

4. Issleib K., Brack A.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 277, 258 (1954).
5. Pitra J., Veselý Z., Kavka F.: *Laboratorní úprava chemikálií a pomocných látek*. Herausgegeben von Státní nakladatelství technické literatury, Prag 1969.
6. Přebil R.: *Komplexony v chemické analýse*, S. 300. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.
7. Jurček M.: *Organická analýza II.*, S. 172, 163. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.
8. Moosath S. S., Rao M. R. A.: *Proc. Indian Acad. Sci.* 43A, 213 (1956).
9. Moosath S. S., Rao M. R. A.: *Proc. Indian Acad. Sci.* 48A, 317 (1958).
10. Workman M. O., Dyer G., Meek D. W.: *Inorg. Chem.* 6, 1543 (1967).
11. Sheldon J. C., Tyree S. Y.: *J. Am. Chem. Soc.* 80, 4775 (1958).
12. Cotton F. A., Barnes R. D., Bannister E.: *J. Chem. Soc.* 1960, 2199.
13. Cousins R. C., Hart F. A.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, 1745 (1967).
14. Popov E. M., Kabačnik M. I., Mahjanc L. S.: *Uspechi Chimii* 30, 846 (1961).
15. Lappert M. F., Smith J. K.: *J. Chem. Soc.* 1961, 3224.
16. Kitching W., Moore C. J., Doddrell J.: *Inorg. Chem.* 9, 541 (1970).
17. Wayland B. B., Schramm R. F.: *Inorg. Chem.* 8, 971 (1969).
18. Gopalakrishnan J., Patel C. C.: *J. Sci. Ind. Res.* 27, 475 (1968).

Übersetzt von K. Grundfest.

---

## BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SELTENEREN ELEMENTE LXXV.\* KOMPLEX DES 1,10-PHENANTHROLINS MIT SCANDIUMSULFAT

F.KÚTEK

*Institut für anorganische Chemie,  
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

*Prof. Dr. S. Škramovský zum 70. Geburtstag gewidmet.*

Eingegangen 15. am Januar 1971

---

Wiewohl Scandiumsulfat verhältnismäßig lange bekannt ist und seine Eigenschaften sowie die der Doppelsulfate in der letzten Zeit eingehend untersucht wurden<sup>1-5</sup>, existiert bisher in der Literatur keine Erwähnung hinsichtlich der Fähigkeit dieser Substanz, Mischkomplexverbindungen zu bilden. Die Komplexverbindungen des Scandiumchlorids und -oxalats mit 1,10-Phenanthrolin<sup>6,7</sup> wurden bereits beschrieben. Phenanthrolin als Zweidonorligand bildet mit einer ganzen Reihe von Ionen sehr feste Komplexe, die auch in wäßriger Lösung entstehen, weshalb es beim Versuch, einen Mischkomplex mit Scandiumsulfat herzustellen, ausgewählt wurde.

---

\* LXXIV. Mitteilung: diese Zeitschrift, im Druck.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Scandiumsulfatpentahydrat,  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  wurde durch Lösen von Scandiumoxid (99,5%) in analysenreiner Schwefelsäure und nachfolgender Kristallisation hergestellt<sup>8</sup>. 1,10-Phenanthrolin war ein analysenreines Präparat der Firma Lachema.

## Herstellung des Komplexes

Der Lösung von 0,01 mol  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml Wasser wurde in der Siedehitze eine siedende Lösung von 0,04 mol 1,10-Phenanthrolin in 100 ml Wasser zugegeben, worauf die Lösung kurz aufgekocht wurde. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt, am Filter mit Äthanol und Äther gewaschen und dann im Luftstrom getrocknet.

Es wurde ein weißes, kristallines Produkt gewonnen, dessen Zusammensetzung der Formel  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  entspricht. Mol. Gew. 712,5. Berechnet 12,65 % Sc, 26,96  $\text{SO}_4^{2-}$  %, 40,46, % C, 7,86 % N, 3,11 % H, 5,06 %  $\text{H}_2\text{O}$ ; gefunden: 12,60 % Sc, 26,98 %  $\text{SO}_4^{2-}$ , 40,59 % C, 7,88 % N, 3,09 % H. und 5,43 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Ein Produkt von gleicher Zusammensetzung wurde auch bei den Verhältnissen Sc : phen = 1 : 1 und 1 : 3 gewonnen.

## Physikalisch-chemische Messungen und analytische Bestimmungen

Die differentiale und gravimetrische Thermoanalyse wurde mittels der in der Arbeit<sup>9</sup> beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die Infrarotspektren wurden mit Hilfe des Spektrographen "Perkin-Elmer 325" gewonnen, die röntgenographischen Messungen wurden mittels des Apparats "Geigerflex" (Rigaku-Denki) unter Verwendung der  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Scandium wurde nach Přibil<sup>10</sup> durch Titration mit Komplexon (III) unter Verwendung von Xylenolorange komplexometrisch bestimmt. Der Sulfationengehalt wurde nach Lösen des Komplexes in Wasser und Gießen der entstandenen Lösung über den Ionenaustauscher (Dowex 50) in saurer Form durch Titration mit 0,1N-NaOH ermittelt. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mittels Elementaranalyse (Zentrallaboratorien, Techn. Hochschule für Chemie, Prag) bestimmt. Der Wassergehalt wurde aus dem Verlust beim Trocknen bei 220°C und durch GTA berechnet.

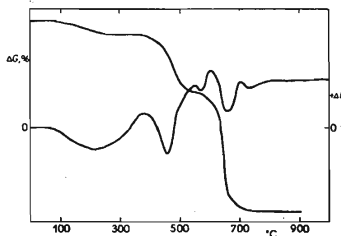


ABB. 1

Kurven der gravimetrischen und Differentialthermoanalyse für  $\text{S}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie bei der thermischen Analyse festgestellt wurde (Abb. 1), verliert die Substanz im Temperaturintervall von 60–250°C sukzessive beide Wassermoleküle (Verlust: berechnet 5,06%, gefunden 5,43%) und bei der Temperatur von 370°C beginnt sie sich zu zersetzen, und zwar auf die Weise, daß zuerst Abspalten eines Phenanthrolinmoleküls im Temperaturbereich von 370–500°C erfolgt (berechnet 30,4%; gefunden 31%) und dann sofort Abspalten des zweiten Phenanthrolinmoleküls unter gleichzeitiger Sulfatzersetzung eintritt. Die Zersetzung ist bei 800°C beendet und beim Zersetzungsendprodukt handelt es sich um Scandiumoxid (berechneter Gewichtsverlust 80,65%, gefundener 80,60%).

Die GTA-Kurve steht in guter Übereinstimmung mit der DTA-Kurve, aus der ersichtlich ist, daß es sich beim Abspalten des Wassers und des ersten Phenanthrolinmoleküls um einen endothermen Vorgang handelt, während das mit gleichzeitiger Zersetzung des Sulfats verbundene Abspalten des zweiten Phenanthrolinmoleküls ein exothermer Vorgang ist. Offensichtlich erfolgt Reduktion des Sulfats durch den Phenanthrolinkohlenstoff und der Wärmeeffekt der Reduktion ist höher als der dem Abspalten des zweiten Phenanthrolinmoleküls entsprechende endotherme Effekt.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Messungen sind in Tabelle I zusammengefaßt, wo die Werte der Netzebenenabstände der einzelnen Linien und die ihnen entsprechenden aus dem Diffraktogramm abgelesenen Intensitäten angeführt sind. Mit Rücksicht auf die verhältnismäßig große Anzahl von Linien kann auf eine niedrige Symmetrie, deren nähere Bestimmung jedoch nicht gelang, geschlossen werden.

Die Infrarotspektren wurden im Bereich von 200–4000  $\text{cm}^{-1}$  in KBr-Tabletten gemessen. Da sich bei der Koordination des 1,10-Phenanthrolins eine Reihe von Schwingungs- und Rotationsbanden verschiebt, wurde der Vergleich der Schwingungszahlen beim koordinierten Phenanthrolin mit den Schwingungszahlen der freien Base durchgeführt (Tab. II). Nach<sup>11,12</sup> stehen die Banden im Bereich von 700–800  $\text{cm}^{-1}$  in Zusammenhang mit den außerhalb der Netzebenen liegenden Deformationsschwingungen der C—H-Gruppen und im Bereich von 1000–1200  $\text{cm}^{-1}$  mit den Netzebenenschwingungen der C—H-Gruppen, während sich im Bereich von 1400 bis 1600  $\text{cm}^{-1}$  Kreisflächenschwingungen zeigen. Die Verschiebungen in der Richtung zu den höheren und niedrigeren Schwingungszahlen hin sind als Beweis einer Koordination zu werten<sup>13</sup>.

TABELLE I

Netzebenenabstände und Linienintensitäten für  $\text{Sc}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{C}_{22}\text{H}_8\text{N}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

$d$ , Å	Rel. Int., %	$d$ , Å	Rel. Int., %	$d$ , Å	Rel. Int., %	$d$ , Å	Rel. Int., %
10,25	13	3,22	52	4,26	17	2,25	4
8,65	100	2,99	3	4,18	6	2,20	4
8,27	3	2,93	4	3,85	49	2,14	2
6,89	8	2,84	14	3,82	42	2,11	3
6,31	3	2,74	5	3,64	8	2,09	2
5,59	45	2,36	6	3,58	8	1,79	4
5,14	35	2,34	5	3,39	33		
4,71	30	2,29	2				

Die größten Verschiebungen (um  $20\text{ cm}^{-1}$ ) zeigen sich im Bereich der Kreisflächenschwingungen, und zwar von  $1500$  nach  $1522$ , von  $1560$  nach  $1580$  und von  $1584$  nach  $1605\text{ cm}^{-1}$ . Eine geringere Verschiebung in der Richtung zu den niedrigeren Frequenzen hin findet im Bereich der außerhalb der Netzebenen liegenden Deformationen der C—H-Schwingungen von  $882\text{ cm}^{-1}$  nach  $868\text{ cm}^{-1}$  und nach den höheren Frequenzen hin von  $1290$  nach  $1304\text{ cm}^{-1}$  statt. Eine verhältnismäßig kleine Verschiebung zeigt sich auch bei den C—N-Schwingungen bei  $1444\text{ cm}^{-1}$ , die sich nach  $1450\text{ cm}^{-1}$  hin verschieben. Diese verhältnismäßig kleine Verschiebung weist auf den geringen Einfluß des Zentralions an der C—N-Bindung hin.

Das freie  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ion gehört zu der hochsymmetrischen Punktgruppe des  $T_d$  und von seinen vier Grundschiwingungen sind nur  $\nu_3$  und  $\nu_4$  im Infrarotspektrum aktiv, und zwar bei  $1104$  und  $613\text{ cm}^{-1}$ . Koordiniert sich aber das  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ion als monodentater Ligand, vermindert sich dessen Symmetrie zu  $C_{3v}$  und es zeigen sich im Infrarotspektrum neue aktive Banden in den Bereichen von  $970\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) und  $438\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) und die dem  $\nu_3$  und  $\nu_4$  entsprechenden Banden

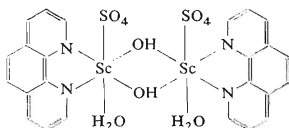
TABELLE II

Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Schwingungen des 1,10-Phenanthrolins und des Komplexes  $\text{Sc}_2(\text{OH}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$

Phen. $\text{H}_2\text{O}$	Sc-Komplex		Phen. $\text{H}_2\text{O}$	Sc-Komplex	
	270	Sc—O	1 075	1 043	$\nu_3$ $\text{OSO}_3$
	340	Sc—O	1 088	1 102	Brücken-OH
410	427			1 110	
	444	$\nu_2$ $\text{OSO}_3$		1 125	$\nu_3$ $\text{OSO}_3$
	475	Sc—O	1 133	1 132	
495	482		1 139	1 143	
506	504		1 182	1 193	
554	554		1 213	1 218	
	592	$\nu_4$ $\text{OSO}_3$		1 239	
620	620		1 290	1 304	
	650	$\nu_4$ $\text{OSO}_3$	1 342	1 345	
	668	koord. $\text{H}_2\text{O}$	1 403		
721	723		1 420	1 428	
734	730		1 444	1 450	
763			1 490	1 490	
776	778		1 500	1 522	
850	850		1 560	1 580	
882	868		1 584	1 605	
	900	koord. $\text{H}_2\text{O}$	1 614	1 620	
952	955		1 643		
986			3 040	3 060	
994	998		3 420	3 450	
	1 002	$\nu_1$ $\text{OSO}_3$		3 520	
1 033	1 030				

spalten sich in zwei bei 1032–1044 und 1117–1143  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) und 645 und 605  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) in Erscheinung tretende Banden<sup>14</sup>. Im hergestellten Komplex wurden Banden bei 444  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ), 592 und 650  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ), 1002  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) und bei 1043 und 1125  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) gefunden. Wie aus diesen Ergebnissen hervorgeht, ist das Sulfatanion als monodentater Ligand koordiniert.

Durch Verschwinden des Bandes 1645  $\text{cm}^{-1}$ , das mit der Gegenwart des Hydratwassers im Phenanthrolinmolekül verbunden ist, und das Erscheinen schwacher Banden bei 668 und 900  $\text{cm}^{-1}$  wird bestätigt, daß auch beide Wassermoleküle koordinationsmäßig gebunden sind. Die Gegenwart von OH-Brückengruppen äußert sich durch Schwingungen<sup>12</sup> bei 1110  $\text{cm}^{-1}$ . Die Schwingungen bei 270, 340 und 480  $\text{cm}^{-1}$  sind wahrscheinlich mit denen der Sc—O-Bindungen verbunden. Wie aus den gewonnenen Ergebnissen hervorgeht, muß der Komplex mit Rücksicht auf die Koordinationszahl des Scandiums, die sechs beträgt<sup>13–18</sup>, als zweikernig formuliert werden und es muß ihm folgende Strukturformel zugeschrieben werden.



#### LITERATUR

1. Trousil Z.: diese Zeitschrift 10, 290 (1838).
2. Komissarova L. N., Šackij V. M., Koisečenko G. I.: *Ž. Neorgan. Chim.* 10, 755 (1965).
3. Meyer R.: *Z. Anorg. Chem.* 86, 257 (1914).
4. Šackij V. M., Komissarova L. N., Baškov B. I.: *Ž. Neorgan. Chim.* 15, 978, 1506 (1970).
5. Ivanov-Emin B. N., Korofajeva L. G., Remizov B. G., Ježov A. I.: *Ž. Neorgan. Chim.* 11, 511 (1966).
6. Ivanov-Emin B. N., Niselson L. A., Larionova L. E.: *Ž. Neorgan. Chim.* 6, 334 (1961).
7. Ivanov-Emin B. N., Gridosova R. K., Zajcev B. E., Varkarsel G.: Ježov A. N.: *Ž. Neorgan. Chim.* 15, 674 (1970).
8. Kútek F.: diese Zeitschrift 31, 4238 (1966).
9. Kútek F., Kirchnerová J.: *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze B* 9, 77 (1966).
10. Přibil R.: *Komplexony v chemické analýze*. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.
11. Belami L.: *Infrakrasnyje Spektiry Složnych Molekul*. Izd. Inostr. Lit., Moskau 1961.
12. Cross A. D.: *An Introduction to Practical Infra-Red Spectroscopy*. Butterworths, London 1960.
13. Schilt A. A., Tayler R. C.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 9, 211 (1959).
14. Nakamoto K., Fujita J., Tanaka S., Kobayashi M.: *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4904 (1957).
15. Nakamoto K.: *Infrared Spectra of Inorganic a Coordination Compounds*. Wiley, New York 1964.
16. Kútek F., Petrů F.: diese Zeitschrift 33, 296 (1968).
17. Kútek F., Dušek B.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 1544 (1969).
18. Crawford N. P., Melson G. A.: *J. Chem. Soc. (A)* 427, 1049 (1968).

Übersetzt von K. Grundfest.