

Chemie der Seltenerdmetalle, 8. Mitt.¹:

Tartratkomplexe des Lanthans

Von

František Březina

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Palacký-Universität Olmütz
(Olomouc, ČSSR)

und

Jaroslav Rosický

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Karls-Universität Prag (ČSSR)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 25. März 1965)

Es wurde die systematische Untersuchung des Systems im sauren Bereich durchgeführt und die Stoffe der Zusammensetzung* $\text{La}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}[\text{La}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ isoliert. Diese wurden röntgenographisch untersucht und ihre thermische Analyse durchgeführt. Die IR-Absorptionsbanden werden zugeordnet. Auf Grund von pH-Messungen wurden die Dissoziationskonstanten bestimmt.

A systematic investigation of the system in the acidic range was performed, and the compounds* $\text{La}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}[\text{La}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ were isolated. X-ray powder diagrams were taken, and their thermal analysis carried out. The IR-absorption bands were assigned, and the dissociation constants, based on pH-measurements determined.

In der Literatur ist die Darstellung des normalen Lanthantartrates beschrieben, als Ausgangsstoffe sind Lanthannitrat und Alkali-hydrogentartrat angegeben²; der gewonnene Stoff wurde nicht näher charakterisiert, es fehlt auch eine systematische präparative Studie des Systems $\text{La}^{3+}-\text{H}_4\text{T}-\text{OH}^-$. Eine physikalisch-chemische Studie des erwähnten

* $\text{H}_4\text{T} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

¹ 7. Mitt.: *F. Březina, J. Rosický, R. Pastorek*, Mh. Chem. **96**, 553 (1965).

² *P. Pascal*, Nouveau Traité de Chimie Minérale, T. VII, S. 1021, Masson & Cie, Paris 1959.

Systems, in welcher auch die Gleichgewichtskonstanten bestimmt wurden, führte man erst in der letzten Zeit durch. *P. G. Manning*³ benützte zum Studium des Lanthankomplexes mit *rac.* und *meso*-Weinsäure bei pH 4,5 Radioisotopen. *Davidenko*⁴ bestimmte die Gleichgewichtskonstanten mit Hilfe der Löslichkeitsmethode. Im Bereiche $\text{La}^{3+} : \text{H}_4\text{T} = X : Y$ wurde noch keine Untersuchung durchgeführt.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, eine systematische Bearbeitung des Systemes $\text{La}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{OH}^-$ im sauren Bereich durchzuführen, die isolierten Stoffe zu charakterisieren und die Gleichgewichtskonstanten der Komplexe, welche in dem sauersten Bereich des Systems existieren, zu bestimmen.

Ergebnisse und Diskussion

Unsere präparative Arbeit wurde im sauren Bereich des Systems begonnen, wobei das molare Verhältnis der drei Ausgangssubstanzen LaCl_3 ,

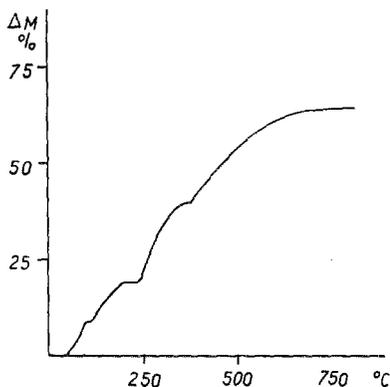


Abb. 1

Abb. 1. Der thermische Zerfall des $\text{La}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, Einwaage 102,0 mg, $3,4^\circ\text{C}/\text{min}$

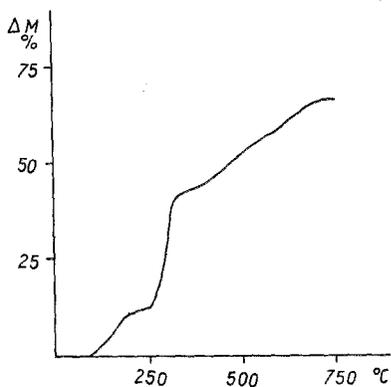


Abb. 2

Abb. 2. Der thermische Zerfall des $\text{H}[\text{La}(\text{H}_2\text{T})_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Einwaage 108,0 mg, $3,4^\circ\text{C}/\text{min}$

H_4T und NaOH in den Werten 1 : 1 : 1, 1 : 1 : 2, 1 : 2 : 2, 1 : 2 : 4, 1 : 3 : 3, 1 : 3 : 6, 2 : 1 : 1 und 2 : 1 : 2 variiert wurde. Stets schied sich spontan das feste $\text{La}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ aus, welches nach Absaugen und Waschen mit Äthanol und Äther bei 40°C getrocknet wurde. $\text{La}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Ber. La 32,00, H_2T^{2-} 51,17. Gef. La 31,67, H_2T^{2-} 51,37.

Die Ergebnisse der thermischen Analyse dieses Stoffes sind in Abb. 1 gezeigt. Aus der graphischen Darstellung ist zu sehen, daß sich das Wasser in Stufen abspaltet; das charakteristische Plateau bei 207°C entspricht $\text{La}_2(\text{H}_2\text{T})_3$. Der Zerfall ist bei 754°C beendet. Als Endprodukt resultiert

³ *P. G. Manning*, *Canad. J. Chem.* **41**, 2566 (1963).

⁴ *N. K. Davidenko*, *Redkozemel. elementy* S. 149; *Izd. Akad. Nauk USSR, Referat, J. Chim.* **21/V/36** (1964).

La_2O_3 . (Die Zusammensetzung des Endproduktes wurde durch Debyeogramme des La_2O_3 kontrolliert.) Wenn wir die Ergebnisse mit dem thermischen Zerfall des Cer(III)-tartrates vergleichen¹, sehen wir, daß bei dessen Zerfall ein vierwertiges Cer resultiert, das dann als positiver Katalysator funktioniert. Das Debyeogramm des Lanthantartrates ist in der Tab. 1 angeführt.

Tabelle 1. Debyeogramme des $\text{H}[\text{La}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
und $\text{La}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

$\text{H}[\text{La}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$		$\text{La}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
11,79	4	13,60	4
10,74	4	9,82	4
9,31	1	8,84	3
8,42	4	8,44	1
8,04	3	7,38	1
6,69	1	6,81	4
5,82	2	6,32	3
5,54	1	5,53	2
5,22	1	5,22	1
4,67	4	4,93	3
4,44	3	4,67	2
4,04	3	4,33	4
3,83	3	4,03	1
3,56	2	3,90	3
3,30	1	3,56	1
3,18	1		
2,89	1	1 = min.	
2,56	1	4 = max.	
		<i>d</i> = in Å	

Herrn Dr. *J. Loub* aus dem Institut für Anorg. Chemie der Karls-Universität in Prag danken wir für die Durchführung der Messungen.

Die Säure der Zusammensetzung $\text{H}[\text{La}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurde in gleicher Weise hergestellt wie die entsprechenden Verbindungen des Cers¹. $\text{H}[\text{La}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Ber. La 28,23, H_2T^{2-} 60,59. Gef. La 28,38, H_2T^{2-} 60,54.

Das Thermogramm dieses Stoffes ist in Abb. 2 gezeigt. Das Wasser spaltet sich kontinuierlich ab. Das Ende der Dehydratation ist vom Anfang des Zerfalles des $\text{H}[\text{La}(\text{H}_2\text{T})_2]$ überdeckt. Der Zerfall dieser Verbindung ist gleichfalls bei über 700°C beendet, Endprodukt ist La_2O_3 (röntgenographisch kontrolliert). Das Debyeogramm des $\text{H}[\text{La}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ist in der Tab. 1 angegeben.

Die IR-Absorptionsfrequenzen von $\text{La}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}[\text{La}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ sind in Tab. 2 angegeben.

Die Ergebnisse des Studiums in Lösung sind in der Tab.3 angeführt. Die Gleichgewichtskonstanten wurden mit Hilfe der Methode nach *Frei*⁵ aus den pH-metrischen Daten berechnet.

Tabelle 2. IR-Spektrum von $\text{H}[\text{La}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{La}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (in Nujol)

	$\text{H}[\text{La}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$		$\text{La}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$		H_4T^6	
$\tilde{\nu}\text{C—O}$	1077, (2)	1145 (3)	1078, (2)	1122 (2)	1105, (3)	1152 (2)
$\tilde{\nu}\text{C—O}, \delta \text{OH}$	1210, (1)	1237 (2)	1190, (1)	1232 (1)	1210, (2)	1234 (2)
	1270, (1)	1290 (2)	1275, (2)	1312 (1)	1275 (2)	
	1310, (2)	1340 (2)		1340 (2)	1340 (1)	
$\tilde{\nu}_s \text{COO}^-$	1415 (2)		1420 (3)			
$\tilde{\nu}_{as} \text{COO}$	1595 (3)		1600 (3)			
$\delta \text{H}_2\text{O}$			1640 (2)			
$\tilde{\nu}\text{COOH}$	1730 (2)				1755, (3)	1770 (3)
$\tilde{\nu}\text{OH—O}$	3270, (3)	3375 (2)	3360 (3)		3380, (2)	3440 (2)

Intensität: 1 = schwach
2 = mittel
3 = stark

Herrn Dr. *K. Mach* danken wir für die Durchführung der Messungen.

Experimenteller Teil

Das Lanthannitrat bzw. -chlorid war p. a.-Qualität (Lachema). NaOH war CO_2 -frei, auch alle anderen benützten Chemikalien waren p. a. (Erzeugnisse der Fa. Lachema). In Lösungen wurde La^{3+} gravimetrisch und chelatometrisch⁷ bestimmt, in festen Proben nur durch Glühen bei 800°C . Die Leitfähigkeit wurde mit dem Konduktoskop IV (Erzeugnis der Fa. Metra) gemessen (Genauigkeit 0,5%). Die Thermische Analyse wurde mit Hilfe von Thermowaagen⁸

⁵ *V. Frei*, Z. physik. Chem. **223**, 289 (1963).

⁶ *V. Frei*, Vlastnosti kyseliny vinné a jejich solí důležité pro studium vřnanových sloučenin, Karls-Universität, Prag 1964.

⁷ *R. Přibil*, Komplexony v chemické analýse, S. 301, NČSAV, Praha 1957.

⁸ *V. Haber, J. Rosický und S. Škramovský*, Silikáty **7**, 95 (1963).

Tabelle 3. $t = 25^\circ \pm 0,02^\circ \text{C}$

$\text{La}^{3+}:\text{H}_3\text{T}:\text{OH}$	[La]	pH	$\alpha \cdot 10^3$	K_{D}
1 : 1 : 0	0,01 m	2,34	4,63	$2,67 \cdot 10^{-3}$
	0,02	2,06	7,61	$3,35 \cdot 10^{-3}$
	0,03	1,94	11,41	$3,71 \cdot 10^{-3}$
1 : 2 : 0	0,01 m	2,18	5,40	$2,86 \cdot 10^{-3}$
	0,02	1,95	8,42	$3,96 \cdot 10^{-3}$
	0,03	1,80	12,63	$4,20 \cdot 10^{-3}$
2 : 1 : 0	0,01 m	2,50	4,33	$1,90 \cdot 10^{-3}$
	0,02	2,25	7,05	$2,75 \cdot 10^{-3}$
	0,03	2,08	10,49	$2,69 \cdot 10^{-3}$
1 : 3 : 0	0,01 m	2,09	5,99	$2,76 \cdot 10^{-3}$
	0,02	1,84	9,26	$2,83 \cdot 10^{-3}$
	0,03	1,67	13,49	$4,26 \cdot 10^{-3}$

α = Spezif. Leitfähigkeit

$$K_{\text{D}} = \frac{[\text{La}^{3+}] \cdot [\text{H}_3\text{T}^-]}{[\text{LaH}_3\text{T}^{2+}]}$$

verfolgt. Die IR-Absorptionsspektren wurden nach der Nujol-Methode von Dr. K. Mach (aus dem Physik.-Chem. Institut, Tschechoslow. Akad. der Wissenschaften, Prag) mit einem Zeiss-Jena-Spektrographen U-10 registriert. Die weitere Methode entspricht der Arbeit¹.

Die Autoren danken Herrn Dr. V. Frei, CSc, aus dem Institut für Anorganische Chemie der Karls-Universität in Prag, für wertvolle Diskussionen bei dieser Arbeit.