

Polarographie in N,N-Dimethylacetamid, 3. Mitt.*:

Die Ionen der Lanthanoide

Von

V. Gutmann und G. Psychal-Heiling

Aus dem Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Januar 1969)

Das polarographische und oszillopolarographische Verhalten der Ionen der Lanthanoide wird in Lösungen von 0,1M-Tetraäthylammoniumperchlorat in N,N-Dimethylacetamid beschrieben. Die Art der Grenzströme, die Diffusionskoeffizienten, die Diffusionsstromkonstanten, die Halbwellenpotentiale (gemessen gegen die gesätt. wäbr. Kalomelelektrode) und ihre Temperaturabhängigkeit, die Stufenhöhen zwischen 20° und 40°, die Reversibilität bzw. Irreversibilität der elektrochemischen Vorgänge sowie der Wassereinfluß werden angegeben.

Polarography in N,N-Dimethylacetamide III: The Lanthanoide Ions

The polarographic and oscillopolarographic behavior of the lanthanoide ions is described in solutions of 0,1M- Et_4NClO_4 in N,N-dimethylacetamide. The nature of the limiting currents, the diffusion coefficients, the diffusion current constants, the half-wave potentials vs. an aqueous saturated calomel electrode, the temperature dependencies of the half-wave potentials and the wave heights, the reversibility or irreversibility of the electrochemical reactions and the influence of water have been determined.

Einleitung

In wäßriger Lösung ist das polarographische Verhalten der Ionen der Lanthanoide von den Versuchsbedingungen (z. B. pH-Wert) ab-

* 2. Mitt.: J. Electroanal. Chem. 17, 153 (1968).

hängig¹⁻⁶. Einfacher und übersichtlicher sind die Verhältnisse in nicht-wässrigen, aprotischen Lösungsmitteln. In Acetonitril^{7, 8}, Benzonitril⁹, Äthylendiamin¹⁰, Formamid¹¹, Aceton¹², N,N-Dimethylformamid¹³ und Dimethylsulfoxid¹³ konnten für die Ionen von Samarium(III), Europium(III) und Ytterbium(III) zwei Reduktionsstufen, nämlich $Me(III) - Me(II)$ und $Me(II) - Me(0)$, für alle anderen Ionen der Lanthanoide eine einzige, einem Dreielektronenübergang entsprechende Reduktionsstufe festgestellt werden. In N,N-Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid wurden wasserfreie Chloride und in Äthylendiamin wasserfreie Acetate, in allen anderen genannten Lösungsmitteln Perchlorate, die verschiedene Mengen an Kristallwasser enthalten, untersucht. Der Wassergehalt gilt als Ursache für die in Aceton¹² und Acetonitril⁷ auftretenden Unregelmäßigkeiten an den polarographischen Stufen. Die oszillopolarographischen Untersuchungen in N,N-Dimethylformamid¹⁴ und Dimethylsulfoxid¹⁴ ergaben bei Verwendung der strömenden Quecksilberelektrode gut ausgeprägte kathodische und anodische Einschnitte an den $dE/dt - E$ -Kurven. Ein Vergleich der oszillopolarographischen Einschnittpotentiale mit den entsprechenden Halbwellenpotentialen erbrachte in N,N-Dimethylformamid durchwegs übereinstimmende Ergebnisse, während bei Dimethylsulfoxid kleine Abweichungen auftraten. Da sich N,N-Dimethylacetamid (*DMA*) schon für polarographische Studien an den Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle^{15, 16} bewährt hatte, wurden nun auch die Ionen der Lanthanoide in diesem Lösungsmittel untersucht, wobei

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

² A. W. Swenson und G. Glockler, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1641 (1949).

³ Akio Iwase, *Nippon Kagaku Zasshi* **78**, 1656 (1957); ref. Chem. Abstr. **52**, 16 090 d (1958).

⁴ Akio Iwase, *Nippon Kagaku Zasshi* **80**, 1133 (1959); ref. Chem. Abstr. **55**, 6208 c (1961).

⁵ Akio Iwase, *Nippon Kagaku Zasshi* **81**, 1266 (1960); ref. Chem. Abstr. **55**, 21 913 a (1961).

⁶ Akio Iwase, *Nippon Kagaku Zasshi* **81**, 1706 (1960); ref. Chem. Abstr. **56**, 12 661 (1962).

⁷ I. M. Kolthoff und J. F. Coetzee, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 1852 (1957).

⁸ E. J. Cokal und E. N. Wise, *J. Electroanal. Chem.* **11**, 406 (1966).

⁹ J. B. Headridge und D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **15**, 312 (1967).

¹⁰ L. C. Hall und D. A. Flanigan, *Anal. Chem.* **35**, 2108 (1963).

¹¹ J. N. Gaur und K. Zutshi, *J. Electroanal. Chem.* **11**, 390 (1966).

¹² J. F. Coetzee und Wei-San Siao, *Inorg. Chem.* **2**, 14 (1963).

¹³ G. Grützner, V. Gutmann und G. Schöber, *Mh. Chem.* **96**, 1056 (1965).

¹⁴ G. Grützner, V. Gutmann und R. Schmid, *Electrochim. Acta* [London] **13**, 919 (1968).

¹⁵ V. Gutmann, M. Michlmayr und G. Peychal-Heiling, *Anal. Chem.* **40**, 619 (1968).

¹⁶ V. Gutmann, M. Michlmayr und G. Peychal-Heiling, *J. Electroanal. Chem.* **17**, 153 (1968).

besonders die Lage der Halbwellenpotentiale bezüglich der Donorzahl des Lösungsmittels von Interesse war¹⁷.

Experimenteller Teil

Es wurden verwendet: ein Polariter PO 4 b der Fa. Radiometer, Kopenhagen, eine Kapillare der Firma Sargent, Chicago, mit folgender Charakteristik bei einer Tropfhöhe von 72 cm: Ausflußmenge: 0,74 mg Hg/sec und $t = 9$ sec (bei $-0,9$ V), 8 sec (bei $-1,2$ V), 7,3 sec (bei $-1,4$ V), 5 sec (bei $-1,9$ V), 3 sec (bei $-2,4$ V), ein Polarscope P 576 der Fa. Křížik, Prag, eine strömende Quecksilberelektrode nach Woggon und Spranger¹⁸, zur direkten Reversibilitätsüberprüfung ein Umschalter nach Kalousek und Ralek¹⁹, abgeändert auf Grund der Angaben von Konrad²⁰, Elektrolysengefäße nach Gutmann und Schöber²¹, mit einer gesättigten, wäßrigen Kalomelektrode als Bezugslektrode. Der Widerstand der Elektrolysenanordnung wurde mit einem Philips-Gerät PR 9501 ermittelt und berücksichtigt. Zur Bestimmung der Anzahl der an den elektrochemischen Vorgängen beteiligten Elektronen wurde eine microcoulometrische Methode²² herangezogen. Weitere Angaben siehe¹⁵. Als Eichsubstanzen für die Festlegung des oscillographischen Meßbereiches wurden RbClO_4 ($E_{1/2} = -2,04$ V) und Bisdiphenylchrom(I)-jodid ($E_{1/2} = -0,68$ V) verwendet (Abb. 6b). Alle Meßergebnisse beziehen sich auf $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$.

Die Reinigung des Lösungsmittels sowie die Herstellung der Grundlösung (0,1M- Et_4NClO_4) erfolgte wie schon beschrieben^{15, 16}. Bisdiphenylchrom(I)-jodid wurde nach einer privaten Mitteilung von H. P. Schroer folgendermaßen hergestellt: In einem Dreihalskolben mit Rührer, Dimrothkühler und N_2 -Einleitrohr wurden 10 g CrCl_3 , 30 g AlCl_3 , 4 g Al-Pulver, 30 g Diphenyl und zuletzt 30 ml Chlorbenzol in vorgetrocknetem Zustand gegeben, und der Kolben mit N_2 gefüllt. Dann wurde erwärmt und die Temp. 45 Min. auf 150° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde von nicht umgesetzten Bestandteilen abfiltriert und das Reaktionsgemisch mit etwa 200 ml Äther versetzt. Das ausgefallene Bisdiphenylchrom(I)tetrachloroaluminat wurde abfiltriert, sodann mit etwa 75 ml Methanol solvolysiert und aus der klaren gelben Lösung mit 20 g KJ (in 500 ml H_2O gelöst) Bisdiphenylchrom(I)jodid gefällt. Der feinkristalline Niederschlag wurde abgesaugt, aus absol. Alkohol umkristallisiert und im Vak. getrocknet.

Zur Herstellung wasserfreier Perchlorate wurden die kristallwasserhaltigen Verbindungen mit 2,2-Dimethoxypropan²³ und mit DMA versetzt, eingedampft, dieser Vorgang mehrfach wiederholt und schließlich mit DMA aufgefüllt. Diese Perchlorat-Stammlösungen wurden durch komplexe-

¹⁷ V. Gutmann, G. Psychal-Heiling und M. Michlmayr, Inorg. Nucl. Chem. Letters **3**, 501 (1967).

¹⁸ H. Woggon und J. Spranger, Chem. Zvesti **16**, 250 (1962); ref. Chem. Abstr. **61**, 12 642 (1964).

¹⁹ M. Kalousek und M. Ralek, Coll. Czech. Chem. Comm. **19**, 1099 (1954).

²⁰ D. Konrad, Heyrovsky-Inst. Prag, private Mitteilung 1966.

²¹ V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).

²² G. A. Gilbert und E. K. Rideal, Trans. Farad. Soc. **47**, 369 (1951).

²³ K. Starke, Inorg. Nucl. Chem. **11**, 77 (1959).

Tabelle 1. Meßergebnisse in N,N-Dimethylacetamid

	Gleichspannungspolarographie				Oszillographie		
	$E_{1/2}$ gegen GKE (V)	Temperaturabhängigkeit von $E_{1/2}$ (mV/°C)	log. Analyse $\lg \alpha$ (V)	I_D	$D \cdot 10^6$ (cm ² /sec)	Temperaturabhängigkeit von $\frac{\delta D}{D}$ (%/°C)	Einschnittpotential <i>a</i> ... anodisch <i>k</i> ... kathodisch (V)
La(III)→La(0)	— 2,11	4,3	keine	2,85	2,5	1,2	— 2,10 <i>ak</i>
Ce(III)→Ce(0)	— 2,10	3,2	Gerade	3,12	2,96	0,8	— 2,12 <i>ak</i>
Pr(III)→Pr(0)	— 2,06	3,8	keine	2,83	2,44	1,3	— 2,10 <i>ak</i>
Nd(III)→Nd(0)	— 2,07	3,8	Gerade	2,7	2,21	0,9	— 2,13 <i>ak</i>
Sm(III)→Sm(II)	— 1,71	2,5	0,060	0,99	2,7	1,0	— 1,71 <i>ak</i>
Sm(II)→Sm(0)	— 2,08	1,9	0,050	kinetische Welle		5,0	— 1,97 schwache <i>a</i> Einbuchtung
Eu(III)→Eu(II)	— 0,60	2,6	0,060	1,03	2,9	1,2	— 0,61 <i>ak</i>
Eu(II)→Eu(0)	bei höheren Konzentrationen		kinetische Welle			2,10 V	— 2,12 schwache <i>ak</i> Einbuchtungen
Gd(III)→Gd(0)	— 2,18	3,3	keine	2,89	2,53	1,3	— 2,20 <i>ak</i>
Tb(III)→Tb(0)	— 2,20	3,1	Gerade	2,86	2,49	1,3	— 2,21 <i>ak</i>
Dy(III)→Dy(0)	— 2,24	3,6	keine	2,64	2,13	1,0	— 2,23 <i>ak</i>
Ho(III)→Ho(0)	— 2,25	3,1	Gerade	2,55	1,97	0,8	— 2,25 <i>ak</i>
Er(III)→Er(0)	— 2,27	3,1		2,75	2,3	0,6	— 2,26 <i>ak</i>
Yb(III)→Yb(II)	— 1,27	2,6	0,059	0,98	2,64	0,7	— 1,26 <i>ak</i>
Yb(II)→Yb(0)	bei höheren Konzentrationen		kinetische Welle			2,53 V	keine Einschnitte

trische Titration analysiert²⁴. Die kristallwasserhaltigen Perchlorate wurden aus den Oxiden und Perchlorsäure erhalten, nur $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurde aus wasserfr. CeCl_3 ²⁵ und AgClO_4 gewonnen.

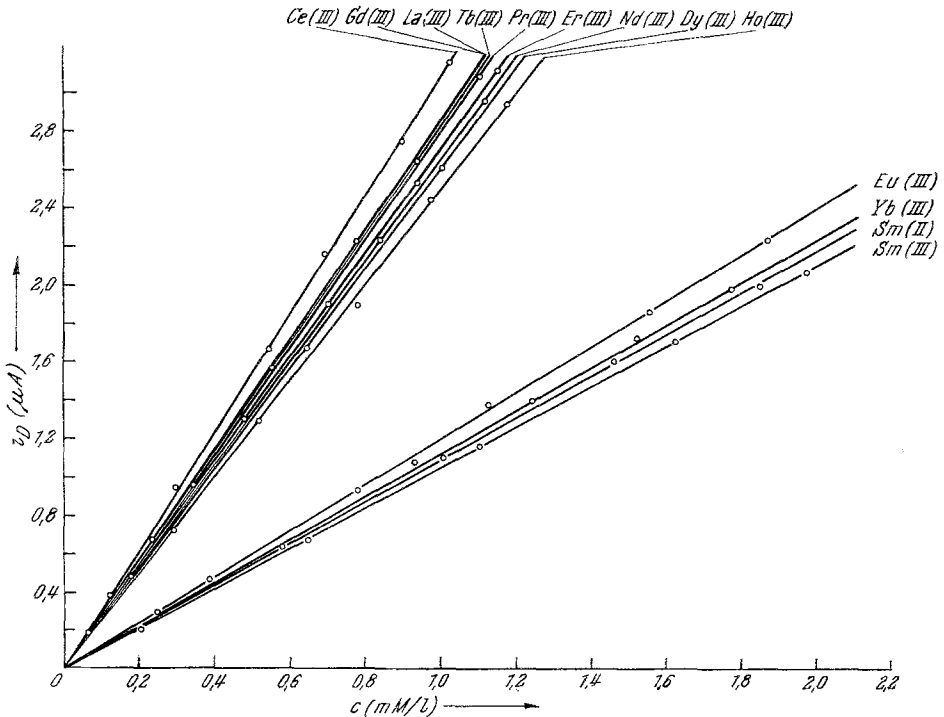


Abb. 1. Abhängigkeit der Stufenhöhen der Ionen der Lanthanoide in DMA von der Konzentration

Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in Tab. 1, Abb. 1 und Abb. 2 dargestellt. Mit Ausnahme von Samarium(III), Europium(III) und Ytterbium(III) verlaufen die Reduktionen einstufig. Auf Grund von Dauerelektrolysen und Stufenhöhenvergleichen wurden Dreielektronenübergänge festgestellt. Bei Samarium(III), Europium(III) und Ytterbium(III) treten als Zwischenprodukte die entsprechenden zweiwertigen Ionen auf.

Für alle untersuchten Ionen konnten an der hängenden Quecksilbertropfelektrode („anodic stripping“) keine anodischen Strom—Spannungskurven (Stromspitzen) erhalten werden.

²⁴ „Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex“, herausgegeben von E. Merck A. G., Darmstadt.

²⁵ F. Bourion, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **145**, 62 (1907).

Bei La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho und Er ist die einzige gut ausgeprägte polarographische Welle im oberen Teil leicht verzerrt, was sich auch in der logarithmischen Analyse äußert. Die Abhängigkeit

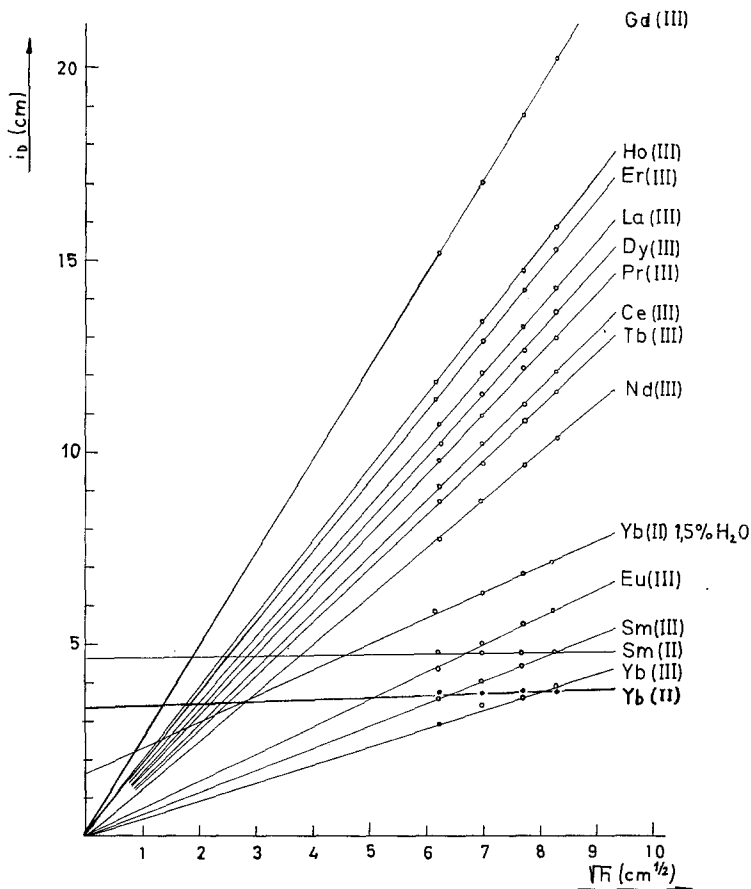


Abb. 2. Abhängigkeit der Stufenhöhen der Ionen der Lanthanoide in DMA von der Wurzel aus der Quecksilberhöhe

$E/\log \frac{i}{i_D - i}$ ist nicht linear. Die sich daraus ergebende Irreversibilität wird ferner durch die Temperaturabhängigkeit von $E_{1/2}$ bestätigt; die Werte dafür liegen über $3 \text{ mV}/^\circ\text{C}$.

Die Grenzströme sind im Bereich von $1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$ bis $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ für La, Ce, Nd, Gd, Tb, Ho, Er und im Bereich von $1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$ bis $2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$ für Pr und Dy der Konzentration linear proportional (Abb. 1). Zusammen mit den $i-\sqrt{h}$ -Abhängigkeiten (Abb. 2) ergibt sich

daraus der diffusionsbedingte Charakter aller dieser Grenzströme. Die Diffusionskoeffizienten und die Diffusionsstromkonstanten sind sehr ähnlich. Geringe Wasserzusätze sind ohne Einfluß, ein Wassergehalt von 1% hebt die schwachen Verzerrungen in negativen Kurventeilen auf, die Stufenhöhen werden etwas größer (Abb. 3 und 4). Ab 3% H₂O werden

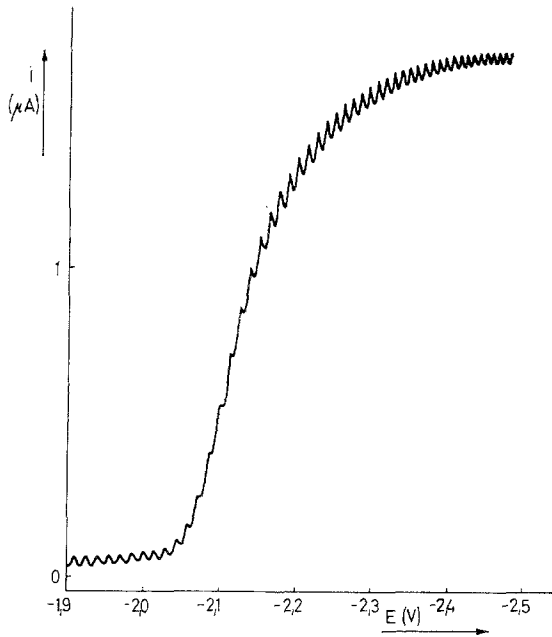


Abb. 3. Polarogramm von $8,7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3$ in DMA-Grundlösung

die Stufenhöhen kleiner und ab 5% H₂O verschieben sich die Halbwellenpotentiale gegen positivere Werte.

Die bei den oszillographischen Untersuchungen erhaltenen dE/dt — E -Kurven zeigen gut ausgeprägte, reversible anodische und kathodische Einschnitte.

Das Stufenhöhenverhältnis der beiden Stufen bei Sm(III) beträgt 1 : 1. Die erste Stufe entspricht einem reversiblen Einelektronenübergang, wie aus dem Wert für die logarithmische Analyse ersichtlich ist (60 mV): Vorgang Sm(III)—Sm(II). Für diese Welle ist der Grenzstrom diffusionsbedingt. Der Grenzstrom der zweiten (negativeren) Welle ist fast unabhängig von der Wurzel aus der Quecksilberhöhe (Abb. 2). Der Temperaturkoeffizient ist sehr groß (5%/°C). Daraus geht der kinetische Charakter dieser Welle hervor. Mit zunehmendem Wassergehalt wird die Stufenhöhe der zweiten Welle größer, und bei 1% H₂O ist das Stufen-

höhenverhältnis 1 : 2, wobei die Halbwellenpotentiale etwas zusammengerückt sind. Wasserzusatz bis 3% verkleinert die Höhe der ersten und vergrößert die Höhe der zweiten Stufe. Bei höherem Wassergehalt werden beide Grenzströme kleiner und die Lagen beider Wellen verschieben sich gegeneinander.

Eu(III) zeigt ab $c > 1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l eine zweite Welle, die bis zu einem Stufenhöhenverhältnis von 1 : 1 anwächst. Die zweite Welle ist, wie bei Sm, kinetisch bedingt.

Für den Vorgang Yb(III)—Yb(II) wurde eine reversible polarographische Stufe erhalten. Bei $c \sim 1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l tritt bei $-2,53$ V eine im Anstieg verzerrte zweite Welle auf. Das Stufenhöhenverhältnis beträgt ca. 1 : 1. Die für einen diffusionsbedingten Grenzstrom gültige lineare Beziehung zwischen Grenzstrom und Wurzel aus der Quecksilberhöhe wird nur von der positiveren Welle erfüllt. Die negativere Welle hat einen stark kinetischen Anteil. Wasserzusatz (Abb. 5) verändert das Polarogramm in der bei Samarium beschriebenen Weise. Bei 1,5% H₂O beträgt das Stufenhöhenverhältnis 1 : 1,8. Die $i-\sqrt{h}$ -Beziehung zeigt, daß sich der kinetische Anteil der negativere Welle durch den Wasserzusatz verringert hat (Abb. 2).

Die oszillopolarographisch erhaltenen $dE/dt-E$ -Kurven zeigen sehr gut ausgeprägte reversible Einschnitte, die den Vorgängen $Me(III)-Me(II)$ entsprechen (Abb. 6c). Für den Vorgang $Me(II)-Me(0)$ konnten bei Ytterbium keinerlei Einschnitte beobachtet werden, bei Samarium und Europium waren nur sehr schwache Einbuchtungen festzustellen (Abb. 6c).

Diskussion

Wie in den bisher untersuchten Lösungsmitteln, so können auch in DMA nach den Reduktionsmechanismen zwei verschiedene Gruppen unterschieden werden: die dreiwertigen Ionen von Samarium, Europium

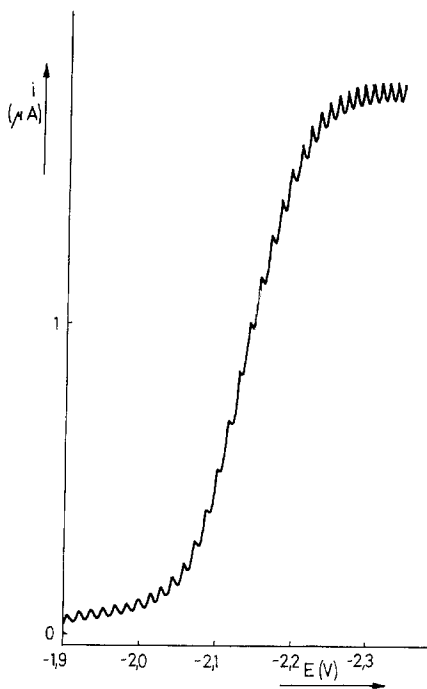


Abb. 4. Polarogramm von $8,7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l $Pr(ClO_4)_3$ mit 1% Wasser in der DMA-Lösung

und Ytterbium, welche zuerst zur zweiwertigen Form reduziert werden, und alle übrigen untersuchten Ionen der Lanthanoide, welche in einer einzigen Stufe $Me(III) \rightarrow Me(0)$ reduziert werden. Die positiver liegenden Wellen von Samarium(III), Europium(III) und Ytterbium(III) ent-

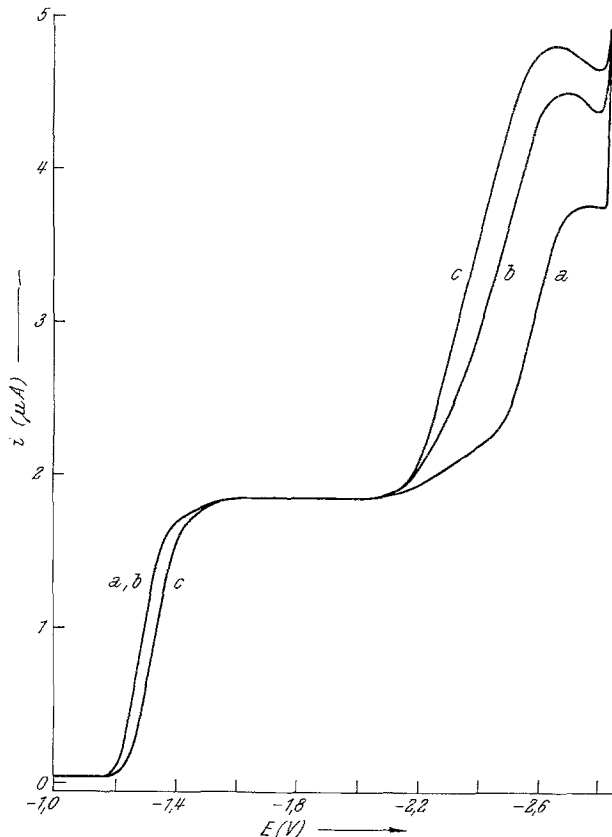


Abb. 5. Wassereinfluß auf die Ytterbiumwellen: $1,6 \cdot 10^{-3}$ Mol/l $Yb(ClO_4)_3$
(a) wasserfrei, (b) 0,5% Wasser, (c) 1,5% Wasser

sprechen reversiblen Einelektronenübergängen. Bei den negativeren Stufen handelt es sich um Wellen, deren Ströme kinetisch bedingt sind. Bei Wasserezusatz ändert sich das Stufenhöhenverhältnis von 1:1 auf etwa 1:2 [letzteres entspricht dem Vorgang $Me(II) \rightarrow Me(0)$ für die negativere Welle]. Hand in Hand damit geht eine sukzessive Verschiebung des Halbwellenpotentials gegen positivere Werte. Es handelt sich dabei um die gleiche Erscheinung, wie sie bei den Untersuchungen an den Erdalkalimetallionen in *DMA* beobachtet wurde¹⁶. *DMA* dürfte mit zweiwertigen Ionen sehr stabile, symmetrisch aufgebaute Solvatkomplexe

bilden. Um ein Ion aus einem solchen Komplex zur nullwertigen Form reduzieren zu können, muß vorerst in einem kinetischen Schritt der eigentliche Depolarisator gebildet werden. Die Ergebnisse an Ytterbium zeigen, daß bei Wasserzusatz der kinetische Anteil der Welle kleiner wird, d. h., daß das Wasser den Solvatkomplex ändert, wahrscheinlich seinen symmetrischen Aufbau stört. Es ist bekannt, daß hochsymmetrisch

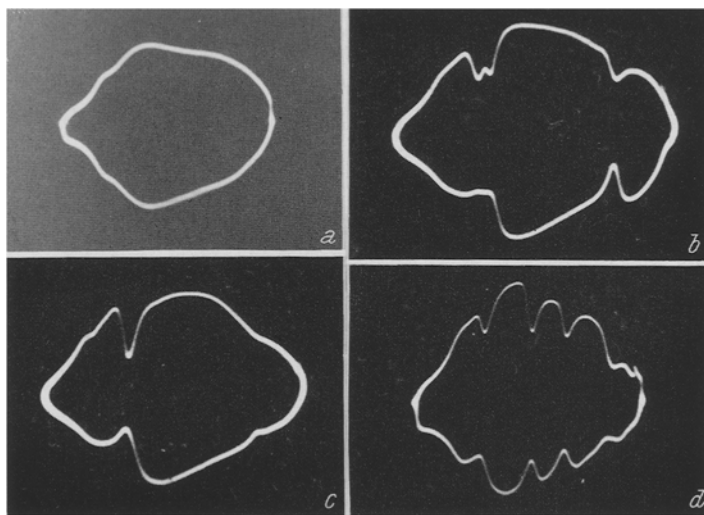


Abb. 6. Oscillopolarographische dE/dt — E -Kurven; (a) reine Grundlösung, (b) $5,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l ($Ph-Ph$)₂Cr(I)J, $5,2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l RbClO₄, (c) $6,3 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Eu(ClO₄)₃, (d) $4,0 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Eu(ClO₄)₃, $4,2 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Sm(ClO₄)₃, $3,9 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Yb(ClO₄)₃, $3,4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Pr(ClO₄)₃, $4,1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Er(ClO₄)₃

aufgebaute Komplexe eine hohe polarographische Überspannung besitzen, was einer großen Irreversibilität entspricht. Durch Wasserzusatz wird die symmetrische Struktur gestört, die Überspannung herabgesetzt und damit das Halbwellenpotential gegen positivere Werte verschoben.

Unter den Bedingungen der Oszillopolarographie werden ohne Wasserzusatz keine deutlichen Einschnitte an den dE/dt — E -Kurven entsprechend der Reduktion $Me(II)$ — $Me(0)$ erhalten. Der Redoxvorgang verläuft so langsam, daß er oszillopolarographisch nicht erfaßt werden kann.

Die Ionen, die in der Gleichspannungspolarographie in einem irreversiblen Dreielektronenübergang reduziert werden, sind oszillopolarographisch reversibel. Der Grund dafür dürfte eine der Reduktion nachfolgende zeitbedingte entsprechend langsame Inaktivierungsreaktion

Tabelle 2. Halbwellenpotentiale der Lanthanoide in verschiedenen Lösungsmitteln (bezogen auf die gesätt. wäbr. Kalomelelektrode)

Benzo- nitril ⁹	Acetonitril ^{7,8}	Aceton ¹²	Wasser	Dimethyl- formamid ¹³	Dimethyl- acetamid	Dimethyl- sulfoxid ¹³
La(III)—La(0)	— 1,5		— 1,86 ²⁵	— 2,07	— 2,11	— 2,26
Ce(III)—Ce(0)			— 1,8 ²⁶	— 2,07	— 2,10	— 2,24
Pr(III)—Pr(0)	— 1,5	— 1,47	— 1,84 ⁴	— 2,07	— 2,06	— 2,20
Nd(III)—Nd(0)	— 1,5	— 1,45	— 1,84 ⁴	— 2,07	— 2,07	— 2,20
Sm(III)—Sm(II)	— 1,00	— 1,04	— 1,80 ²⁸	— 1,87	— 1,71	— 2,02
Sm(II)—Sm(0)	— 1,58	— 1,55	— 1,96 ²⁸	— 2,04	— 2,08	— 2,12
	Welle erh.					
Eu(III)—Eu(II)	+ 0,18	+ 0,10	— 0,77 ²⁹	— 0,70	— 0,60	— 0,81
Eu(II)—Eu(0)	— 1,68	— 1,62	— 1,97 ²⁹	— 2,05	— 2,10	— 2,12
Gd(III)—Gd(0)		— 1,49	— 1,8 ⁵	— 2,16	— 2,18	— 2,16
Tb(III)—Tb(0)	— 1,5	— 1,38		— 2,16	— 2,20	— 2,19
Dy(III)—Dy(0)		— 1,44	— 1,8 ⁵	— 2,18	— 2,24	— 2,08
Ho(III)—Ho(0)		— 1,44	— 1,8 ⁵	— 2,20	— 2,25	— 2,09
Er(III)—Er(0)		— 1,43	— 1,8 ⁵	— 2,21	— 2,27	— 2,09
Yb(III)—Yb(II)	— 0,63	— 0,60	— 1,45 ³⁰	— 1,39	— 1,27	— 1,48
Yb(II)—Yb(0)	— 1,64	— 1,58	— 2,03 ³⁰	— 2,14	— 2,23*	— 2,21
Rb(I)—Rb(0)	— 1,88 ³²	— 1,98 ³²	— 2,12 ³¹	— 2,03	— 2,04	— 2,02

* Lösung enthält 1,5% H₂O

²⁶ Hiroshi Hamaguchi, Jinzo Hashimoto, Kyoichi Hosohara und Josio Narusawa, Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 562 (1960); ref. Chem. Abstr. **54**, 18 186 c (1960).

²⁷ Akio Iwase, Nippon Kagaku Zasshi **81**, 1706 (1960); ref. Chem. Abstr. **56**, 12 661 i (1962).

²⁸ A. Timmick und G. Glockler, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1347 (1948).

²⁹ Seizo Masumi und Yasushi Ide, Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 1159 (1959); ref. Chem. Abstr. **54**, 16 230 i (1960).

³⁰ Akio Iwase, Nippon Kagaku Zasshi **81**, 95 (1960); ref. Chem. Abstr. **54**, 13 983 g (1960).

³¹ A. A. Vlček, Coll. Czech. Chem. Comm. **20**, 413 (1955).

³² J. F. Coetzee, D. K. McGuire und J. L. Hedrick, J. Physic. Chem. **67**, 1814 (1963).

sein, so daß sie nur in der Gleichspannungspolarographie zur Wirkung kommt. In der Oszillographie, wo mit einer Frequenz von 50 Hz gearbeitet wird, hat das reduzierte Primärprodukt keine Zeit zur Inakti-

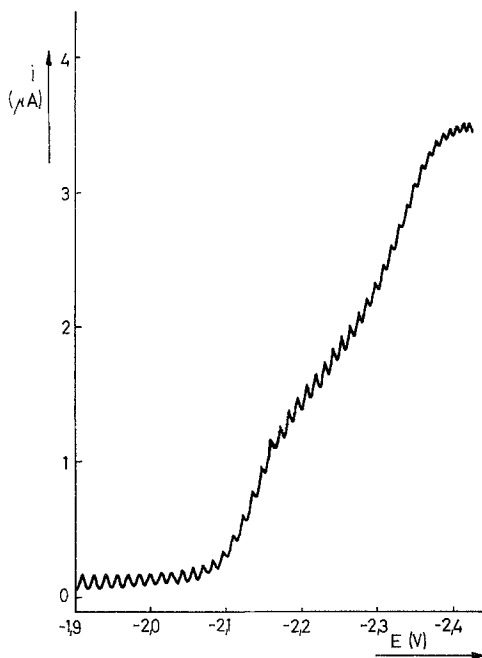


Abb. 7. Polarogramm
von $1,6 \cdot 10^{-3}$ Mol/l $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ und
 $8,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3$ in
DMA-Grundlösung

die Einschnitte entsprechen den Reduktionen von Eu, Sm, Yb und Er + Pr.

Tab. 2 bringt eine Übersicht der Halbwellenpotentiale der Lanthanoide in den bisher untersuchten Lösungsmitteln einschließlich *DMA*. Für einen Vergleich können die ebenfalls angegebenen Halbwellenpotentiale des Rubidiumions als Bezugspunkt herangezogen werden. Wie bei den Alkalimetall- und Erdalkalimetallionen¹⁷ verschiebt sich auch bei den Ionen der Lanthanoide das Halbwellenpotential mit steigender Donorzahl des Lösungsmittels gegen negativere Werte.

Für die Überlassung der Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Bis-diphenylehrom(I)jodid danken wir Herrn Dr. H. P. Schroer, Deutsche Akademie der Wissenschaften, Jena.

vierung; es wird daher beim gleichen Potential oxydiert und man beobachtet reversible Einschnitte.

Simultanbestimmungen der Ionen der Lanthanoide in *DMA* können leicht an Hand der entsprechenden Halbwellenpotentiale festgestellt werden. Wie Abb. 7 zeigt, ist es z. B. möglich, Erbium (III) und Praseodym(III) nebeneinander zu bestimmen. In *DMA* können die „Ceriterden“ von den „Yttererden“, wenn auch nicht besonders gut, getrennt werden. Eine Trennung der Ionen innerhalb der beiden Gruppen ist nicht möglich. Andererseits ist die polarographische Trennung von Samarium, Europium und Ytterbium möglich.

Oszillographisch können die „Ceriterden“ nicht von den „Yttererden“ getrennt werden. Abb. 6d zeigt eine oszillographische Simultanbestimmung: