

- [11] K. R. RYAN, B. T. KILBOURN & J. D. DUNITZ, Chem. Commun. 1966, 910; M. F. BAILEY & I. E. MAXWELL, *ibid.* 1966, 908.
- [12] P. RAY, Chem. Reviews 61, 313 (1961).
- [13] H. C. BROWN & P. D. SCHUMAN, J. org. Chemistry 28, 1122 (1963).
- [14] H. TSCHUDIN, Diss. Nr. 3920, ETH Zürich 1966.
- [15] [Pt(NH₃)₄]: M. ATOJI, J. W. RICHARDSON & R. E. RUNDLE, J. Amer. chem. Soc. 79, 3017 (1957); Cu(NH₃)₄SO₄·H₂O: F. MAZZI, Acta crystallogr. 8, 137 (1955); Pt(en)₂Cl₂: J. R. WIESMER & E. C. LINGAFELTER, Inorg. Chemistry 5, 1770 (1966); Cu(en)₂(NO₃)₂: Y. KOMIYAMA & E. C. LINGAFELTER, Acta crystallogr. 17, 1145 (1964); Ni(hmcyclam)Cl₂: B. BOSNICH, R. MASON, P. J. PAULING, G. B. ROBERTSON & M. L. TOBE, Chem. Commun. 1965, 97; Ni(hmcyclam)(ClO₄)₂: siehe [11].
- [16] H. H. GÜNTARD, Cronache di Chimica, 11, 3 (1966); G. RIST, Diss. Nr. 3848, ETH Zürich 1968.
- [17] J. AMMETER, Chimia 22, 471 (1968); *idem*, Diss. Nr. 4338, ETH Zürich 1969.
- [18] D. FORSTER & V. W. WEISS, J. physic. Chemistry 72, 2668 (1968).
- [19] M. ABKOWITZ, I. CHEN & J. H. SHARP, J. chem. Physics 48, 4561 (1968); S. E. HARRISON & J. M. ASSOUR, *ibid.* 40, 365 (1964).
- [20] E. H. ROBERTS & W. S. KOSKI, J. Amer. chem. Soc. 82, 3006 (1960).
- [21] A. ABRAGAM & M. H. L. PRICE, Proc. Roy. Soc. A 205, 135 (1951), benützt für in [2] [3] [4] tabellierte Werte; neuere Abschätzungen siehe B. M. MCGARVEY, J. physic. Chemistry 71, 52 (1967).
- [22] A. CHAKRAVORKY & S. BASU, J. inorg. nucl. Chemistry 17, 55 (1961).
- [23] Diplomarbeiten U. PFENNINGER & K. KLAENTSCHI, ETH Zürich 1966.
- [24] C. K. JØRGENSEN, Helv., Fasc. extraord. ALFRED WERNER 1967 a, 131.
- [25] J. S. GRIFFITH, «The Theory of Transition Metal Ions», Appendix 6, Cambridge 1964.
- [26] A. N. HOLDEN, C. KITTEL, F. R. MERVITT & W. A. YAGER, Physic. Rev. 77, 147 (1950).
- [27] J. BERMET, J. F. GIBSON & D. J. E. INGRAM, Proc. Roy. Soc. A 240, 67 (1957).
- [28] J. VAN ALPHEN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 55, 835 (1936).

198. Koordinationszahl und nephelauxetischer Effekt von Komplexen der Lanthaniden

von G. Geier, U. Karlen und A. v. Zelewsky¹⁾

Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum 70. Geburtstag gewidmet

(28. VIII. 69)

Summary. The Eu^{III}EDTA complex exhibits a strong temperature dependence of its absorption band at 395 nm in dilute aqueous solution. Similar but much weaker effects can be observed in solutions of SmEDTA and GdEDTA, whereas EDTA complexes of the other lanthanide ions as well as the aquo ions of the whole series show no significant change of their absorption spectra in the temperature range from 25° to 80°C. This observation is interpreted as a change of the coordination number along the series of the lanthanide EDTA complexes that takes place from Sm to Tb at room temperature. It can be concluded from the nephelauxetic effect that the coordination number decreases with increasing atomic number. The coordination numbers of the aquo ions are the same for all trivalent lanthanide ions in dilute solutions.

Die Bestimmung der Koordinationszahl (KZ) bei den Ionen der Seltenen Erden ist wesentlich schwieriger als bei denen der 3*d*-, 4*d*- und 5*d*-Übergangsreihe. Weder magnetische noch spektroskopische Untersuchungen liefern bei den 4*f*-Ionen unmit-

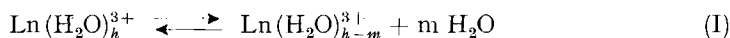
¹⁾ Gegenwärtige Adresse: Institut für anorganische Chemie der Universität, 1700 Fribourg.

telbare Auskunft über die Struktur der Koordinationssphäre. Die derzeit bekannten Strukturen kristallisierter Komplexe zeigen, dass die Ionen der Seltenen Erden meistens eine $KZ > 6$ betätigen. Es scheint weder eine einzelne Koordinationsgeometrie noch eine bestimmte KZ bevorzugt zu sein, da die energetischen Unterschiede zwischen verschiedenen möglichen Ligandanordnungen oft nur geringfügig sind. Noch schwieriger ist die Aufklärung der Koordinationsverhältnisse der Ionen der Seltenen Erden in Lösung. Es wurde z.B. immer wieder versucht, mit Hilfe verschiedener physikalisch-chemischer Methoden die KZ der Aquoionen der Seltenen Erden, insbesondere der Lanthaniden (Ln^{III}), zu ermitteln. Es ist aber noch keine direkte Methode bekannt, die es erlaubt, eine solche Bestimmung mit einiger Sicherheit vorzunehmen.

Die Existenz von Enneahydraten der Bromate [1] und Äthylsulfate [2] der Lanthaniden lässt vermuten, dass in verdünnten wässrigen Lösungen Ln^{III} -Aquoionen mit der $KZ = 9$ vorliegen. Ausserdem lässt die Ähnlichkeit der Lichtabsorptionsspektren des kristallinen $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{BrO}_3)_3$ und wässriger Lösungen von Nd^{3+} den Gedanken aufkommen, dass in beiden Fällen eine weitgehend ähnliche Struktur der inneren Koordinationssphäre des Aquoions vorhanden ist [3], die von HELMHOLZ [4] röntgenographisch aufgeklärt wurde. Allerdings ist ein solcher Vergleich für die Beurteilung der Koordinationsverhältnisse nicht unbedingt relevant.

In zahlreichen Veröffentlichungen wurde die Auffassung vertreten, dass die KZ der Ln^{III} -Aquoionen «irgendwo in der Mitte» der Lanthanidenreihe wechselt. Als Grundlage solcher Folgerungen diene meistens der unstetige Verlauf einer Messgrösse in Funktion der Ordnungszahl, z.B. Äquivalentleitfähigkeit [5], Partialvolumen [6], Viskosität [7], spezifische Wärme [8], Enthalpie und Entropie von Komplexbildungsreaktionen [9]. Darnach sollte sich die KZ entsprechend der Lanthanidenkontraktion verringern. Kinetische [10] und thermodynamische Untersuchungen [11] über die Komplexbildung der Ln^{III} -Ionen gaben uns aber keinen stichhaltigen Grund zur Vermutung eines KZ -Wechsels der Aquoionen, $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_h^{3+}$, innerhalb der Lanthanidenreihe. Hingegen tritt nach unseren Befunden in vielen Fällen bei $\text{Ln L}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexen im mittleren Bereich der Serie ein KZ -Wechsel ein (L : mono- oder polydentater Ligand).

Sofern der nichtmonotone Verlauf eines bestimmten Parameters im Bereich der mittleren Ln^{III} -Ionen die Folge eines KZ -Wechsels der Aquoionen wäre, so müsste ein solcher Wechsel graduell erfolgen, da die physikalisch-chemischen Parameter sich nicht abrupt ändern. Am Anfang der Ln -Serie würden die Aquoionen ausschliesslich als $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_h^{3+}$ vorliegen. Im mittleren Bereich sollte ein Gleichgewicht (I) auftreten, entsprechend der Koexistenz zweier Aquoionen mit KZ h , bzw. $h - m$. Mit anstei-



gender Ordnungszahl würde dann dieses Gleichgewicht immer mehr nach rechts verschoben, und gegen Ende der Serie würde wiederum nur eine einzige Sorte Aquoionen ($\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{h-m}^{3+}$) vorliegen. In verdünnten wässrigen Lösungen ist die Gleichgewichtskonstante von (I) gegeben durch

$$K_1 = [\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{h-m}^{3+}] / [\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_h^{3+}].$$

Es ist zu erwarten, dass Reaktion (I) mit einer relativ grossen Enthalpieänderung verbunden ist, und dementsprechend die Gleichgewichtskonstante K_1 temperatur-

abhängig ist. Die Konzentrationsänderungen der beiden Komplexe als Funktion der Temperatur sollten spektralphotometrisch beobachtet werden können. Die Empfindlichkeit der Absorptionsspektren der Ln^{III} -Ionen auf Veränderungen in der Ligandenhülle ist zwar äusserst gering, die Bandenbreite der schwachen $f-f$ -Übergänge aber derart klein, dass in vielen Fällen eine Auflösung der superponierten Spektren zweier Komplexe mit verschiedener KZ zu erwarten ist [12].

In dieser Arbeit berichten wir über die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorptionsspektren der Aquoionen und EDTA-Komplexe der Lanthaniden (EDTA = Äthylendiamintetraacetat).

Experimentelles. – Die Aquoionen wurden in Lösungen der Perchlorate untersucht, die durch Lösen der Oxide (FLUKA) mittels konzentrierter Perchlorsäure erhalten wurden. Die Anwesenheit überschüssiger Säure (pH ca. 2) schloss jede Störung durch eventuelle Hydrolyse aus. Die Ln^{III} -Konzentrationen variierten innerhalb $1,0 \cdot 10^{-2}$ und $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Im Falle des Cers wurde eine $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Lösung eingesetzt. Die Lösungen der EDTA-Komplexe enthielten Ln^{III} -perchlorat und EDTA exakt im Verhältnis 1:1. Damit weder Hydrogen- noch Hydroxo-Komplexe auftreten konnten, wurden diese Lösungen mittels verdünnter KOH auf pH-Werte innerhalb 5,5 und 8,3 eingestellt. Teilweise wurde eine allfällige pH-Abhängigkeit geprüft, wobei Triäthanolamin-Puffer verwendet wurden. Die Konzentration der EDTA-Komplexe betrug $1,0 \cdot 10^{-2}$ bis $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Die Lösung des $\text{Eu} \cdot \text{EDTA} \cdot \text{IDA}$ -Mischkomplexes (IDA = Iminodiacetat) enthielt einen leichten Überschuss an IDA, damit sichergestellt war, dass im untersuchten Temperaturbereiche (25–75°C) stets mindestens 99% des Eu als Mischkomplex vorlag [11]. Konzentrationen: $[\text{Eu}]_t = [\text{EDTA}]_t = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{IDA}]_t = 5,28 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Der pH-Wert wurde auf ca. 8,3 eingestellt.

Sämtliche Messungen wurden mit einem CARY-14-Spektrographen durchgeführt. Der Wellenlängenvorschub betrug 3 nm/min. Die Temperatur in den verwendeten 5- oder 10-cm-Quarzzellen wurde mittels Thermostat respektive Kryomat konstant gehalten (2–81°C).

Resultate. – a) *Aquoionen.* Alle Spektren der Ln^{3+} -Aquoionen zeigen im untersuchten Temperaturbereich von 25–81°C eine gewisse Temperaturabhängigkeit. Die Veränderung der Spektren beschränkt sich im allgemeinen auf eine schwache Verbreiterung der Banden mit entsprechender Verminderung der Absorptionsmaxima mit

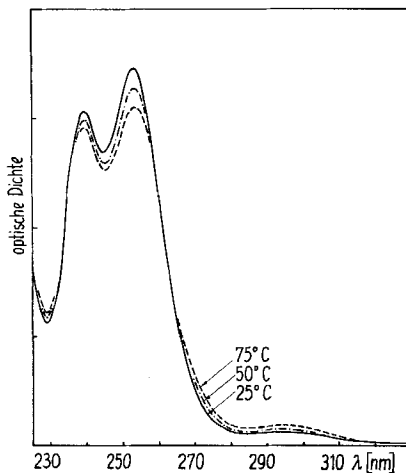


Fig. 1. Absorptionsspektren wässriger Lösungen von Ce^{III} -perchlorat bei verschiedenen Temperaturen. $[\text{Ce}]_t = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, pH ca. 2

steigender Temperatur. In keinem Fall konnte jedoch das Auftreten neuer Banden oder eine Veränderung relativer Intensitäten beobachtet werden. Auf die Wiedergabe der Spektren sei deshalb verzichtet. Nur auf den Fall des Ce^{3+} -Ions muss hier etwas näher eingegangen werden. JØRGENSEN [13] berichtet von einer stark temperaturabhängigen Absorptionsbande bei 296 nm und schliesst aus dieser Beobachtung, dass in Lösungen von Ce^{3+} vermutlich zwei verschiedene Aquoionen vorliegen. Die Temperaturabhängigkeit dieser Bande ist in Fig. 1 dargestellt. Unseres Erachtens wird das Ansteigen des Absorptionsmaximums dieser Bande jedoch nicht durch das Erscheinen einer zusätzlichen Spezies verursacht, sondern ist ausschliesslich durch die Verbreiterung der angrenzenden intensiven $4f \rightarrow 5d$ -Bande bedingt. Wenn man die Verschiebung der Basislinie durch die Verbreiterung der intensiven kurzwelligen Bande bei 255 nm berücksichtigt, so tritt keinerlei ungewöhnliche Intensitätsveränderung der schwachen Bande bei 296 nm auf.

b) *EDTA-Komplexe*. Aus thermodynamischen Messungen [14] ist bekannt, dass das Gleichgewicht (II) im untersuchten Temperaturintervall (2–81°) und Konzentra-



tionsbereich bei allen Lanthaniden praktisch vollständig auf der Seite des undissoziierten EDTA-Komplexes liegt. Die Konzentrationen von freiem Ln^{3+} und EDTA^{4-} sowie dessen Protonierungsprodukten waren in sämtlichen Lösungen vernachlässigbar klein. Wie bei den Aquoionen kann auch bei den meisten EDTA-Komplexen eine unspezifische Temperaturabhängigkeit der Spektren beobachtet werden. Im Falle der Sm-, Eu- und Gd-EDTA-Komplexe tritt nun aber eine Temperaturabhängigkeit ganz anderer Art auf. Am deutlichsten tritt dieser ungewöhnliche Effekt beim Eu-EDTA in Erscheinung, nämlich bei der Absorptionsbande bei 394 nm (vgl. Fig. 2). Diese Bande, die im Falle des Aquoions (vgl. Fig. 2a) noch eine um 6 nm gegenüber dem Hauptmaximum verschobene Schulter aufweist, ist nun in eine zusätzliche Komponente aufgespalten, deren relative Intensität stark temperaturabhängig ist. Die Intensität der langwelligen Komponente nimmt mit steigender Temperatur stark ab, während diejenige der kurzwelligen Komponente zunimmt (vgl. Fig. 2b). Der Umstand, dass die kurzwellige Komponente der Doppelbande mit zunehmender Temperatur ansteigt, beweist eindeutig, dass der Temperatureffekt nicht auf eine Aufspaltung des Grundzustandes zurückzuführen ist. Zweifellos kann dieses Verhalten nur mit dem Auftreten eines temperaturabhängigen Gleichgewichtes zwischen zweierlei EuEDTA-Komplexen vereinbart werden. Die Anzeichen für das Vorliegen eines isobestischen Punktes zeigen zusätzlich, dass ein solches Gleichgewicht auftritt. Dieses kann folgendermassen formuliert werden:



$$K_3 = [\text{EuEDTA}]_{ho} / [\text{EuEDTA}]_{ti}.$$

Die Indices ho und ti bezeichnen die bei hohen bzw. tiefen Temperaturen stabilen Komplexe. Natürlich kann aus diesen Messungen nicht unmittelbar gefolgert werden, ob, beziehungsweise in welcher Zahl, am Gleichgewicht (III) auch H_2O -Molekeln beteiligt sind, da es sich um verdünnte wässrige Lösungen handelt (vgl. Diskussion). Mit Sicherheit kann jedoch die Beteiligung von Hydrogen- bzw. Hydroxo-Komplexen

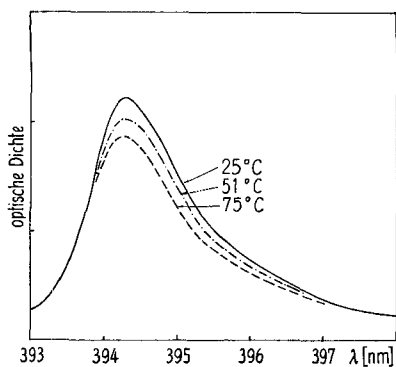


Fig. 2a. Eu^{3+} -Aquoion (Perchlorat)
 $[\text{Eu}]_t = 0,03 \text{ M}$, $\text{pH} = 2$

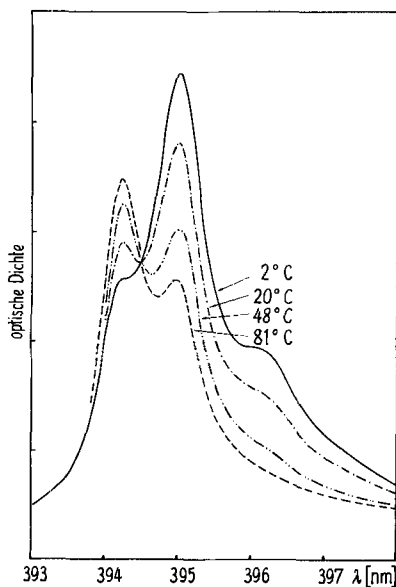


Fig. 2b. Eu-EDTA-Komplex
 $[\text{Eu}]_t = [\text{EDTA}]_t = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$,
 Triäthanolaminpuffer:
 $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 7,4$ (bei 20°C)

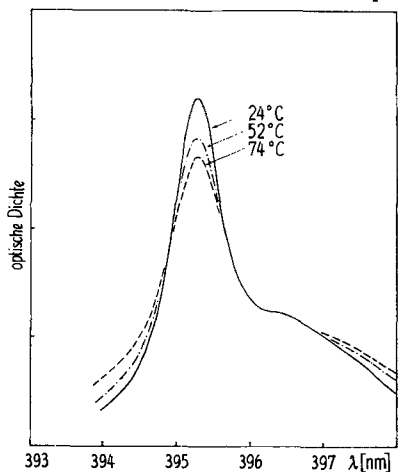


Fig. 2c. $\text{Eu-EDTA-IDA-Mischkomplex}$
 $[\text{Eu}]_t = [\text{EDTA}]_t = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ M}$,
 $[\text{IDA}]_t = 5,28 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{pH} = 5,3$ (bei 24°C)

Fig. 2. Absorptionsspektren wässriger
 Lösungen von Eu^{III} bei verschiedenen Tempe-
 raturen

Temperaturbedingte Verschiebungen der
 Basislinie wurden nicht korrigiert (Küvette
 im Referenzstrahlengang nicht thermo-
 statiert).

an diesem Gleichgewicht ausgeschlossen werden. Dies folgt aus der Tatsache, dass die Temperaturabhängigkeit der Spektren im untersuchten pH-Bereich von 5,7 bis 8,4 pH-unabhängig ist. Es konnten keine exakten Gleichgewichtskonstanten K_3 bestimmt werden, da selbst bei den extremen Temperaturwerten noch beide Komplexe in erheblichen Konzentrationen vorliegen, was eine Bestimmung der relativen Extinktionswerte der beiden Spezies erschwert. Durch eine graphische Zerlegung der Spektren in zwei Komponenten lassen sich für die Umwandlung der Tief- in die Hochtemperaturmodifikation die in der Tabelle angegebenen thermodynamischen Grössen abschätzen.

*Thermodynamische Grössen für die Reaktion: $\text{EuEDTA}_{ti}^- \rightarrow \text{EuEDTA}_{ho}^-$, bzw.
 $\text{EuEDTA}(\text{H}_2\text{O})_x^- \rightarrow \text{EuEDTA}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}^-$ bei 20°C_x^- (vgl. Diskussion)*

<i>AG</i>	<i>ΔH</i>	<i>ΔS</i>
$0,14 \pm 0,08 \text{ kcal/Mol}$	$4,3 \pm 1 \text{ kcal/Mol}$	$14 \pm 3 \text{ e.u.}$

Das Verhältnis der molaren Extinktionskoeffizienten beträgt: $\epsilon_{ho}/\epsilon_{ti} = 0,7$.

Auch die Spektren der GdEDTA-Lösungen zeigen (zwischen 273 und 278 nm) eine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit, welche ebenfalls mit der Annahme eines Gleichgewichtes zwischen zweierlei Komplexen erklärbar ist. Allerdings ist es hier nicht möglich, Gleichgewichtskonstanten zu ermitteln, weil sich die an und für sich schmalen Banden stark überlappen. Auf Grund der thermodynamischen Daten [11] wird vermutet, dass auch beim Sm zweierlei EDTA-Komplexe auftreten. Allerdings konnte hier nur eine schwache Temperaturabhängigkeit (zwischen 400 und 410 nm) festgestellt werden. Dies ist nicht erstaunlich, weil hier die Banden wesentlich breiter sind als beim EuEDTA⁻ und GdEDTA⁻.

c) *Eu·EDTA·IDA-Mischkomplexe.* Die Spektren des Mischkomplexes von Eu^{III} mit EDTA und IDA zeigen im untersuchten Bereich keine ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit. Die Bande bei 395,3 nm (vgl. Fig. 2c) ist nicht wie beim EuEDTA-Komplex aufgespalten, sondern besteht nur aus *einer* Komponente, nebst Schulter auf der längerwelligen Seite. Dies zeigt, dass der Mischkomplex ausschliesslich in einer Form vorliegt.

Diskussion. – Es wurde schon verschiedentlich das Auftreten von «hypersensitiven» Übergängen bei den Spektren der Ln^{III}-Ionen experimentell und theoretisch untersucht [15]. Sehr wahrscheinlich ist die Ursache dieser Erscheinung (Änderung der Intensität einzelner Banden, während andere Banden unbeeinflusst bleiben) hauptsächlich auf die Änderung der Symmetrie des Ligandfeldes zurückzuführen [16]. Tatsächlich konnte KARRAKER [12] die Änderung der Absorptionsspektren von einigen β-Diketonatkomplexen auf Änderungen der KZ der Ln^{III}-Ionen zurückführen. In einer weiteren Arbeit hat derselbe Autor die «hypersensitiven» Übergänge der hydratisierten Nd³⁺-, Ho³⁺- und Er³⁺-Ionen in Anwesenheit konzentrierter HCl-, LiCl- und HClO₄-Lösungen (bis ca. 12M) untersucht [17]. Dabei stellte es sich heraus, dass sich die Spektren des Nd^{III} mit zunehmender Elektrolytkonzentration ändern. In konzentrierten Elektrolytlösungen kann zudem eine Temperaturabhängigkeit beobachtet werden. Beim Vergleich mit den Spektren verschiedener kristalliner Nd^{III}-Komplexe gelangt KARRAKER zur Auffassung, dass mit zunehmender Elektrolytkonzentration

die KZ der Nd^{3+} -Aquoionen von 9 auf 8 reduziert wird. Es ist leicht verständlich, dass in derart konzentrierten Lösungen, in denen die Zahl der verfügbaren H_2O -Molekeln enorm vermindert ist, die Aquoionen nicht mehr dieselbe Struktur besitzen wie in verdünnten wässrigen Lösungen. Allerdings bleibt die Frage offen, ob in konzentrierten Elektrolytlösungen das Nd^{III} als reines $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ -Ion vorliegt, oder ob sich in der inneren Koordinationssphäre neben H_2O -Molekeln noch teilweise Anionen befinden.

Ganz anders liegen die Verhältnisse in verdünnten wässrigen Lösungen der Ln^{3+} -Aquoionen ($[\text{Ln}] < 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$). Die vorliegende spektralphotometrische Untersuchung hat bei keinem der gefärbten Ln^{III} -Aquoionen im Temperaturbereich von 25° – 81° irgendwelche Hinweise für das Auftreten eines Gleichgewichtes zwischen Ionen verschiedener KZ geliefert. Solche Gleichgewichte müssten aber zwangsläufig angenommen werden, wenn die in der Einleitung erwähnten Diskontinuitäten von physikalisch-chemischen Grössen in Abhängigkeit der Ordnungszahl von einem KZ-Wechsel verursacht wären. Unsere Ergebnisse schliessen zwar die Möglichkeit eines «vollständigen» KZ-Wechsels zwischen zwei aufeinanderfolgenden Ln^{3+} -Ionen nicht aus. Eine solche abrupte Änderung ist allerdings sehr unwahrscheinlich; zumindest liegen keinerlei Anhaltspunkte dafür vor. Die vorliegende Untersuchung erlaubt leider keine definitive Aussage über die Grösse der KZ, doch bestätigt sie einwandfrei die früher geäusserte Vermutung [10], dass die KZ in allen Ln^{3+} -Aquoionen gleich ist. Wie in der Einleitung kurz bemerkt wurde, erscheint die KZ 9 am wahrscheinlichsten. Allerdings hat eine kürzlich von DAVIDENKO & LUGINA [18] publizierte Untersuchung gezeigt, dass es bei den Ln^{III} -Komplexen sehr problematisch ist, aus dem Vergleich der Spektren von Festkörpern bekannter Struktur und derjenigen entsprechender Lösungen sichere Rückschlüsse auf die Koordinationsgeometrie der Komplexe in Lösung zu ziehen. Die eingangs erwähnte Arbeit von KRUMHOLZ [3] konnte von diesen Autoren nicht in allen Teilen bestätigt werden. Sie fanden zwar eine sehr weitgehende Ähnlichkeit der Spektren von verdünnten wässrigen Nd^{3+} -Lösungen mit denen der $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{BrO}_3)_3$ -Kristalle. Allerdings fanden sie, dass die Lösungen noch zusätzlich zu einigen schwachen Banden Anlass geben, die im Kristallspektrum fehlen. Beim Eu und besonders beim Er unterscheiden sich die Spektren der Lösungen noch viel ausgeprägter von denen der Enneahydrat-bromate. Dies bedeutet zweifellos, dass die Struktur der Aquoionen in Lösung nicht identisch ist mit derjenigen der $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ -Einheiten in den festen Bromaten. Im Gegensatz zur Auffassung von DAVIDENKO & LUGINA sind wir aber der Meinung, dass dieser Befund keineswegs die Konstanz der KZ der Ln^{3+} -Aquoionen in Lösung ausschliesst. Man kann nämlich leicht zeigen, dass die HELMHOLZ'sche Neunerkoordination (trigonales Prisma mit drei Liganden ausserhalb der Rechtecksflächen) in bezug auf verschiedenartige Anordnung der Liganden bzw. H_2O -Molekeln sehr flexibel ist. Vermutlich ist die Koordinationsschale beim Nd^{3+} -Aquoion in Lösung und Festkörper noch weitgehend ähnlich. Mit kleiner werdendem Ionenradius erfährt jedoch die Wasserhülle der Ln^{3+} -Aquoionen im Kristallverband des $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{BrO}_3)_3$ eine gewisse Veränderung gegenüber dem gelösten Zustand. In diesem Zusammenhang ist zweifellos die Untersuchung von MAYER & GLASNER [1] von einigen Interesse, wonach in den $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{BrO}_3)_3$ -Kristallen sämtlicher Lanthaniden die $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ -Einheit auftritt. Interessanterweise werden aber die Gitterkonstanten nicht entsprechend der Lanthanidenkontraktion allmählich

kleiner, sondern bleiben bei den Verbindungen der letzten paar Glieder der Lanthanidenreihe konstant.

Im Gegensatz zu den Aquoionen zeigen die Spektren einiger LnEDTA-Komplexe eine charakteristische Temperaturabhängigkeit, die eindeutig auf das Vorliegen von Gleichgewichten (III) zwischen zweierlei Komplexarten zurückgeführt werden kann. Diese Gleichgewichte konnten gerade in dem Bereich der Lanthanidenserie nachgewiesen werden, wo auf Grund thermodynamischer und kinetischer Untersuchungen [11] Gleichgewichte der Art (IV) auftreten (Sm, Eu, Gd, Tb):



Die Zuordnung der Hoch- und Tieftemperaturbande zum Komplex mit niedrigerer bzw. höherer KZ kann mit Hilfe des nephelauxetischen Effektes [19] erfolgen. Danach ergibt sich, dass der bei kürzerer Wellenlänge absorbierende Komplex (Hochtemperaturmodifikation) von niedriger KZ ist ($\text{EuEDTA}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}^-$). Die thermodynamischen Daten (vgl. Tabelle) für die Umwandlung der Tieftemperatur- in die Hochtemperatur-Modifikation entsprechen somit der Reaktion von links nach rechts in (IV). Die aus der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren ermittelten thermodynamischen Grössen stimmen gut überein mit den aus calorimetrischen Untersuchungen stammenden Daten [11]. Die Konsistenz dieser aus zwei voneinander unabhängigen Methoden erhaltenen Daten kann als Beweis für die Richtigkeit der Interpretation dieser Gleichgewichte angesehen werden.

Es wären noch andere Arten von Gleichgewichten zwischen zweierlei LnEDTA-Komplexen denkbar. 1. Gleichgewichte zwischen LnEDTA-Komplexen gleicher KZ, jedoch unterschiedlicher Anzahl koordinierter H_2O -Molekeln bzw. Carboxylatgruppen. 2. Gleichgewichte zwischen LnEDTA-Komplexen unterschiedlicher KZ, in denen die Zahl koordinierter H_2O -Molekeln konstant bleibt, jedoch die Zahl koordinierter Carboxylatgruppen variiert. LnEDTA-Komplexe, in denen lediglich eine H_2O -Molekel gegen einen Carboxylat-Sauerstoff ausgetauscht ist, sollten sich nicht merklich im Absorptionsspektrum unterscheiden und wären deshalb nicht festgestellt worden. Beide dieser Gleichgewichtsarten sind nicht vereinbar mit den thermodynamischen Grössen der LnEDTA- bzw. $\text{Ln} \cdot \text{EDTA} \cdot \text{Z}$ -Komplexbildungsreaktion [11]. Auch vom stereochemischen Gesichtspunkt aus scheint es wenig realistisch, diese beiden Gleichgewichtsarten zu vermuten. Es hat sich immer wieder erwiesen, dass das Äthylendiamintetraacetat mit relativ grossen Metallionen (wie es auch die Lanthaniden sind) spannungsfrei als hexadentater Ligand wirken kann. Auch die RÖNTGEN-Strukturanalysen von HOARD und Mitarbeitern [20] haben gezeigt, dass die Komplexe von La^{III} mit dem sechszähligen EDTA spannungsfrei sind. Nur in Komplexen mit wesentlich kleineren Metallionen tritt das EDTA als fünfzähliger Ligand auf (sofern nur H_2O als weiterer Ligand in Frage kommt).

Bis jetzt konnten die Absorptionsspektren der meisten gasförmigen Ln^{3+} -Ionen noch nicht interpretiert werden. Für die Beurteilung des nephelauxetischen Effektes wurde deshalb oft die Verschiebung der Banden der Komplexe relativ zu denen der Aquoionen verwendet [21]. Erwartungsgemäss konnten so Rotverschiebungen festgestellt werden, besonders bei Komplexen der Lanthaniden mit kleiner Ordnungszahl. Erstaunlicherweise geben aber Komplexe mit Ln^{III} -Ionen höherer Ordnungszahl, z.B. Ho und Er, öfters zu Blauverschiebungen Anlass [18] [22]. Beim EuEDTA-Komplex kommen beide Verschiebungstendenzen zum Vorschein. Die Bande des Eu^{3+} -Aquoions bei 394,3 nm erfährt durch die Bildung des $\text{EuEDTA}(\text{H}_2\text{O})_x^-$ -Komplexes eine Rotverschiebung nach 395,0 nm. Die Lage der entsprechenden Bande des $\text{EuEDTA}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}^-$ -Komplexes bleibt hingegen praktisch unverändert (394,2 nm).

Dies ist verständlich, da der nephelauxetische Effekt für jeweils gleiche Ligandatome ungefähr proportional der Anzahl dieser Atome ist. Da N-Liganden einen etwas grösseren Effekt als O-Liganden verursachen, ist es auch verständlich, dass der Eu·EDTA·IDA-Mischkomplex am langwelligsten (395,3 nm) absorbiert. Die Erniedrigung der KZ in $\text{LnL}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexen – nicht aber in den reinen Aquoionen! – irgendwo in der Mitte der Lanthanidenserie, ist offenbar eine recht häufige Erscheinung [11]. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass die Blauverschiebung (relativ zu den Aquoionen) mancher Komplexe mit Ln^{III} -Ionen aus der zweiten Hälfte der Serie auf eine KZ-Erniedrigung bei der Komplexbildung dieser Ionen zurückgeführt werden kann.

Wir danken der Stiftung ENTWICKLUNGSFONDS SELTENE METALLE, die für den Kauf der Lanthanidoxide die nötigen Mittel zur Verfügung stellte.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. MAYER & Y. GLASNER, J. inorg. nucl. Chemistry 29, 1605 (1967).
 - [2] L. A. K. STAVELEY, D. R. MARKHAM & M. R. JONES, J. inorg. nucl. Chemistry 30, 231 (1968).
 - [3] P. KRUMHOLZ, Spectrochim. Acta 10, 274 (1958).
 - [4] L. HELMHOLZ, J. Amer. chem. Soc. 61, 1544 (1939).
 - [5] F. H. SPEDDING & G. ATKINSON, The Structure of Electrolytic Solutions, Chap. 22, Wiley, New York 1959.
 - [6] F. H. SPEDDING, M. J. PIKAL & B. O. AYERS, J. physic. Chemistry 70, 2440 (1966).
 - [7] F. H. SPEDDING & M. J. PIKAL, J. physic. Chemistry 70, 2430 (1966).
 - [8] F. H. SPEDDING & K. C. JONES, J. physic. Chemistry 70, 2450 (1966).
 - [9] I. GRENTHE, Acta chem. scand. 18, 293 (1964); P. L. EDELIN DE LA PRAUDIERE & L. A. K. STAVELEY, J. inorg. nucl. Chemistry 26, 1713 (1964); G. R. CHOPPIN & A. J. GRAFFEO, Inorg. Chemistry 4, 1254 (1965); J. FUGER, E. MERCINY & G. DUYCKAERTS, Bull. Soc. chim. belges 77, 455 (1968).
 - [10] G. GEIER, Ber. Bunsenges. physikal. Chem. 69, 617 (1965); Helv. 51, 94 (1968).
 - [11] G. GEIER & U. KARLEN, Proc. of the XIth Internat. Conference on Coordination Chemistry, S. 159, Haifa 1968; Helv. (in Vorbereitung).
 - [12] D. G. KARRAKER, Inorg. Chemistry 6, 1863 (1967).
 - [13] C. K. JØRGENSEN, Kgl. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 30, Nr. 22 (1956); siehe auch C. K. JØRGENSEN, «Inorganic Complexes», S. 20, Academic Press, London 1963.
 - [14] J. L. MACKEY, J. E. POWELL & F. H. SPEDDING, J. Amer. chem. Soc. 84, 2047 (1962).
 - [15] B. R. JUDD, Physic. Rev. 127, 750 (1962); C. K. JØRGENSEN & B. R. JUDD, Mol. Physics 8, 281 (1964).
 - [16] B. R. JUDD, J. chem. Physics 44, 839 (1966).
 - [17] D. G. KARRAKER, Inorg. Chemistry 7, 473 (1968).
 - [18] N. K. DAVIDENKO & L. N. LUGINA, Russ. J. inorg. Chemistry 13, 512 (1968).
 - [19] C. E. SCHÄFFER & C. K. JØRGENSEN, J. inorg. nucl. Chemistry 8, 143 (1958).
 - [20] M. D. LIND, BYUNGKOOK LEE & J. L. HOARD, J. Amer. chem. Soc. 87, 1611 (1965); J. L. HOARD, BYUNGKOOK LEE & M. D. LIND, *ibid.* 87, 1612 (1965).
 - [21] C. K. JØRGENSEN, Progr. inorg. Chemistry 4, 73 (1962). C. B. YATSIMIRSKY, N. K. DAVIDENKO, N. A. KOSTROMINA & T. V. TERNOVAYA, Proc. of the 8th Internat. Conference on Coordination Chemistry, Wien 1964, S. 92.
 - [22] P. W. SELWOOD, J. Amer. chem. Soc. 52, 3112, 4308 (1930).
-