgrenze der Metallhydroxyde $\{M(OH)_2\}$ bzw. $\{SE(OH)_3\}$ und wurden für die leichten SE etwas grösser und für die schweren SE, sowie für die Systeme mit Kupfer etwas kleiner gewählt (s. Tabelle 1), um sicher unterhalb der Fällungsgrenze zu bleiben. Zu niedrige pH-Werte dürfen wegen der dritten Bedingung nicht gewählt werden, da die Komplexe in zu saurer Lösung nach (II) zerfallen.



²⁰) L. Holleck & L. Hartinger (Angew. Chem. **68**, 411 (1956)) geben an, dass sie durch potentiometrische Titration NTE-Komplexe von der Zusammensetzung $[(SE)_2Z_3]^{3-}$ festgestellt hätten. In den von uns untersuchten Konzentrationsbereichen haben wir solche binukleare Teilchen nie angetroffen. Auch theoretisch kann vorausgesagt werden, dass die freie Energie der Bildung von $(SE)_2Z_3^{3-}$ aus zwei Teilchen $(SE)Z$ und Z^{3-} nur klein sein kann, da sich dabei nur ein einziger Chelat-5-ring und ein Chelat-8-ring ausbilden müsste, so dass der Chelateffekt nur klein wäre. Dabei würde das dritte Nitrilotriacetat das eine Metallkation mit dem basischen Stickstoff und Carboxylat und das andere mit den beiden restlichen Carboxylatgruppen festhalten.

Tabelle 1.
Austausche mit Nitriilotriacetat. Trägerelektrolyt: 0,1-n. KNO_3 .

Nr.	M	SE bzw. M*	$[\text{M}]_t$	$\frac{[\text{SE}]_t}{\text{bzw.}} \frac{[\text{Z}]_t}{[\text{M}^*]_t} \times 10^3$	$[\text{M}]$	$[\text{MZ}]$	$\frac{[\text{SE}]}{[\text{M}^*]} \times 10^4$	$\frac{[\text{SEZ}]}{[\text{M}^* \text{Z}]}$	pH	log K _I
1	Zn	La	1	0,489	2,96	7,04	1,93	2,96	5,43	-0,19 ± 0,05
2	Zn	Ce	1	1,022	5,16	4,84	5,06	5,16	5,46	+0,04 ± 0,03
3	Zn	Pr	1	0,910	5,38	4,62	3,72	5,38	5,90	+0,22 ± 0,03
4	Zn	Nd	1	0,574	4,40	5,60	1,34	4,40	5,38	+0,41 ± 0,03
5	Pb	Nd	1	1,173	4,57	5,43	7,16	4,57	5,24	-0,27 ± 0,03
6	Pb	Sm	1	0,940	4,67	5,33	4,73	4,67	5,25	-0,06 ± 0,03
7	Pb	Y	1	1,027	5,14	4,86	5,13	5,14	5,23	+0,02 ± 0,03
8	Pb	Gd	1	0,864	4,84	5,16	3,80	4,84	5,27	+0,08 ± 0,03
9	Pb	Gd	1	0,905	4,76	5,24	4,29	4,76	4,95	±0,00 ± 0,03
10	Pb	Dy	1	0,771	4,92	5,08	2,79	4,92	5,24	+0,23 ± 0,03
11	Pb	Dy	1	0,903	5,37	4,63	3,66	5,37	4,95	+0,23 ± 0,03
12	Pb	Yb	1	1,097	7,13	2,87	3,84	7,13	5,00	+0,66 ± 0,04
13	Pb	Yb	1	0,962	6,84	3,16	2,78	6,84	4,73	+0,72 ± 0,04
14	Cu	Dy	1	0,859	1,53	8,47	7,06	1,53	4,25	-1,41 ± 0,06
15	Cu	Zn	1	5,534	1,51	8,49	53,83	1,51	5,34	-2,30 ± 0,08
16	Cu	Zn	1	5,674	1,54	8,46	55,20	1,54	5,24	-2,29 ± 0,08
17	Cu	Pb	1	5,460	3,06	6,94	51,54	3,06	5,27	-1,58 ± 0,06
18	Cu	Ni	1	4,289	3,13	6,87	39,76	3,13	5,10	-1,44 ± 0,05
19	Pb	Zn	1	5,534	6,01	3,99	49,33	6,01	5,56	-0,74 ± 0,04
20	Pb	Ni	1	1	5,38	4,62	4,62	5,38	5,42	+0,13 ± 0,03
21	Cd	Co	1	1,076	6,46	3,54	4,30	6,46	5,56	+0,44 ± 0,04
22	Cd	Zn	1	1	7,44	2,56	2,56	7,44	5,57	+0,93 ± 0,06
23	Zn	Co	1	1,076	4,36	5,64	6,40	4,36	5,51	-0,28 ± 0,03

Zwischenprodukte bei diesem Komplexzerfall, nämlich Hydrogenkomplexe (SE)HZ⁺ bzw. MHZ, sind bei der NTE, im Gegensatz zu der ÄDTE, nie angetroffen worden. Das Ausmass des Zerfalls nach (II) kann man an Hand der pH-abhängigen scheinbaren Komplexbildungskonstante K_{MZ} beurteilen:

$$K_{MZ} \equiv \frac{[MZ]}{[M] \cdot [Z]'} = \frac{K_{MZ}}{\alpha_H}, \quad (5)$$

wobei:
$$[Z]' = \sum_{j=0}^3 [H_j Z], \quad (6)$$

$$\alpha_H = 1 + \kappa_{HZ} \cdot [H] + \kappa_{H_2Z} \cdot [H]^2 + \kappa_{H_3Z} \cdot [H]^3. \quad (7)$$

Die Konstanten in (7) haben dabei folgende Bedeutung:

$$\begin{aligned} \kappa_{HX} &= \frac{[HZ]}{[H] \cdot [Z]} = 10^{9,73}; & \kappa_{H_2X} &= \frac{[H_2Z]}{[H]^2 \cdot [Z]} = 10^{12,22}; \\ \kappa_{H_3X} &= \frac{[H_3Z]}{[H]^3 \cdot [Z]} = 10^{14,12}. \end{aligned} \quad (8)$$

Es handelt sich um Bruttobasizitätskonstanten, die man natürlich aus den drei pK-Werten der NTE: 1,9; 2,49 und 9,73 erhält²¹⁾.

Innerhalb des verwendeten Aciditätsgebietes ist α_H proportional der Wasserstoffionenkonzentration [H], weil man in (7) das erste, dritte und vierte Glied gegenüber dem zweiten vernachlässigen kann:

$$\alpha_H = [H] \cdot 10^{9,73}. \quad (7')$$

Wenn man mit (7') aus den pH-Werten der Tabelle 1 α_H und damit nach Gleichung (5) unter Verwendung der in Tabelle 1 ebenfalls angegebenen Gleichgewichtskonzentrationen [MZ] und [M], oder [SEZ] und [SE], die Konzentration [Z]' berechnet (verwende hierfür die Werte der Tabelle 2 für K_{MZ}), so findet man, dass diese stets vernachlässigbar klein ist. Die Konzentration [Z]' erreicht höchstens etwa 1/1000 von [Z]_t, so dass also praktisch die gesamte Menge des Komplexbildners an Metall gebunden ist, wie es die dritte oben erwähnte Forderung verlangt.

Tabelle 1 enthält neben den Austauschsystemen mit den SE-Kationen (No. 1—14) noch einige Systeme, die keine SE enthalten (No. 15—23). Diese dienen zur Kontrolle der Messmethode für einen Vergleich mit früher erhaltenen Werten der Bildungskonstanten der NTE-Komplexe²²⁾.

Die in der Kolonne 4 direkt aus den Polarogrammen abgelesenen Gleichgewichtskonzentrationen sind fettgedruckt. Wie die Zusammenstellung zeigt, kann man bei Kupfer als eines der Tauschmetalle nicht nur die Konzentration [Cu], sondern auch diejenige des Komplexes [CuZ] aus dem Polarogramm entnehmen, da der Komplex eine zweite Welle erzeugt (s. Fig. 3). Diese ist allerdings bei den Systemen Nr. 15, 16 und 17 schlecht von der ersten Welle abgetrennt, weil das Zink bzw. Blei das bei der Reduktion an der Tropfelektrode frei werdende Nitrilotriacetat sofort mit Beschlag belegt, so dass die Welle des Ions CuX⁻ weiter links liegt als bei Abwesenheit von Zink oder Blei. Ist hingegen Nickel der Partner von Kupfer, so bekommt man sauber getrennte Wellen für Cu²⁺ und CuZ⁻, weil das Nickelion mit dem Nitrilotriacetat nicht schnell genug reagiert (s. Fig. 3). Man findet ganz allgemein, dass Komplexbildungen des Nickels nicht momentan ablaufen.

Die Gleichgewichtskonzentrationen der Kolonne 4, Tabelle 1, werden nun zum Massenwirkungsausdruck der Reaktion I zusammengesetzt:

$$K_I = \frac{[SEZ] \cdot [M]}{[MZ] \cdot [SE]} = K_{SEZ} / K_{MZ}. \quad (9)$$

²¹⁾ G. Schwarzenbach, H. Ackermann & P. Ruckstuhl, *Helv.* **32**, 1175 (1949).

²²⁾ G. Schwarzenbach & E. Freitag, *Helv.* **34**, 1492 (1951).

Die Logarithmen dieser Konstanten K_I sind in der letzten Kolonne der Tab. 1 registriert. Es handelt sich um Konzentrationskonstanten gültig für 20^0 und ein Lösungsmittel der ionalen Stärke $\mu = 0,1$, welche durch den Trägerelektrolyten KNO_3 konstant gehalten wird.

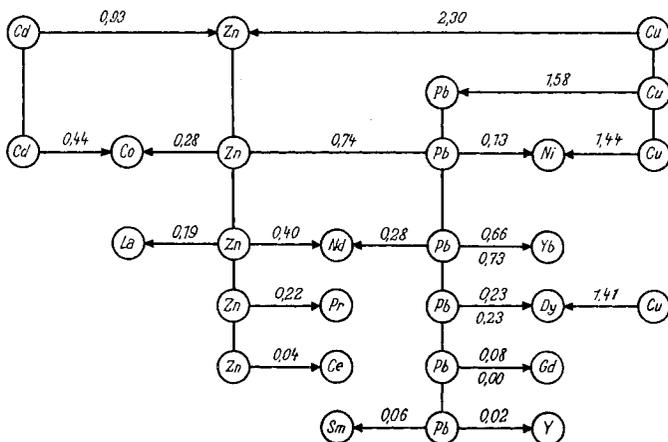


Fig. 4.

Mess-Schema für die Nitrilotriacetat-Komplexe.

Nach Gleichung (9) sind die Logarithmen von K_I identisch mit der Differenz $\log K_{SEZ} - \log K_{MZ}$. Wenn also die Stabilitätskonstante von MZ^- bekannt ist, so ist damit auch die Stabilität des Complexes der Seltenen Erde gegeben. Als Grundlage für diese Berechnung nach dem nicht massstäblichen Schema der Fig. 4 diente der Kupferkomplex der Nitrilotriessigsäure:

$$\log K_{CuZ} = 12,96.$$

Dieser Wert stammt aus Messungen ganz anderer Art von *Schwarzenbach & Freitag*²²⁾ nach Anwendung einer Korrektur, die durch Einsetzen eines besseren Wertes für K_{CuZ} (= 19,08 gegenüber 18,8) in die alten Messdaten bedingt ist.

Bei der Beurteilung der Genauigkeit der Resultate der Tabelle 2 ist zu beachten, dass man bei der hier angewandten polarographischen Bestimmung zuerst Differenzen $\log K_I$ bekommt. Diese Differenzen sind mit den in Tabelle 1 angeführten Ungenauigkeiten behaftet, und diese summieren sich bei denjenigen Fällen, bei denen die Konstante über mehrere Schritte erhalten wurde, gemäss dem Schema der Figur 4. So kommen die grossen Unsicherheiten von etwa $\pm 0,15$ Einheiten bei den Konstanten der Komplexe von Cd und Co zustande, die nicht mit dem Bezugsэлеment Cu direkt ins Gleichgewicht gesetzt werden konnten. Bei den Zahlen der dritten Kolonne handelt es sich um die Resultate aus Messungen völlig verschiedener Art, die voneinander unabhängig und etwas unterschiedlicher Güte sind. Besondere Schwierigkeiten traten bei diesen älteren Messungen bei Pb, Co und Ni auf, weshalb dort ein grosser Fehler einzusetzen ist²²⁾. Die Übereinstimmung der beiden Messreihen der Kolonnen 2 und 3 ist recht gut, wenn man bedenkt, dass nicht nur die Methode eine andere war, sondern auch das Lösungsmittel (KNO_3 bzw. KCl als Trägerelektrolyt) und die pH-Werte der Gleichgewichtsmischungen.

Bei den Seltenen Erden kommt es vor allem auf Unterschiede zwischen den einzelnen Gliedern der Reihe an. Die Absolutwerte sind natürlich noch mit den Unsicherheiten bei den Bezugsэлеmenten Zn und Pb behaftet. Die Genauigkeit der Differenzen zwischen denjenigen SE, welche alle mit ein und demselben Hilfsmetall eingesetzt wurden, ist aber viel grösser. Für die Erkennung der Gadoliniumecke ist es wichtig, die mittleren SE alle mit demselben Bezugsэлеment ins Gleichgewicht zu setzen, nämlich mit Blei. Die Differenzen $\log K_{SEZ} - \log K_{MZ}$ sind hier ganz klein (d. h. der Bleikomplex ist fast genau so stabil wie der Gadoliniumkomplex), was sich auf die Genauigkeit günstig auswirkt.

Tabelle 2.

Logarithmen der Bildungskonstanten der 1:1-Nitrilotriacetatkomplexe bei 20°
und der ionalen Stärke 0,1.

Komplex	polarographisch (KNO ₃)	potentiometrisch (KCl) ²²)
MnNTE		7,44 ± 0,1
FeNTE		8,84 ± 0,1
CdNTE	9,8 ± 0,15	9,54 ± 0,1
PbNTE	11,39 ± 0,06	11,8 ± 0,2
CuNTE	12,96	12,96 ± 0,1
ZnNTE	10,66 ± 0,1	10,45 ± 0,1
CoNTE	10,4 ± 0,15	10,6 ± 0,2
NiNTE	11,54 ± 0,05	11,3 ± 0,2
	} bezogen auf CuZ ⁻ : 12,96	
LaNTE	10,47 ± 0,05	10,37 ± 0,1
CeNTE	10,70 ± 0,03	
PrNTE	10,88 ± 0,03	
NdNTE	11,06 ± 0,03	
	} bezogen auf ZnZ ⁻ : 10,66	
NdNTE	11,11 ± 0,03	
SmNTE	11,33 ± 0,03	
GdNTE	11,43 ± 0,02	
DyNTE	11,62 ± 0,02	
YbNTE	12,08 ± 0,04	
YNTE	11,41 ± 0,03	
	} bezogen auf PbZ ⁻ : 11,39	
DyNTE	11,55 ± 0,06	
	} bezogen auf CuZ ⁻ : 12,96	

Deshalb ist es ganz sicher, dass die Zunahme der Komplexstabilität zwischen Samarium und Gadolinium kleiner ist als diejenige zwischen Gadolinium und Dysprosium. Von Europiumoxyd und Terbiumoxyd waren leider keine genügenden Mengen mehr vorhanden, so dass die Messungen unterbleiben mussten.

Alle verwendeten Oxyde der SE waren spektralreine Präparate der Firma *Johnson & Matthey & Co.*, London. Die geglühten Oxyde wurden mit etwas konz. HNO₃ in kleine Ampullen eingewogen, diese zugeschmolzen und auf 100° erwärmt, bis alles Oxyd gelöst war. Dann wurde die Ampulle geöffnet, die Lösung verlustlos herausgespült, mit dem Salz des Hilfsmetalls, sowie dem Komplexbildner und KCl versetzt und das Gleichgewichtsgemisch schliesslich mit NaOH auf den angegebenen pH-Wert gebracht.

SUMMARY.

The stability constants of the complexes of nitrilotriacetic acid with La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb and Y have been determined and the polarographic method applied was proved to give good results by a redetermination of the stabilities of the complexes of Cd, Pb, Zn, Co and Ni. There again is a break at Gadolinium in the curve obtained by plotting stability constants *versus* atomic number of the rare earths.

Zürich, Laboratorium für anorganische Chemie der ETH.