

DARSTELLUNG, THERMISCHES VERHALTEN UND
GITTERPARAMETER VON ERBIUMFLUOROOXALATTETRAHYDRAT
 $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

R. PÖSCHL, J. LÖSCHER und F. MATTHES

Technische Hochschule für Chemie "Carl Schorlemmer"
Leuna-Merseburg, Sektion Verfahrenchemie, Merseburg, D.D.R.

(Eingegangen am 29. Dezember 1969)

Erbium fluoride hydrate $\text{ErF}_3 \cdot 1.1 \text{H}_2\text{O}$ forms in solutions of oxalic acid erbium fluorooxalate tetrahydrate $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. The $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ is coarse-crystalline, insoluble in diluted acids and bases and soluble in concentrated sulphuric acid. During thermal decomposition $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ErFC_2O_4 , ErOF and $\text{ErO}_{1.5}$ are formed. The crystal structure of $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ is orthorhombic, with lattice constants $a = 11.217 \pm 0.007 \text{ \AA}$, $b = 13.046 \pm 0.008 \text{ \AA}$, $c = 9.191 \pm 0.005 \text{ \AA}$ and $Z = 6$.

Deicman und Tananajev [1] erhielten bei der Umsetzung von Lanthanfluorid mit Oxalsäurelösung eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{La}_2\text{F}_4\text{C}_2\text{O}_4$. Fridman und Gorochov [2] stellten das Neodymfluoroaxalattetrahydrat $\text{NdFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ durch Zersetzung von Neodymfluorocarbonat mit Oxalsäure dar.

Wird Erbiumfluoridhydrat $\text{ErF}_3 \cdot 1.1 \text{H}_2\text{O}$ in einer gesättigten Oxalsäurelösung suspendiert, entsteht unter ständigem Rühren bei 60° schon nach kurzer Zeit ein feinkristalliner, gut filtrierbarer Niederschlag. Nach 50 min bleibt der Oxalatgehalt im Niederschlag konstant. Die Analysenwerte der entstehenden Verbindungen entsprechen der Formel $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$:

Er:	48.3 %	(ber. 48.30 %)
C_2O_4 :	25.3 %	(ber. 25.42 %)
H_2O :	21.0 %	(ber. 20.97 %)

Es läuft folgende Reaktion ab:



Wirkt umgekehrt Flußsäure auf Erbiumoxalathexahydrat ein, entstehen bei niedrigen Säurekonzentrationen Gemische aus Erbiumfluorid, -oxalat und -fluoroaxalat.

Hohe Säurekonzentrationen bewirken einen vollständigen Umsatz zum Erbiumfluorid $\text{ErF}_3 \cdot 1.1 \text{H}_2\text{O}$.

Das entstandene Fluoroaxalathydrat ist grobkristallin, unlöslich in verdünnten Säuren und Laugen und gegen Feuchtigkeit unempfindlich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unter Zersetzung.

Beim thermogravimetrischen Abbau des Erbiumfluorooxalattetrahydrates mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $5.3^\circ/\text{min}$ treten die Stufen des Dihydrates (bei 155°), des Monohydrates (bei 240°) und der wasserfreien Verbindung (bei 385°) auf (Abb. 1). Die Wasserabgabe erfolgt endotherm und auf Grund der angewandten Bedingungen in zwei Stufen (Abb. 2), die Maxima der DTA-Peaks befinden sich bei 165° und 260° . Die weitere Zersetzung des Fluorooxalats zwischen 390° und 430° verläuft unter Luft stark exotherm und unter Inertgasatmosphäre (z.B. Argon) endotherm (Abb. 2). Unter oxydativen Bedingungen wird die Wärmetönung aller Reaktionen von der stark exotherm verlaufenden Kohlenmonoxydoxydation bestimmt.

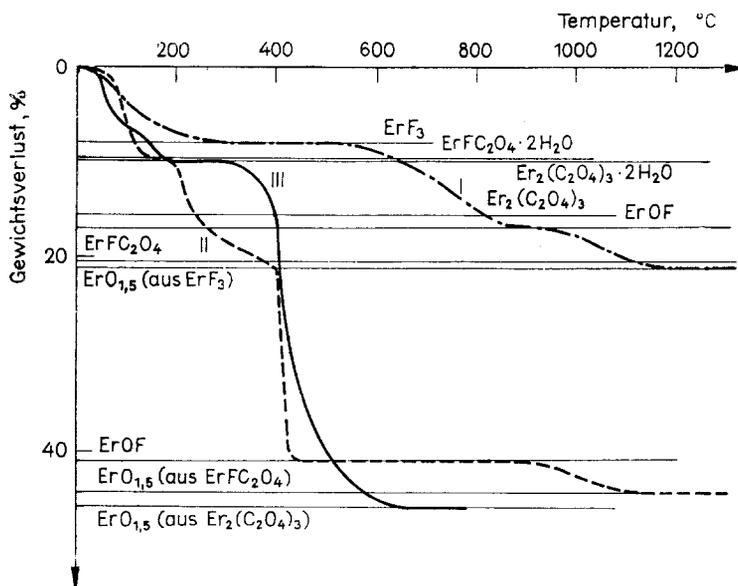


Abb. 1. Thermogravimetrische Kurven von $\text{ErF}_3 \cdot 1.1 \text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (II) und $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (III) in Luft; AHG: $5.3^\circ/\text{min}$, mit Hilfe einer Thermowaage nach Haeseler [5]; Einwaage: 120 mg; Probehälter: Platintiegel mit 30 mm Durchmesser und 2 mm Höhe

Unter neutralen Bedingungen stellt sich neben dem endotherm verlaufenden Oxalatzersetzungs-gleichgewicht die exotherm verlaufende Boudouard-Reaktion ein, die Gesamtwärmetönung ist endotherm. Die Proben sind in beiden Fällen durch den ausgeschiedenen Kohlenstoff dunkelbraun gefärbt, der bei etwa 600° verbrennt. Das Röntgenogramm und das IR-Spektrum des bei 450° entstehenden Erbiumoxydfluorids ErOF und des durch Hydrolyse von Erbiumfluorid bei 800° entstehenden Erbiumoxydfluorids ErOF sind identisch (Abb. 3 und 4). Bei 1250° ist der hydrolytische Abbau mit der Bildung des Oxyds beendet. Die geringen Unterschiede in den IR-Spektren und den Röntgenogrammen der beiden ErOF liegen in deren Kristallgröße begründet. Während das durch den Abbau entstan-

dene Oxydfluorid aus gut ausgebildeten Kristallen besteht, ist das hydrolytisch dargestellte feinkristallin (etwa zwei Größenordnungen kleiner). Nach mehrtägigem Tempern bei 900° unter Argon stimmen IR-Spektren und Röntgenogramm gut überein.

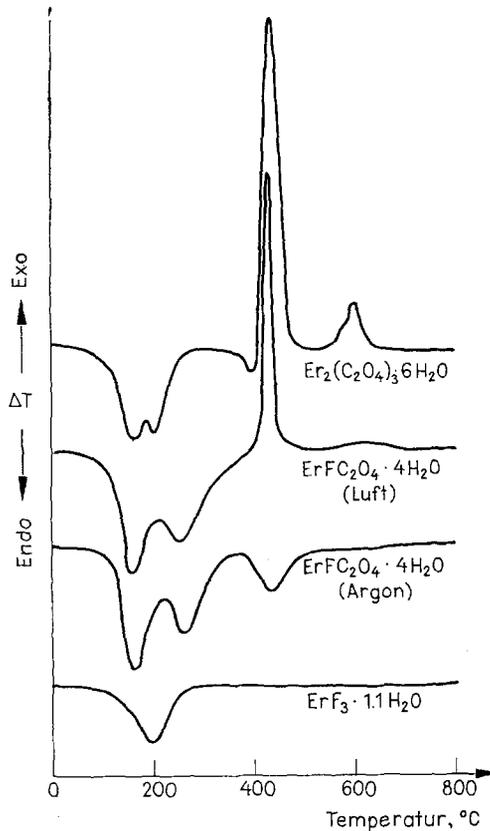
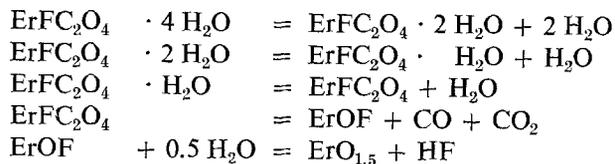


Abb. 2. Differentialthermoanalytische Kurven von $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{ErF}_3 \cdot 1.1 \text{H}_2\text{O}$ in Luft sowie $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in Argon; AHG: $10.8^\circ/\text{min}$, mit Hilfe einer DTA-Apparatur nach Möbius [6]; Einwaage: 300 mg; Probehälter: Platintiegel mit 10 mm Durchmesser und 10 mm Höhe; Substanz wird leicht eingepreßt; Inertsubstanz: Al_2O_3 ; Thermoelment Pt/Pt-Rh 10; Thermoelment am Boden des Tiegels angeschweißt

Wird die Aufheizgeschwindigkeit auf $0.5^\circ/\text{min}$ erniedrigt, tritt die Stufe des Erbiumfluorooxalatmonohydrats deutlich hervor.

Das Erbiumfluorooxalattetrahydrat zersetzt sich nach folgendem Schema:



Als sekundäre Reaktionen laufen ab:



Die dargestellte Verbindung unterscheidet sich in ihren Eigenschaften grundsätzlich von denen des $\text{ErF}_3 \cdot 1.1 \text{ H}_2\text{O}$ und des $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, wie aus thermogravimetrischen, differentialthermoanalytischen, röntgenographischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht (Abb. 1 bis 4).

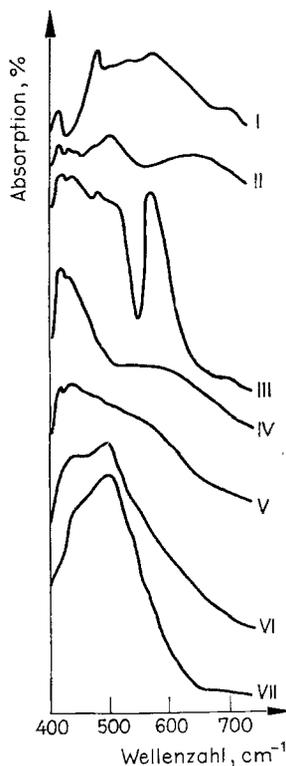


Abb. 3. IR-Spektren von $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (I), $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (II), $\text{ErO}_{1.5}$ (III), $\text{ErF}_3 \cdot 1.1 \text{ H}_2\text{O}$ (IV), $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ bei 450° (V), ErOF aus $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ bei 450° (VI) und ErOF aus $\text{ErF}_3 \cdot 1.1 \text{ H}_2\text{O}$ bei 800° (VII)

Zur Bestimmung der Gitterparameter von Erbiumfluorooxalattetrahydrat $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ wurden die Röntgenreflexe mit dem Horizontalzählrohr-geometrie HZG 1 vom VEB Freiburger Präzisionsmechanik gemessen ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung = 1.5418 \AA , Ni-gefiltert).

Als Maß für die Intensität benutzten wir die Peakhöhen und setzten die Peakhöhe der stärksten Interferenz gleich 10.

Die Linienlagen wurden mit Hilfe der Dreiecksmethode [3] bestimmt.

Die nichtkorrigierten Röntgenreflexe ließen sich nach dem Verfahren von Gattow und Piotter [4] orthorhombisch indizieren. Da die Bestimmung der Gitterparameter mit graphischen Methoden relativ ungenau ist, verfeinerten wir sie unter Benutzung der nach [4] erhaltenen (hkl)-Werte durch lineare Ausgleichsrechnung. Wir verwendeten die Gleichung

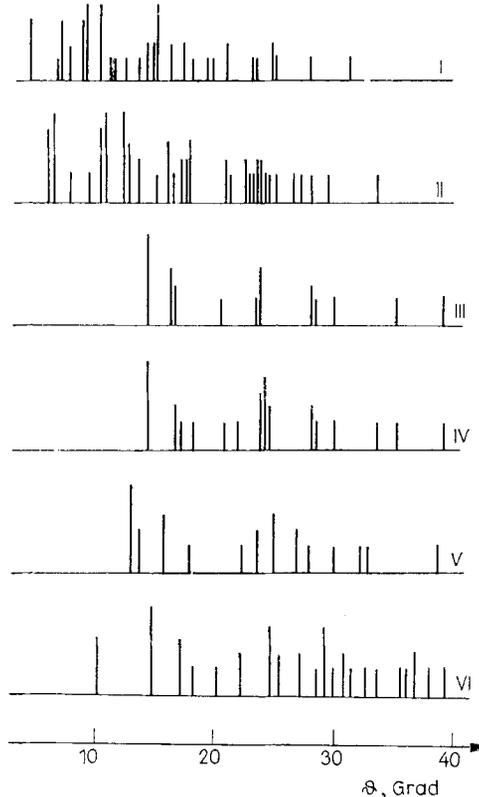


Abb. 4. Röntgenogramme von $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (II), ErOF aus ErF_3 bei 800° (III), ErOF aus $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bei 450° (IV), $\text{ErF}_3 \cdot 1.1 \text{H}_2\text{O}$ (V) und $\text{ErO}_{1.5}$ (VI). [$\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ bei 425° ist röntgenamorph]

$$Q = \frac{1}{d^2} = \frac{4 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} = h^2 A + k^2 B + l^2 C$$

mit den Koeffizienten $A = a^{*2}$, $B = b^{*2}$ und $C = c^{*2}$ (a^* , b^* , c^* -reziproke Gitterkonstanten).

Der Vergleich der theoretisch möglichen Linienlagen (die Berechnung der theoretischen Interferenzlagen erfolgte nach obiger Gleichung) mit den gemessenen

Tabelle 1

Die Interferenzen des $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
 Standard-Abweichung der Q_0 : $8.40 \cdot 10^{-4}$

Nr.	l_0	δ_0	d_0	Q_0	$Q_0 - Q_c \cdot 10^{-4}$	(hkl)
1	8	6.29	7.036	0.02020	4.1	(101)
2	10	6.82	6.492	0.02373	2.3	(020)
3	2	8.04	5.5117	0.03292	11.2	(200)
4	2	9.66	4.5941	0.04738	0.3	(002)
5	8	10.73	4.1405	0.05833	-25.0	(130)
					30.4	(220)
6	9	11.01	4.0365	0.06137	2.0	(112)
7	9	12.43	3.5814	0.07796	5.5	(310)
					-8.4	(122)
8	5	12.96	3.4373	0.08463	-0.4	(230)
					-3.9	(212)
9	4	13.62	3.2737	0.09331	-7.0	(040)
10	2	15.11	2.9573	0.11434	-1.4	(103)
					5.5	(141)
11	6	16.28	2.7499	0.13224	2.1	(232)
					-8.0	(410)
12	2	16.66	2.6889	0.13830	-0.2	(203)
					3.2	(123)
					6.6	(241)
					-7.0	(401)
13	2	17.28	2.5952	0.14847	-8.4	(142)
14	3	17.68	2.5383	0.15520	3.6	(150)
15	6	17.84	2.5163	0.15793	-7.9	(051)
16	1	18.29	2.4564	0.16572	1.8	(340)
17	1	18.98	2.3702	0.17799	-0.7	(303)
					6.1	(341)
					-6.9	(250)
18	1	19.28	2.3347	0.18345	-5.0	(313)
19	1	19.50	2.3094	0.18750	-19.0	(004)
20	1	20.21	2.2315	0.20082	2.8	(043)
					-7.5	(323)
21	4	20.68	2.1829	0.20985	-6.9	(501)
22	2	21.11	2.1404	0.21827	-1.5	(350)
23	1	21.73	2.0822	0.23065	-2.9	(333)
					-3.9	(351)
					-6.5	(161)
24	5	22.55	2.01020	0.24746	14.1	(502)
25	3	23.03	1.97051	0.25753	3.2	(423)
26	3	23.16	1.96006	0.26029	-6.4	(304)
27	6	23.54	1.93017	0.26841	-1.2	(442)
28	4	23.86	1.90577	0.27533	12.6	(234)
					12.8	(450)
29	3	24.13	1.88570	0.28122	-18.4	(360)
30	2	24.49	1.85965	0.28915	12.5	(070)

Tabelle I (Fortsetzung)

Nr.	I_0	ϑ_0	d_0	Q_0	$Q_0 - Q_c \cdot 10^{-4}$	(hkl)
					-15.1	(262)
31	2	25.04	1.82135	0.30144	-3.7	(015)
32	2	26.67	1.71747	0.33901	0.1	(630)
					3.3	(460)
					-3.4	(612)
33	1	26.99	1.69861	0.34658	9.8	(550)
34	2	27.22	1.68534	0.35206	8.3	(225)
35	1	27.48	1.67062	0.35829	1.6	(533)
					-8.7	(551)
36	2	28.23	1.62975	0.37649	4.5	(080)
37	2	29.45	1.56792	0.40676	-0.2	(372)
					-4.0	(711)
38	1	29.78	1.55211	0.41509	0.2	(470)
39	1	31.27	1.48513	0.45338	-7.8	(731)
40	2	33.56	1.39449	0.51423	-1.2	(355)
					-1.3	(283)
					-3.1	(810)
					-8.3	(481)
41	1	35.85	1.31626	0.57717	3.7	(426)

führte zur Berichtigung einiger Indizes. Die beiden Schritte – Ausgleich und Vergleich – wurden wiederholt, bis sich der Fehler der Gitterparameter nicht mehr änderte.

Gitterkonstanten von $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$:

$$a = 11.217 \pm 7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$$

$$b = 13.046 \pm 8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$$

$$c = 9.191 \pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$$

Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle: $Z = 6$

Pyknometrisch bestimmte Dichte: $\rho_{\text{pyk.}} = 2.59 \text{ g cm}^{-3}$

Röntgenographisch bestimmte Dichte: $\rho_{\text{röntg.}} = 2.564 \text{ g cm}^{-3}$

In Tabelle 1 sind die gemessenen relativen Intensitäten I_0 , die Glanzwinkel ϑ_0 , die Netzebenenabstände d_0 , die Q_0 -Werte, die Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Q -Werten ($Q_0 - Q_c$) und die Miller'schen Indizes (hkl) angegeben. Ist die Bedingung $|Q_0 - Q_c| \leq s_Q$ (Standard-Abweichung der Q_0) erfüllt, sind die (hkl)-Werte aller Reflexe aufgeführt, die innerhalb des Intervalls $Q_0 \pm s_q$ liegen.

Literatur

1. E. N. DEICMAN und I. V. TANANAJEV, J. Anal. Chem., (UdSSR) 8 (1962) 250.
2. J. D. FRIDMAN und S. D. GOROCHOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat., 5 (1969) 515.
3. H. NEFF, Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse, R. Oldenbourg, München, 1962. p. 272.

4. G. GATTOW und H. PIOTTER, Z. anorg. allg. Chem., 336 (1965) 1.
 5. G. HAESELER, Wiss. Z. TH Chemie Merseburg, 6 (1964) 356.
 6. R. MÖBIUS, Wiss. Z. TH Chemie Merseburg, 7 (1965) 283.

RÉSUMÉ — Le fluorure d'erbium hydraté ($\text{ErF}_3 \cdot 1.1 \text{H}_2\text{O}$) forme dans l'acide oxalique fluorooxalate d'erbium tétrahydraté ($\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), un précipité consistant à gros cristaux insoluble dans les acides et bases dilués, mais soluble dans l'acide sulfurique concentré. Au cours de sa décomposition thermique on obtient $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; ErFC_2O_4 , ErOF et $\text{ErO}_{1.5}$. $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ a une structure cristalline orthorhombique avec les paramètres suivants: $a = 11.217 \pm 0.007 \text{ \AA}$, $b = 13.046 \pm 0.008 \text{ \AA}$, $c = 9.191 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $Z = 6$.

ZUSAMMENFASSUNG — Erbiumfluorhydrat $\text{ErF}_3 \cdot 1.1 \text{H}_2\text{O}$ bildet in Oxalsäurelösungen Erbiumfluorooxalattetrahydrat $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Das $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ist grobkristallin, unlöslich in verdünnten Säuren und Laugen und löslich in konzentrierter Schwefelsäure. Beim thermogravimetrischen Abbau bildet es die Verbindungen $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ErFC_2O_4 , ErOF und $\text{ErO}_{1.5}$. Die Kristallstruktur des $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ist orthorhombisch mit den Gitterkonstanten $a = 11.217 \pm 0.007 \text{ \AA}$, $b = 13.046 \pm 0.008 \text{ \AA}$, $c = 9.191 \pm 0.005 \text{ \AA}$ und $Z = 6$.

Резюме — Гидрат фторида эрбия $\text{ErF}_3 \cdot 1.1 \text{H}_2\text{O}$, образующийся в растворе щавелевой кислоты с четырехводным фтороксалатом эрбия $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, является грубо-кристаллическим веществом, не растворяется в разбавленных кислотах и основаниях, и растворяется в концентрированной серной кислоте. В ходе термораспада образуются следующие соединения: $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ErFC_2O_4 , ErOF и $\text{ErO}_{1.5}$. Кристаллическая структура $\text{ErFC}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ является орторомбической с константами решетки $a = 11,217 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $b = 13,046 \pm 0,008 \text{ \AA}$, $c = 9,191 \pm 0,005 \text{ \AA}$ и $Z = 6$.