

# Das polarographische Verhalten von Chloriden der Lanthanoide in Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid

Von

G. Gritzner, V. Gutmann und G. Schöber

Mit 1 Abbildung

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

*(Eingegangen am 2. März 1965)*

Es werden die Halbwellenpotentiale der Chloride der Lanthanoide in Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid gegen die gesättigte, wäßrige Kalomelektrode angegeben. La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho und Er geben eine, Sm, Eu und Yb zwei Wellen, alle mit diffusionsbedingten Grenzströmen ohne Maxima. Die unterschiedlichen Reduktionsbereiche der „Cerit-“ und „Yttererden“ in Dimethylformamid gestatten ihre polarographische Trennung. Der Einfluß von Wasserspuren ist gering.

The half wave potentials of chlorides of lanthanoides have been measured in dimethylsulfoxide and in dimethylformamide vs. an aqueous saturated calomel electrode. La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho and Er give one, Sm, Eu and Yb two waves all with limiting currents due to diffusion without maxima. The differences in half wave potentials of "cerite earths" and "ytter earths" in dimethylformamide allow their polarographic separation. The influence of traces of water is negligibly small.

## Einleitung

Die polarographischen Untersuchungen von Verbindungen der Lanthanoide in wäßriger Lösung werden durch das Auftreten von katalytischen Wasserstoffwellen sowie durch die Hydrolyseempfindlichkeit der Reduktionsprodukte erschwert. Da das polarographische Verhalten in wäßriger Lösung von den Untersuchungsbedingungen, wie z. B. pH-Wert, Natur und Konzentration des Leitsalzes, abhängt, weichen die von verschiedenen Autoren gefundenen Ergebnisse zum Teil erheblich voneinander

ab. Verschiedene Autoren<sup>1, 2</sup> fanden, daß alle Elemente der Lanthanoide bei polarographischen Untersuchungen zwei Wellen ergeben, die der Reduktion zur zweiwertigen Form und der Reduktion der zweiwertigen zur nullwertigen Form entsprechen. Andere<sup>3-7</sup> widerlegen diese Ansicht und stimmen einer zweistufigen Reduktion nur im Falle des Europiums, Samariums und des Ytterbiums zu. *Kolthoff*<sup>8</sup> und *Heyrovský*<sup>9</sup> wiesen auf gleichzeitige Wasserstoffabscheidung hin und weitere Autoren<sup>10, 11</sup> bestreiten eine Reduktion der von ihnen untersuchten Ionen der Lanthanoide überhaupt. Diese Autoren schreiben das Auftreten der polarographischen Welle der Reduktion von Protonen aus den am untersuchten Ion komplex gebundenen Wassermolekülen zu.

Protonenfreie Lösungsmittel ermöglichen, da es nicht zur Bildung katalytischer Wasserstoffwellen kommen kann, eine einfachere Deutung des polarographischen Verhaltens der Lanthanoide. In Acetonitril haben *Kolthoff* und *Coetzee*<sup>12</sup> die wasserhaltigen Perchlorate von La, Pr, Nd, Sm, Eu und Yb unter Verwendung von Tetraäthylammoniumperchlorat und Tetraäthylammoniumbromid als Leitsalz untersucht. Die dreiwertigen Ionen von La, Pr, Nd sowie Gd wurden direkt zum Metall und Eu und Yb zuerst zur zweiwertigen Form und erst dann zum Metall reduziert. Sm wurde nur zur zweiwertigen Form reduziert. *Coetzee* und *Wei-San Siao*<sup>13</sup> untersuchten die kristallwasserhaltigen Perchlorate der Lanthanoide in Aceton, *Hall* und *Flanigan*<sup>14</sup> die wasserfreien Acetate von La, Pr und Yb in Äthylendiamin.

<sup>1</sup> *W. Noddack* und *A. Brukl*, *Angew. Chem.* **50**, 362 (1937).

<sup>2</sup> *A. Purushottam* und *B. S. V. Raghava Rao*, *Anal. Chim. Acta* [Amsterdam] **12**, 589 (1955).

<sup>3</sup> *A. W. Swenson* und *G. Glockler*, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1641 (1949).

<sup>4</sup> *C. R. Estee* und *G. Glockler*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1344 (1948).

<sup>5</sup> *S. W. Rabideau* und *G. Glockler*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1342 (1948).

<sup>6</sup> *Akio Iwase*, *Nippon Kag. Zas.* **78**, 1656 (1957); **80**, 1133 (1959); **81**, 95, 739, 1266, 1706 (1960); ref. in *Chem. Abstr.* **52**, 16 090 (1958); **54**, 13 983 (1960); **55**, 6208, 20 727, 21 913 (1961); **56**, 12 661 (1962).

<sup>7</sup> *J. Sancho*, *J. Almagro* und *V. Almagro*, *Anal. Real. Soc. Espan. Fis. Qui.* [Madrid] Ser. B **57**, 683 (1961); **58**, 203, 459 (1962).

<sup>8</sup> *I. M. Kolthoff* und *J. J. Lingane*, „Polarography“, 2nd Ed., Intersc. Publ. Inc., New York 1952.

<sup>9</sup> *J. Heyrovský*, „Polarographie“, Springer-Verlag, Wien 1943.

<sup>10</sup> *Seizo Misumi* und *Y. Masuda*, *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ.*, Ser. C **3**, 171 (1960); ref. *Chem. Abstr.* **55**, 14 126 (1961).

<sup>11</sup> *H. Hamaguchi*, *J. Hashimoto*, *K. Hosohara* und *Y. Narusawa*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 562 (1960); ref. *Chem. Abstr.* **54**, 18 186 (1960).

<sup>12</sup> *I. M. Kolthoff* und *J. F. Coetzee*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1852 (1957).

<sup>13</sup> *J. F. Coetzee* und *Wei-San Siro*, *J. Inorg. Chem.* **2**, 14 (1963).

<sup>14</sup> *L. C. Hall* und *D. A. Flanigan*, *Anal. Chem.* **35**, 2108 (1963).

Ein protonenfreies Lösungsmittel für die polarographischen Untersuchungen der Lanthanoide soll nach Möglichkeit folgende Eigenschaften besitzen:

1. Gute Lösefähigkeit für anorganische Verbindungen,
2. eine nicht zu geringe Dielektrizitätskonstante,
3. geringen Dampfdruck bei Raumtemperatur,
4. leichte Reindarstellung,
5. mäßige Viskosität,
6. keinerlei Reaktion mit dem Depolarisator, außer der Solvation
7. keine Reaktion mit dem Quecksilber,
8. möglichst großer Potentialbereich, in dem keinerlei durch das Lösungsmittel bedingte Wellen auftreten,
9. die durch den Depolarisator hervorgerufenen Wellen sollen frei von Maxima und Tropfunregelmäßigkeiten sein, sich für analytische Bestimmungen eignen,
10. der Einfluß von geringen Wassermengen auf die Stromspannungskurven soll unbedeutend sein.

Diesen Forderungen entsprechen Dimethylformamid (*DMF*) und Dimethylsulfoxid (*DMSO*), welche schon wiederholt zu polarographischen Untersuchungen herangezogen wurden.

### Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden mit einem Polariter PO 4 b der Firma Radiometer, Kopenhagen, ausgeführt. Die Kapillaren für die Tropfelektrode stammten von der Firma Sargent, Chicago; ihre Länge betrug ca. 21 cm, als Tropfzeit waren 6—12 sec angegeben. Zur Messung des Widerstandes wurde eine Philips-Meßbrücke GM 4144 verwendet.

Das Elektrolysiergefäß wurde an anderer Stelle beschrieben<sup>15</sup>. Als Bezugslektrode diente sowohl für die Messungen in *DMF* als auch in *DMSO* eine gesätt. wäbr. Kalomelektrode. Die Trennung von wäbr. und nicht-wäbr. Phase erfolgte durch ein speziell gedichtetes Diaphragma. Alle Messungen wurden bei  $21 \pm 0,1^\circ \text{C}$  durchgeführt.

*DMSO* wurde, da sämtliche Trocknungsmittel die Zersetzung von *DMSO* beschleunigen oder heftig mit dem Lösungsmittel reagieren, durch mehrmalige Fraktionierung bei 2 Torr in Stickstoffstrom über eine *Vigreux*-Kolonne gereinigt. Der Wassergehalt wurde in dem Elektrolysiergefäß nach Durchführung aller zur Aufnahme eines Polarogrammes notwendigen Operationen nach *Karl Fischer* bestimmt; er betrug im ungünstigsten Fall  $1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l.

*DMF* wurde im Vak. zweimal unter  $\text{N}_2$  über  $\text{CaH}_2$  über eine *Vigreux*-Kolonne (80 cm lang) und ein weiteres Mal ohne  $\text{CaH}_2$  destilliert. Der Wassergehalt lag unterhalb der Erfassungsgrenze der Methode von *Karl Fischer* ( $< 10^{-4}$  Mol/l). Weder das Polarogramm noch das Gaschromatogramm zeigten erfaßbare Verunreinigungen.

<sup>15</sup> V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. 88, 206 (1957).

Die wasserfreien Chloride der Lanthanoide wurden aus den Oxiden mit  $S_2Cl_2$  im Chlorstrom gewonnen<sup>16</sup>.

Die Cl-Bestimmung erfolgte potentiometrisch. Ein Wassergehalt war in keinem Fall nachweisbar.

Tabelle 1. Verwendete Chloride der Lanthanoide

Oxid	Reinheit (%)	Chlorid	% Cl (ber.)	% Cl (gef.)
$La_2O_3$	99,0	$LaCl_3$	43,37	43,1
$CeO_2$	99,9	$CeCl_3$	43,15	43,0
$Pr_6O_{11}$	99,9	$PrCl_3$	43,03	42,9
$Nd_2O_3$	99,9	$NdCl_3$	42,44	42,3
$Sm_2O_3$	99,9	$SmCl_3$	41,43	41,7
$Eu_2O_3$	99,97	$EuCl_3$	41,17	40,8
$Gd_2O_3$	99,5	$GdCl_3$	40,35	40,3
$Tb_2O_3$	99,9	$TbCl_3$	40,09	39,8
$Dy_2O_3$	99,3	$DyCl_3$	39,56	39,5
$Ho_2O_3$	99,9	$HoCl_3$	39,21	39,2
$Er_2O_3$	99,9	$ErCl_3$	38,87	38,5
$Yb_2O_3$	99,9	$YbCl_3$	38,07	38,0

Als Leitsatz wurde Tetraäthylammoniumperchlorat, das nach *Kolthoff* und *Coetzee*<sup>17</sup> hergestellt wurde, verwendet.

### Ergebnisse

*Dimethylsulfoxid*: Sämtliche untersuchten Ionen der Lanthanoide waren in *DMSO* polarographisch aktiv.

$La(III)$ -,  $Ce(III)$ -,  $Pr(III)$ -,  $Nd(III)$ -,  $Gd(III)$ -,  $Tb(III)$ -,  $Dy(III)$ -,  $Ho(III)$ - und  $Er(III)$ -Ionen ergaben eine,  $Sm(III)$ -,  $Eu(III)$ - und  $Yb(III)$ -Ionen zwei Wellen. Die Elektrodenvorgänge waren stark irreversibel, die positiveren, der Reduktion zur zweiwertigen Form entsprechenden Wellen von  $Sm$ ,  $Eu$  und  $Yb$  zeigten nur geringes Abweichen vom reversiblen Verhalten.

Die angegebenen Halbwellenpotentiale wurden sowohl im Hinblick auf die Dämpfungsverzerrung als auch auf den Spannungsabfall *R. i.*, der durch Verwendung eines Diaphragmas beträchtliche Werte annimmt, korrigiert.

Die Grenzströme aller Wellen wurden durch Diffusion bedingt. Als Kriterium zur Erkennung der Art des Grenzstromes wurde die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Wurzel der korrigierten Quecksilberhöhe herangezogen. Die Gültigkeit der *Ilković*-Beziehung konnte durch Messung einer Konzentrationsreihe für den Bereich von  $1 \cdot 10^{-4}$  bis  $1 \cdot 10^{-3}$  Mol/l nachgewiesen werden.

<sup>16</sup> *F. Bourion*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **145**, (I), 62 (1907).

<sup>17</sup> *I. M. Kolthoff* und *J. F. Coetzee*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 870 (1957).

Tabelle 2. Korrigierte Halbwellenpotentiale in *DMSO*, gemessen gegen die gesätt. wäBr. Kalomelelektrode

Reduktion	$E_{1/2}$ , V	Reduktion	$E_{1/2}$ , V
La(III) → La(0)	— 2,26	Gd(III) → Gd(0)	— 2,16
Ce(III) → Ce(0)	— 2,24	Tb(III) → Tb(0)	— 2,19
Pr(III) → Pr(0)	— 2,20	Dy(III) → Dy(0)	— 2,08
Nd(III) → Nd(0)	— 2,20	Ho(III) → Ho(0)	— 2,09
Sm(III) → Sm(II)	— 2,02	Er(III) → Er(0)	— 2,09
Sm(II) → Sm(0)	— 2,12	Yb(III) → Yb(II)	— 1,48
Eu(III) → Eu(II)	— 0,81	Yb(II) → Yb(0)	— 2,21
Eu(II) → Eu(0)	— 2,12		

Die Änderung der Wellenhöhe mit der Temperatur betrug ungefähr 1%/°C.

Der Einfluß von Wasser wurde bei La(III)-, Ce(III)-, Pr(III)- und Nd(III)-Ionen untersucht. Zusatz von 1% Wasser erniedrigte die Stufenhöhe um etwa 1%, wobei die Gestalt der Wellen unverändert blieb. Mehr als 1% Wasser führte zu Tropfunregelmäßigkeiten; bei Zugabe von mehr als 3% Wasser traten außerdem Maxima auf.

Eine Simultanbestimmung von Ionen der Lanthanoide ist wegen des sehr flachen Charakters der Wellen in *DMSO* nur bei den negativeren Wellen von Eu und Yb möglich.

*Dimethylformamid*: Auch in *DMF* ergaben die untersuchten Ionen der Lanthanoide wie in *DMSO* verzerrungsfreie Wellen.

Mit Ausnahme von Sm(III)-, Eu(III)- und Yb(III)-Ionen trat nur eine Welle auf; die Elektrodenvorgänge aller Einstufenreduktionen waren irreversibel. Die Reduktion von Sm(III), Eu(III) und Yb(III) zur zweiwertigen Form zeigte ein reversibles bzw. nahezu reversibles Verhalten. Die Steigung der Geraden der logarithmischen Analyse betrug für die Welle von Eu(III) → Eu(II) 60 mV, für Yb(III) → Yb(II) 59 mV.

Tabelle 3. Korrigierte Halbwellenpotentiale in *DMF*, gemessen gegen die gesätt. wäBr. Kalomelelektrode

Reduktion	$E_{1/2}$ , V	Reduktion	$E_{1/2}$ , V
La(III) → La(0)	— 2,07	Gd(III) → Gd(0)	— 2,16
Ce(III) → Ce(0)	— 2,07	Tb(III) → Tb(0)	— 2,16
Pr(III) → Pr(0)	— 2,07	Dy(III) → Dy(0)	— 2,18
Nd(III) → Nd(0)	— 2,07	Ho(III) → Ho(0)	— 2,20
Sm(III) → Sm(II)	— 1,87	Er(III) → Er(0)	— 2,21
Sm(II) → Sm(0)	— 2,04	Yb(III) → Yb(II)	— 1,39
Eu(III) → Eu(II)	— 0,70	Yb(II) → Yb(0)	— 2,14
Eu(II) → Eu(0)	— 2,05		

Die Verschiedenheit der Halbwellenpotentiale der „Cerit-“ und der „Yttererden“ ermöglichten, da die Wellen steil genug waren, eine Trennung. Auch in *DMF* wurde der Grenzstrom durch Diffusion bedingt, wie Messungen der Abhängigkeit der Wellenhöhe von der Wurzel aus der Höhe der Quecksilbersäule und die bei 1 %/° C liegende Abhängigkeit der Wellenhöhe von der Temperatur ergaben.

Wie in *DMSO* waren die Stufenhöhen der Ionen, die nur eine Welle ergaben, bei gleicher Konzentration annähernd gleich groß. Diese Erscheinung läßt sich auf Grund der sicherlich ähnlichen Diffusionskoeffizienten und der gleichen Elektronenanzahl erklären. Das Verhältnis zu den Höhen der negativeren Wellen der zweistufig reduzierten Ionen betrug in beiden Lösungsmitteln 3:2. Da es sich bei den positiveren Wellen von Sm, Eu und Yb um Einzelelektronenvorgänge handelt, lag die Vermutung nahe, daß die Wellen von La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho und Er einem Dreielektronenvorgang und die negativeren von Sm, Eu und Yb einem Zweielektronenvorgang entsprechen. Die an vier Ionen durchgeführten Bestimmungen der Elektronenzahl nach *Stromberg* und *Makatschewa*<sup>18</sup> bestätigten dies. Die ermittelten Werte sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4. Ergebnisse der Bestimmung der Elektronenzahl in *DMF*

Vorgang	Zahl der übergehenden Elektronen
Ce(III) → Ce(0)	3,2
Eu(III) → Eu(II)	0,95
Eu(II) → Eu(0)	2,1
Yb(III) → Yb(II)	0,9
Yb(II) → Yb(0)	2,1
Ho(III) → Ho(0)	2,9

Als Reaktion kann die Reduktion zum Amalgam angenommen werden. Diese Ansicht wird durch Arbeiten von *Moeller* und *Galasyn*<sup>19</sup> bestärkt, die durch Elektrolyse von Neodymjodid in *DMF* Neodymamalgam darstellten.

*Meßfehler*: Der Meßfehler der angegebenen Halbwellenpotentiale beträgt  $\pm 15$  mV und ist teilweise durch die graphische Ermittlung des Halbwellenpotentials und teilweise durch Ungenauigkeiten der *R. i.*-Korrektur bedingt.

### Diskussion

Der Vergleich der Halbwellenpotentiale in verschiedenen Lösungsmitteln ist auch bei Verwendung derselben Gegenelektrode wegen der

<sup>18</sup> A. G. *Stromberg* und T. M. *Makatschewa*, J. Phys. Chem. (USSR) **28**, 71 (1954); ref.: *Leybolds Polar. Ber.* **2**, 449 (1954).

<sup>19</sup> T. *Moeller* und V. *Galasyn*, J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 259 (1960).

verschiedenen Diffusionspotentiale sowie der eventuell auftretenden Komplexbildung, z. B. mit dem Anion des Leitsalzes, nicht ohne weiteres möglich. Außerdem können Ionenassoziation des Depolarisators oder des Leitsalzes sowie deren Aktivitätskoeffizienten einen Einfluß ausüben. Um wenigstens einen bedingten Vergleich machen zu können, wurde die Methode des Bezugsions zur Erfassung der Diffusionspotentiale herangezogen. Hierzu wurde das Rubidiumion gewählt<sup>20</sup>, da die Abhängigkeit

Tabelle 5. Halbwellenpotentiale der Ionen der Lanthanoide in verschiedenen Lösungsmitteln, bezogen auf die gesätt. wäbr. Kalomelelektrode

(Kristallwasserhaltige Perchlorate in Aceton und Acetonitril, wasserfreie Chloride in *DMF* und *DMSO*, wasserfr. Acetate in Äthylendiamin)

Reduktion	Solvens					
	Aceton <sup>13</sup>	Acetonitril <sup>12</sup>	Dimethylformamid	Dimethylsulfoxid	Äthylendiamin <sup>15</sup>	
La(III) → La(0)	—	— 1,5	— 2,26	— 2,07	— 2,47	
Ce(III) → Ce(0)	—	—	— 2,24	— 2,07	—	
Pr(III) → Pr(0)	— 1,47	— 1,5	— 2,20	— 2,07	— 2,47	
Nd(III) → Nd(0)	— 1,49	— 1,5	— 2,20	— 2,07	—	
Sm(III) → Sm(II)	— 1,13	— 1,62	— 2,02	— 1,87	—	
Sm(II) → Sm(0)	— 1,70	—	— 2,12	— 2,04	—	
Eu(III) → Eu(II)	— 0,03	+ 0,15	— 0,81	— 0,70	—	
Eu(II) → Eu(0)	— 1,79	— 1,67	— 2,12	— 2,05	—	
Gd(III) → Gd(0)	— 1,49	— 1,5	— 2,16	— 2,16	—	
Tb(III) → Tb(0)	— 1,38	—	— 2,19	— 2,16	—	
Dy(III) → Dy(0)	— 1,44	—	— 2,08	— 2,18	—	
Ho(III) → Ho(0)	— 1,44	—	— 2,09	— 2,20	—	
Er(III) → Er(0)	— 1,43	—	— 2,09	— 2,21	—	
Tm(III) → Tm(0)	— 1,44	—	—	—	—	
Yb(III) → Yb(II)	— 0,71	— 0,57	— 1,48	— 1,39	— 2,31	
Yb(II) → Yb(0)	— 1,71	— 1,69	— 2,21	— 2,14	— 2,65	
Rb(I) → Rb(0)	— 1,97	— 1,95	— 2,03	— 2,02	—	

seiner Solvatationsenergie vom Solvens<sup>21, 22</sup> innerhalb der Meßgenauigkeit der Halbwellenpotentiale in den untersuchten Systemen liegt und sein Halbwellenpotential auch in denjenigen Lösungsmitteln bekannt ist, in denen Ionen der Lanthanoide schon polarographisch untersucht wurden. Für den Vergleich der Lanthanoide in Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Äthylendiamin kann Komplexbildung mit dem Anion des Leitsalzes vernachlässigt werden, da jeweils Tetraalkylammoniumperchlorat als Leitsalz verwendet wurde. Der Einfluß

<sup>20</sup> W. A. Plesskow, Usp. Chim. **16**, 254 (1947); ref. Chem. Zbl. **1947** (II), 1645.

<sup>21</sup> H. Strehlow, Z. Elektrochem. **56**, 827 (1952).

<sup>22</sup> T. Pavlopoulos und H. Strehlow, Z. Physic. Chem., N. F. **2**, 89 (1954).

von Ionenassoziation oder Aktivitätskoeffizienten ist ebenfalls verhältnismäßig gering<sup>23</sup>.

Für den Vergleich dienten die Halbwellenpotentiale des Rubidiumions als Bezugspunkte. Die Halbwellenpotentiale sind in Aceton und Acetonitril positiver als in den anderen Lösungsmitteln (geringere Solvation). Soweit untersucht, treten bei Ytterbium(III) und Europium(III) immer zwei Wellen auf; ebenso bei Samarium(III), wo die fehlende zweite Welle in Acetonitril einer Überprüfung wert wäre. Die Unterschiede der Halbwellenpotentiale der beiden Wellen von Sm, Eu und Yb nehmen mit zunehmender Solvatationstendenz der Lösungsmittel ab.

Die Halbwellenpotentiale der einstufig reduzierten Ionen sind in Aceton und Acetonitril sehr ähnlich, während in *DMF* eine deutliche Scheidung in zwei Gruppen erfolgt: die „Ceriterden“ (Lanthan bis Europium) werden bei edleren Potentialen reduziert als die „Yttererden“ (Gadolinium bis Ytterbium).

Da die Wellen in *DMF* steil genug ausgebildet sind, können polarographische Trennungen von Elementen dieser beiden Gruppen ausgeführt werden. Abb. 1 zeigt die gleichzeitige Bestimmung von Cer(III)- und Terbium(III)-Ionen in *DMF*. Da Samarium(III)-, Europium(III)- und Ytterbium(III)-Ionen zwei deutlich voneinander abgesetzte Wellen ergeben, ermöglicht die Polarographie der Lanthanoide in *DMF* die gleichzeitige Bestimmung der Ionen von Samarium, Europium, Ytterbium sowie der Summe der „Ceriterden“ und „Yttererden“. Eine Trennung der „Cerit-“ bzw. der „Yttererden“ untereinander war nicht möglich, doch addierten sich bei gleichzeitiger Bestimmung die den Einzelionen entsprechenden Stufenhöhen.

In *DMSO* verhindert der sehr flache Charakter der Wellen trotz der Verschiedenheit der Halbwellenpotentiale eine Auflösung der Wellen verschiedener Ionen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Ionen ist die Wellenhöhe gleich der Summe der den verschiedenen Ionen je nach Konzentration entsprechenden Einzelhöhen.

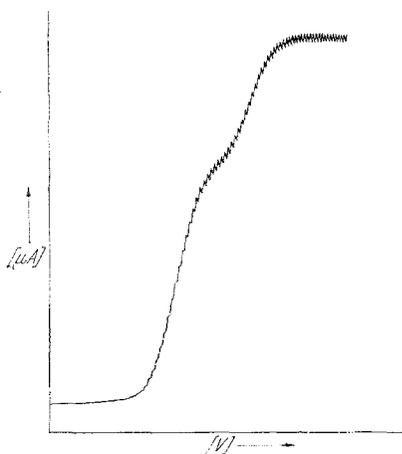


Abb. 1. Simultanbestimmung von Cer(III)- und Terbium(III)-Ionen in Dimethylformamid

<sup>23</sup> J. F. Coetzee, D. K. McGuire und J. L. Hedrick, J. physic. Chem. **67**, 1814 (1963).

Tabelle 6. Differenzen der Halbwellenpotentiale  $Me(III) \rightarrow Me(II)$  und  $Me(II) \rightarrow Me(0)$ 

	Acetonitril	Aceton	Dimethylformamid	Dimethylsulfoxid	Äthylen-diamin
Sm	—	0,57	0,17	0,10	—
Eu	1,82	1,76	1,35	1,31	—
Yb	1,12	1,00	0,75	0,73	0,34

Für die analytische Anwendbarkeit der Reduktionen in *DMF* und *DMSO* ist in allen Fällen die strikte Erfüllung der *Ilković*-Gleichung im Bereich von  $c = 1 \cdot 10^{-4}$  bis  $1 \cdot 10^{-3}$ , das Fehlen von Maxima sowie der nicht störende Einfluß geringer Wassermengen (bis 1%) zu unterstreichen.

Für die Überlassung des Dimethylsulfoxids danken wir der Firma „Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.G.“.