

# Über die vierwertigen Verbindungen des Praseodyms, 2. Mitt.:

## Komplexe Oxalate des vierwertigen Praseodyms

Von

**Sw. Pajakoff**

Aus dem Institut für Verfahrenstechnik und Technologie der Brennstoffe  
der Technischen Hochschule in Wien

(Eingegangen am 26. Februar 1963)

Durch Umsetzung von Praseodym(IV)-hydroxyd mit ammoniakal. Ammonoxalatlösung wurden Hydrate des Ammonium-Praseodym(IV)-oxalats mit der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_4[\text{Pr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $(\text{NH}_4)_4[\text{Pr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  gewonnen. Die Reaktionsfähigkeit, die Löslichkeit und die oxydierende Wirkung dieser Verbindungen wurden untersucht. Magnetische Messungen zeigen eindeutig, daß in diesen Verbindungen das Praseodym in vierwertiger Form vorliegt.

Es ist bekannt, daß Cer(IV)-ionen mit Liganden, welche ein großes Ionenpotential und ein großes Dipolmoment aufweisen, stabile Acido-komplexverbindungen geben. Sogar mit reduzierend wirkenden Liganden können die Cer(IV)-ionen verhältnismäßig stabile Acidokomplexe bilden. Ein Beispiel für solche Cer(IV)-komplexe sind die Cer(IV)-oxalate. *Berzelius*<sup>1</sup> beschreibt die Cer(IV)-oxalate als gelbe kristalline Pulver, ohne dabei die Herstellungsweise und die Zusammensetzung anzugeben. Später berichtet *Orlow*<sup>2</sup> über die Cerioxalatokomplexverbindungen einer hypothetischen Cerioxalsäure  $\text{H}_4[\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ . Neuere Literaturstellen behandeln die gemischten Cer(IV)-oxalato-sulfatokomplexe, Cer(IV)-carbonato-sulfatokomplexe und Cer(IV)-carbonato-fluorokomplexe<sup>3</sup>. Von den Praseodymoxalaten wird nur das Praseodym(III)-oxalat erwähnt, während die Existenz eines Praseodym(IV)-oxalates nirgends angedeutet wird.

<sup>1</sup> *J. J. Berzelius*, zit. in *Gmelin-Kraut*, Handbuch d. anorg. Chem., Bd. 6, 2, 226 (1932).

<sup>2</sup> *N. Orlow*, *J. physie. org. Chem.* **1**, 60, 515 (1928).

<sup>3</sup> *V. A. Golovņyna*, *L. A. Pospelova* und *G. T. Bolotova*, *Zh. neorg. khim.* (russ.) **5**, 2204 (1960).

In vorliegender Arbeit konnte die Existenz von wohldefinierten Praseodym(IV)-oxalatkomplexen bewiesen werden. Es werden ihre Herstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften beschrieben.

### Experimenteller Teil

#### Herstellung und Zusammensetzung von kristallisierten Hydraten des Ammonium-Praseodym(IV)-oxalats

Als Ausgangsmaterial diente Praseodym(IV)-hydroxyd, das mit ammoniakal. Ammonoxalatlösung einige Tage bei Zimmertemp. und pH 8—8,5 digeriert wurde. Das Hydroxyd wandelte sich in eine weißlichgelbe kristalline Masse um. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit ammoniakal. Ammonoxalatlösung (pH 8—8,5) gründlich ausgewaschen und die Kristalle zuerst bei Zimmertemp. und dann bei 80°C getrocknet.

Der Praseodymgehalt wurde folgendermaßen bestimmt: Durch thermische Zersetzung bei 650°C wurde in Oxyd übergeführt. Das Oxyd wurde mit konz. HNO<sub>3</sub> befeuchtet, bei 700°C quantitativ in Pr<sub>4</sub>O<sub>7</sub> übergeführt und als solches gewogen. Der Gehalt an Oxalat- und NH<sub>4</sub>-Ionen wurde nach den üblichen Methoden ermittelt.

Die Analysenergebnisse der wie oben getrockneten Produkte sind in folgenden Tabellen wiedergegeben:

Tabelle 1

20° C	Gew. %	
	ber.	gef.
Pr	20,9	20,93; 20,86; 20,9
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> "	52,2	52,11; 52,14
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10,9	10,64; 10,74; 10,7

Tabelle 2

80° C	Gew. %	
	ber.	gef.
Pr	22,2	22,08; 22,11
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> "	55,2	55,2; 55,18
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	11,4	11,36; 11,36

Diese Analysen entsprechen den Verbindungen (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[Pr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] · 6 H<sub>2</sub>O bzw. (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[Pr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] · 4 H<sub>2</sub>O.

#### Eigenschaften der isolierten Verbindungen

Ammonium-Praseodym(IV)-oxalat ist bei Zimmertemp. an der Luft unbegrenzt stabil. Aus obigen Tabellen ist ersichtlich, daß das bei Zimmertemp. getrocknete Präparat ein Hexahydrat, das bei 80°C getrocknete ein Tetrahydrat darstellt. Das bei 80°C getrocknete Präparat erleidet nur eine

geringe Zersetzung. Magnetische Messungen\* ergaben, daß beide Verbindungen das *Curie-Weißsche* Gesetz befolgen. Die gefundenen magnetischen Momente liegen für  $(\text{NH}_4)_4[\text{Pr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  bei  $\mu = 2,60 \mu_{\text{B}}$  und für  $(\text{NH}_4)_4[\text{Pr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  bei  $\mu = 2,66 \mu_{\text{B}}$ . Die Messungen zeigen eindeutig, daß in diesen Verbindungen das Praseodym(IV) vorliegt, da für Praseodym(IV)  $\mu_{\text{ber.}} = 2,56 \mu_{\text{B}}$ , während für Praseodym(III)  $\mu_{\text{ber.}} = 3,61 \mu_{\text{B}}$ . Zu diesen Meßdaten ist zu bemerken, daß sie für das Tetrahydrat um etwa 0,04 und für das Hexahydrat um etwa 0,1 *Bohrsche* Magnetonen oberhalb der für Praseodym(IV) zu erwartenden Werte liegen. Ammonium-Praseodym(IV)-oxalat und Ammonium-Praseodym(III)-oxalat geben verschiedene charakteristische Röntgendiagramme.

In ammoniakal. Ammonoxalatlösung ist Ammonium-Praseodym(IV)-oxalat leicht löslich. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels bei Zimmertemp. fällt es wieder aus. In alkal. Ammoniumcarbonat-, Ammoniumzitat- und Ammonium-komplexonatlösung ist es ebenfalls leicht löslich. Aus solchen Lösungen scheiden sich langsam zitronengelbe Kristalle aus, welche neben Oxalat noch Carbonat, Citrat oder Komplexonat enthalten.

Die Lösung des Ammonium-Praseodym(IV)-oxalats in ammoniakal. Ammonoxalatlösung weist keine für Praseodym(III) charakteristische Absorptionsmaxima auf. In konz. HCl, HNO<sub>3</sub> und Flußsäure sind die Kristalle leicht löslich und bilden gelbe Lösungen, die sich aber schnell unter Reduktion grün verfärben.

Die oxydierende Wirkung des Praseodym(IV) im Ammonium-Praseodym(IV)-oxalat wurde durch Vermahlen einiger Kristalle mit festem KJ nachgewiesen. Es bildete sich nach der Gleichung  $2 \text{Pr}^{4+} + 2 \text{J}^- = 2 \text{Pr}^{3+} + \text{J}_2$  Jod, welches mit organischen Lösungsmitteln extrahiert werden konnte. Auch durch Vermahlen mit einigen Kristallen Leukomalachitgrün konnte durch das Entstehen von Malachitgrün der Nachweis erbracht werden.

### Diskussion der Ergebnisse

Durch den Nachweis der Existenz von Praseodym(IV)-oxalato-komplexen wird die Ähnlichkeit des Praseodyms (IV) mit dem Cer(IV) deutlich erkennbar. Auch Praseodym(IV)-ionen bilden stabile Praseodym(IV)-acidokomplexe, selbst bei Anwesenheit reduzierend wirkender Liganden. Daß die gemessenen magnetischen Momente geringfügig zu hoch lagen, ist auf das Vorhandensein kleiner Mengen dreiwertigen Praseodyms in den Präparaten zurückzuführen. Allerdings wurden diese Präparate erst einige Monate nach ihrer Herstellung magnetochemisch untersucht. Frische Präparate, die in ammoniakal. Ammonoxalatlösung gelöst wurden, wiesen spektrophotometrisch kein Praseodym(III) auf.

Herrn Prof. DDr. *K. Peters* danke ich für die fördernde Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

\* Für die Durchführung der magnetischen Messungen an seinem Institut und die Anregung hierzu bin ich Herrn Prof. DDr. *W. Klemm*, Münster, zu aufrichtigem Dank verpflichtet.