

SUMMARY

Some general considerations are made about the sensitivity of photoelectric polarimeters, characterized by half-shade arrangements with optical null servo system using a photomultiplier as a detector. Especially for spectropolarimetry the necessity of highly sensitive instruments is shown by a calculation of optimum concentration for measurements of absorbing optically active compounds.

Sensitivity depends mainly on the available light intensity, whereas half-shade angle, usual optical imperfections in the polarizer-analyzer combination and the dark current of the photomultiplier are less critical. Results are shown in graphical plots based on actual numerical values.

A proposition is made for the characterisation of the performance of such instruments.

Laboratorium für physikalische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

107. Komplexe XXXII. Die 1:2-Komplexe der Kationen der Seltenen Erden mit Nitrilotriacetat (NTE)

von G. Anderegg

(7. III. 60)

Bei unserer ersten Untersuchung der Nitrilotriacetat-Komplexe der Lanthaniden war das Metallkation im Vergleich zum komplexbildenden Anion in den Gleichgewichtsgemischen stets im Überschuss vorhanden, so dass sich nur die 1:1-Komplexe bilden konnten. Über deren Stabilität ist eingehend berichtet worden¹⁾. Eine Arbeit von NODDACK & OERTEL²⁾ veranlasste uns, auch Lösungen mit einem Überschuss des Komplexbildners zu studieren. Die deutschen Autoren behaupten nämlich, dass in solchen Lösungen ausschliesslich 2:3-Komplexe vorhanden seien, also Anionen der Zusammensetzung $[(SE)_2X_3]^{3-}$, wobei mit SE^{3+} das Kation der Seltenen Erde bezeichnet wird. Nach unserer bisherigen Erfahrung mit Chelatbildnern ist die Existenz derartiger 2:3-Komplexe wenig wahrscheinlich, da man sich nicht vorstellen kann, dass das vierzählige Nitrilotriacetat-Ion X^{3-} eine genügend stabile Verknüpfung zwischen zwei Metallionen bewerkstelligt.

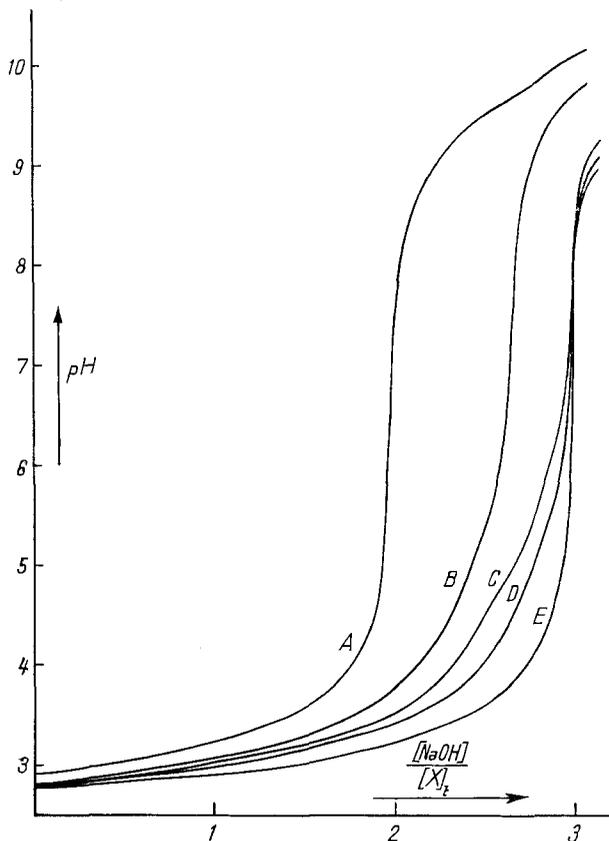
Wenn man sich zwei der Ligandatome von X^{3-} am einen und die beiden restlichen Ligandatome am andern Metallkation koordiniert vorstellt, so wären die Bindungsverhältnisse am Kation, welches das N-Atom und ein O-Atom angelagert hat, mit denjenigen im Glycinkomplex des betreffenden Metalls vergleichbar, und am Kation, welches mit den O-Atomen zweier Carboxylatgruppen koordiniert wäre, ähnlich wie im Glutaratkomplex. Glycin- und Glutarat-Komplexe der Seltenen Erden dürften aber Stabilitätskonstanten von nicht mehr als 10^2 aufweisen, so dass es sich beim 2:3-Komplex $[(SE)_2X_3]^{3-}$ nach diesen Überlegungen nur um ein ganz schwaches

¹⁾ G. SCHWARZENBACH & R. GUT, *Helv.* **39**, 1589 (1956).

²⁾ W. NODDACK & G. OERTEL, *Z. Elektrochem.* **61**, 1216 (1957).

Assoziat handeln kann, dessen Vorkommen in den Gleichgewichtslösungen nur mit Schwierigkeiten nachzuweisen wäre.

1. Die Zusammensetzung der NTE-Komplexe. Andererseits ist zu erwarten, dass die Seltenen Erden mit Nitrilotriessigsäure verhältnismässig stabile, mononukleare 1:2-Komplexe liefern, weil die Lanthaniden dabei eventuell die Koordinationszahl 8



Titrationkurven von Nitrilotriessigsäure in 0,1 M KCl

A: Ohne weiteren Zusatz.

B: Bei Gegenwart von $\{Fr(NO_3)_3\}$: $[Pr]_t/[X]_t = 0,33$

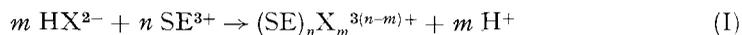
C: *id.* $[Pr]_t/[X]_t = 0,5$

D: *id.* $[Pr]_t/[X]_t = 0,66$

E: *id.* $[Pr]_t/[X]_t = 1,0$

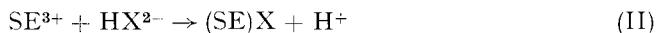
betätigen. Dass der 1:1-Komplex (SE)X mit überschüssiger Nitrilotriessigsäure ohne die Zwischenstufe des 2:3-Komplexes in $[(SE)X_2]^{3-}$ übergeht, ein drittes Anion des Komplexbildners aber nicht mehr angelagert wird, erkennt man leicht aus Neutralisationskurven der Nitrilotriessigsäure, die bei Gegenwart verschiedener Mengen des SE-Kations aufgenommen wurden, entsprechend den Verhältnissen $[SE]_t/[X]_t = b = 1,0; 0,66; 0,50$ und $0,33$ (Fig.). Die Nitrilotriessigsäure verliert, wenn kein komplexbildendes Metall anwesend ist, zwei ihrer Protonen unterhalb $pH = 3$ und das dritte

erst bei pH = 9,5 (Kurve A). Das bei pH = 9,5 liegende Puffergebiet wird dann durch den Zusatz des SE-Kations erniedrigt, weil das Anion HX^{2-} bei der Anlagerung an das Metall sein Proton verliert. Das kann allgemein mit Reaktion (I) beschrieben werden:

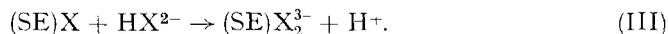


Das Gleichgewicht (I) liegt so stark rechts, dass man die Zahl m der in Freiheit gesetzten Wasserstoffionen leicht alkalimetrisch titrieren kann. Bei $b = 1$ (Kurve E) finden wir $m = 1$, es bildet sich also der 1:1-Komplex. Das HX^{2-} wird aber auch völlig deprotoniert, wenn das Verhältnis $[\text{SE}]_t : [\text{X}]_t = 1:2$ ist ($b = 0,5$; Kurve C), was bedeutet, dass sich der 1:2-Komplex bildet. Entstände, wie es NODDÄK & OERTEL annehmen, ein 2:3-Komplex, so müsste bei $b = 0,5$ ein Viertel des HX^{2-} zurückbleiben und die Neutralisationskurve müsste bei $a = 2,75$ einen pH-Sprung zeigen. Kurve C beweist demgegenüber, dass sich nicht $[(\text{SE})_2\text{X}_3]^{3-}$, sondern $[(\text{SE})\text{X}_2]^{3-}$ bildet. Erst wenn man b unterhalb 0,5 senkt, beginnt überschüssiges Nitrilotriacetat in der Lösung aufzutreten. Das zeigt Kurve B, bei der $[\text{SE}]_t : [\text{X}]_t = 1:3$ gewählt wurde, welche den pH-Sprung bei $a = 2,66$ aufweist. Die 0,33 Mole Seltene Erden, die man pro Mol Nitrilotriessigsäure zugefügt hat, haben also 0,66 Mole HX^{2-} mit Beschlag belegt.

Aus den Kurven der Figur ist also mit Sicherheit zu entnehmen, dass in den Mischungen der SE-Kationen mit Nitrilotriessigsäure lediglich der 1:1-Komplex und der 1:2-Komplex vorkommen, und zwar bilden sich diese in verschiedenen pH-Gebieten. Das Gleichgewicht



puffert z. B. bei Praseodym unterhalb pH = 4 (Kurve E), während die Reaktion (III) zwischen pH 4 und 5 puffert (Kurven B, C und D):



2. Die Stabilität der 1:2-Komplexe. – a) Die erste Methode zur Bestimmung der Stabilität der Komplexe $[(\text{SE})\text{X}_2]^{3-}$ besteht in der quantitativen Aufklärung des Gleichgewichtes (III). Lösungen des 1:1-Komplexes (d. h. äquimolekulare Gemische von $(\text{SE})\text{Cl}_3$ und Na_3X) wurden mit Lösungen des Salzes Na_2HX im äquimolekularen Verhältnis gemischt (entsprechend $b = 0,5$) und dann mit NaOH titriert, um das Puffergebiet der Reaktion (III) genau aufzunehmen. Innerhalb dieses Puffergebietes gelten die folgenden drei Gleichungen:

$$[\text{SE}]_t = c = [(\text{SE})\text{X}] + [(\text{SE})\text{X}_2], \quad (1)$$

$$[\text{X}]_t = 2c = \alpha [\text{HX}] + [(\text{SE})\text{X}] + 2 [(\text{SE})\text{X}_2], \quad (2)$$

$$[\text{NaOH}] = 0 \rightarrow c = [\text{HX}] + [(\text{SE})\text{X}_2] + [\text{OH}] - [\text{H}]. \quad (3)$$

α und β haben dabei die übliche Bedeutung von Verteilungskoeffizienten, die man für jeden pH-Wert aus den pK-Werten der Nitrilotriessigsäure berechnen kann, was aus den folgenden Gleichungen hervorgeht:

$$\alpha \cdot [\text{HX}] = \sum_{i=0}^3 [\text{H}_i\text{X}] \quad \text{und} \quad \beta \cdot [\text{HX}] = [\text{X}] - [\text{H}_2\text{X}] - 2 [\text{H}_3\text{X}].$$

Mit den Gleichungen (1) bis (3) kann man für jeden Punkt des Puffergebietes der Reaktion (III) die Konzentrationen von (SE)X, [(SE)X₂]³⁻ und HX²⁻ ausrechnen und die Resultate zum Massenwirkungsdruck für (III) zusammensetzen:

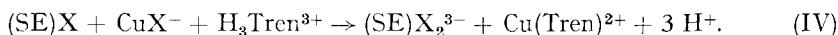
$$K_{III} = \frac{[(SE)X_2] \cdot [H]}{[(SE)X] \cdot [HX]} . \quad (4)$$

Mit K_{III} in Kombination mit der dritten Aciditätskonstanten der Nitrilotriessigsäure (= [H]·[X]/[HX]) ist auch die gesuchte Stabilitätskonstante des 1:2-Komplexes gegeben:

$$K_2 = \frac{[(SE)X_2]}{[(SE)X] \cdot [X]} , \quad (5)$$

Derart wurden die Kationen La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Sm³⁺, Y³⁺ und Gd³⁺ untersucht, indem jeweils 6–8 Punkte des Puffergebietes der Reaktion (III) ausgewertet wurden. Die Übereinstimmung der Einzelwerte lag bei den ersten drei dieser Seltenen Erdkationen innerhalb von ± 0,05 Einheiten im Logarithmus von K₂. Bei Sm³⁺, Y³⁺ und Gd³⁺ wurde die Übereinstimmung zunehmend weniger gut, was davon herrührt, dass die 1:2-Komplexe in der angegebenen Reihenfolge zunehmend stabiler werden, so dass das Puffergebiet des Vorganges (III) zu immer niedrigeren pH-Werten verschoben wird, was die Fehler, mit denen die Summe [NaOH] + [H] – [OH] (vgl. Gleichung (3)) stetig anwachsen lässt. Das Puffergebiet liegt beim Lanthan noch im günstigen pH-Bereich zwischen 5,2 und 6,5, beim Gadolinium aber bereits zwischen 3 und 4.

b) Wegen der zunehmenden Fehler der Methode haben wir bei den schweren Seltenen Erden noch eine zweite Methode angewandt, nämlich eine Austauschreaktion der folgenden Art³⁾:



Dieses Gleichgewicht kommt dadurch zustande, dass Kupfer einen sehr stabilen, die Seltenen Erden aber keine Komplexe mit Polyaminen bilden. Deshalb verbindet sich bei der Freisetzung der Base Tren durch Zugabe von NaOH das Kupfer-Ion mit Tren und überlässt das Nitrilotriacetat dem (SE)X-Komplex. In Lösungen, die SE^{III}, Cu^{II} und H₃TrenCl₃ in der gleichen ([SE]_t = [Cu]_t = [Tren]_t = c) und Na₃X in der doppelten Konzentration enthielten, wurde nach dem Eingeben verschiedener Mengen an Neutralisationsmittel (NaOH) das pH gemessen. Die dabei erhaltenen Titrationskurven wurden mit Hilfe folgender Gleichungen zur Berechnung der Komplexbildungskonstante K₂ ausgewertet:

$$[X]_t = 2 \cdot c = (CuX) + [(SE)X] + 2[(SE)X_2] , \quad (7)$$

$$[Cu]_t = c = [CuX] + [CuTren] , \quad (8)$$

$$[SE]_t = c = [(SE)X] + [(SE)X_2] , \quad (9)$$

$$[Tren]_t = c = \gamma [H_3Tren] + [CuTren] , \quad (10)$$

$$[NaOH]_t = a \cdot c = 3 [CuTren] + \delta [H_3Tren] . \quad (11)$$

Die Koeffizienten γ und δ folgen aus den Beziehungen:

$$\gamma [H_3Tren] = \sum_0^3 [H_jTren] \text{ und: } \delta [H_3Tren] = [H_2Tren] + 2[HTren] + 3[Tren]$$

³⁾ G. SCHWARZENBACH & E. FREITAG, *Helv.* **34**, 1503 (1951).

und können für jeden pH-Wert aus den pK-Werten der Base Tren berechnet werden. In den pH-Gebieten, wo die Reaktion IV puffert (zwischen 5 und 7), gilt $\gamma \approx 1$ und $\delta = 0$. Das ergibt einen sehr einfachen Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion IV, nämlich:

$$K_{IV} = \frac{[H]^3 [CuTren] [(SE)X_2]}{[(SE)X] [H_3Tren] [CuX]} = \frac{[H]^3 \cdot (ac/3)^2}{(c-ac/3)^3}$$

Schliesslich erhält man aus K_{IV} mit Hilfe der Stabilitätskonstanten von CuTren, CuX, sowie der pK-Werte der Base Tren, wieder die gesuchte Konstante K_2 .

Die mit den beiden Methoden ermittelten Stabilitätskonstanten sind in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1. *Logarithmus der Komplexbildungskonstanten (K_1 : 1:1-Komplex; K_2 : 1:2-Komplex), gültig für 20° und eine ionale Stärke $\mu = 0,10$ (KCl) bzw. (KNO_3)*

SE ^{III}	log K_1	log K_2		log K EDTA- Komplexe
		Methode a	Methode b	
La	10,47	7,37	—	15,50
Ce	10,70	7,98	—	15,98
Pr	10,88	8,18	—	16,40
Nd	11,11	8,43	8,45	16,61
Sm	11,33	9,20	9,10	17,14
Gd	11,43	9,35	9,37	17,37
Dy	11,61	—	9,40	18,30
Yb	12,08	—	9,22	19,51
Y	11,41	—	9,02	18,09

An den Ergebnissen fällt der rasche Anstieg der Stabilitätskonstanten K_2 vom Lanthan bis zum Gadolinium auf, der von ähnlicher Grösse ist wie bei den EDTA-Komplexen und viel grösser ist als bei K_1 . Der Anstieg von K_2 hält aber nur in der ersten Hälfte der Seltenen Erden an. Ein analoges Verhalten hat letzthin CHABEREK⁴⁾ für die DTPA-Komplexe (Diäthylentriamin-pentaessigsäure) der Lanthaniden festgestellt, nämlich ebenfalls ein rascher Anstieg der Stabilitätskonstanten bei den leichten Gliedern, gefolgt von einer leichten Verminderung in der zweiten Hälfte der 15 dreiwertigen Kationen.

Im Vergleich zu K_1 ist K_2 überraschend gross, was auf die Betätigung der Koordinationszahl 8 durch die Seltenen Erden hindeutet, was wahrscheinlich auch bei den DTPA-Komplexen der Fall ist⁵⁾. Der leichte Rückgang der Stabilitätskonstanten nach dem Gadolinium könnte mit einer wegen der Lanthanidenkontraktion zunehmenden sterischen Behinderung bei der Koordination der vielen Carboxylatgruppen erklärt werden.

NODDACK & OERTEL²⁾ setzten bei ihren Messungen, welche mit der Annahme der Anwesenheit von 2:3-Komplexen interpretiert wurden, die SE-Kationen mit Cu^{2+} oder Ni^{2+} in Konkurrenz um das Anion der Nitrilotriessigsäure. In den Lösungen mit diesem Austauschgleichgewicht wurde dann die Konzentration des unkomplexierten Cu^{2+} , bzw. Ni^{2+} polarographisch ermittelt. Unter diesen Verhältnissen sind aber im Gegensatz zu NODDACK & OERTEL lediglich 1:1-Komplexe vorhanden und man kann

⁴⁾ R. HARDER & S. CHABEREK, J. inorg. nucl. Chemistry 11, 197 (1959).

⁵⁾ G. ANDEREGG, P. NÄGELI, F. MÜLLER & G. SCHWARZENBACH, Helv. 42, 827 (1959).

deren Stabilitätskonstanten aus den Messungen der genannten Autoren berechnen. Die Ergebnisse einer solchen Berechnung sind in Tab. 2 zusammengestellt, wobei die Zahlen der 2. Kolonne aus der Konkurrenzreaktion mit Ni^{2+} und diejenigen der 3. Kolonne aus der Konkurrenzreaktion mit Cu^{2+} stammen. Man notiere die beachtliche Übereinstimmung der erhaltenen Zahlen mit denen der ersten Kolonne der Tab. 1, die seinerzeit von SCHWARZENBACH & GUT¹⁾ veröffentlicht wurden.

Tabelle 2. *Logarithmen der Bildungskonstanten der 1:1-NTE-Komplexe, erhalten durch Neuberechnung der Messdaten von NODDACK & OERTEL*

SE ^{III}	+ Ni ²⁺	+ Cu ²⁺	SE ^{III}	+ Ni ²⁺	+ Cu ²⁺	SE ^{III}	+ Ni ²⁺	+ Cu ²⁺
La	10,64	10,65	Y	11,33	11,27	Ho	11,79	11,70
Ce	10,91	10,86	Eu	11,36	11,29	Er	11,94	11,83
Pr	11,04	10,99	Gd	11,38	11,34	Tm	12,13	11,98
Nd	11,22	11,12	Tb	11,54	11,47	Yb	12,29	12,10
Sm	11,29	11,21	Dy	11,65	11,59	Lu	12,44	12,19

SUMMARY

The anion of nitrilotriacetic acid is capable of forming 1:2-complexes as well as 1:1-complexes with the cations of the rare earth metals. The 1:1-complexes have stability constants of the order of magnitude of 10^{11} which increase slightly but steadily from La^{3+} to Lu^{3+} . The constants K_2 of the 1:2-complexes on the other hand increase from $10^{7.37}$ for La^{3+} to $10^{9.35}$ for Gd^{3+} ; this strong increase for the first half of the series of the rare earth metals is followed by a slight decrease for the second half of the series.

Laboratorium für anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

108. Zur Polarographie von Niob und Tantal

von R. Gut

(7. III. 60)

Den Arbeiten von SCHÄFER & DOHMANN¹⁾ kann man entnehmen, dass fünfwertiges Niob viel leichter reduzierbar ist als fünfwertiges Tantal. Bei diesen präparativen Reduktionen wurde kein Lösungsmittel verwendet. Es gibt einige Angaben über die Elektroreduktion von fünfwertigem Niob und Tantal in wässrigen Systemen. In stark sauren Lösungen kann Niob(V) bis zur dreiwertigen Stufe reduziert werden²⁾³⁾⁴⁾. Ebenso konnte Tantal(V) in stark salzsaurer Lösung polarographiert werden³⁾. Polarographische Reduktionen bis zur dreiwertigen Stufe sind auch in Lösungen beobachtet worden, die grosse Mengen an Komplexbildnern wie Oxalat,

¹⁾ H. SCHÄFER & K. D. DOHMANN, Z. anorg. allg. Chem. 300, 1 (1959).

²⁾ D. COZZI & S. VIVARELLI, Z. Elektrochem. 57, 406 (1953).

³⁾ P. J. ELVING & E. C. OLSON, Anal. Chem. 28, 338 (1956).