

Chemie der Seltenerdmetalle, 10. Mitt.:

Komplexverbindungen des Lanthans mit Äpfelsäure

Von

František Březina

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Dezember 1965)

Es wurde präparativ das System $\text{LaCl}_3\text{—H}_3\text{M—KOH}$ ** studiert. Die Verbindungen LaH_3M_2 , $\text{La}_2\text{H}_3\text{M}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{LaM} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_5\text{LaH}_4\text{M}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden isoliert und ihre Löslichkeit sowie Temperaturstabilität bestimmt; ferner wurden Debyeogramme und Infrarotspektren aufgenommen.

The system $\text{LaCl}_3\text{—H}_3\text{M—KOH}$ ($\text{H}_3\text{M} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) was studied, and the compounds LaH_3M_2 , $\text{La}_2\text{H}_3\text{M}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{LaM} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_5\text{LaH}_4\text{M}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ isolated. Their solubilities and stability towards temperature changes were determined, and the powder diagrams as well as the I. R. spectra recorded.

Im Rahmen des systematischen Studiums der Komplexverbindungen der Seltenerdmetalle mit organischen Hydroxysäuren beschäftigten wir uns mit dem Studium der Lanthansalze der Äpfelsäure. In der Literatur fanden wir keine Arbeit über die Darstellung dieser Verbindungen, und es fehlt auch jede physikalisch-chemische Untersuchung dieses Systems in fester Phase.

Ergebnisse und Diskussion

Das Studium wurde mit einer systematischen Präparation im System $\text{LaCl}_3\text{—H}_3\text{M—KOH}$ angefangen **. Die einzelnen Komponenten wurden im Verhältnis $\text{LaCl}_3:\text{H}_3\text{M}:\text{KOH} = x:y:z$ (wobei $x = 1, 2, y = \frac{1}{2}, 1, 2, 3$

* 9. Mitt.: F. Březina, R. Pastorek und L. Halberštát, Acta Univ. Palack., im Druck; in der Reihe „Koordinationsverbindungen von organischen Oxosubstanzen“, 29. Mitt.

** ($\text{H}_3\text{M} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$).

und $z = 0, 1, 2 \dots 12$) vermischt. Die Ausgangslösungen waren $0,5 m$ und wurden in der oben angeführten Reihenfolge zur Reaktion gebracht.

Tabelle 1. Debyeogramme des LaH_3M_2

d (Å)	I
7,37	3
5,54	4
4,23	3
3,71	3
3,30	3
3,03	2
2,80	1
2,64	3
2,37	1
2,15	1
2,06	2
1,97	1
1,86	1
1,70	1

Es wurde so viel KOH zugegeben, daß auf *ein* Äquivalent H_3M maximal 4 Äquivalente KOH fielen. Wenn nach der Vermischung der Lösungen

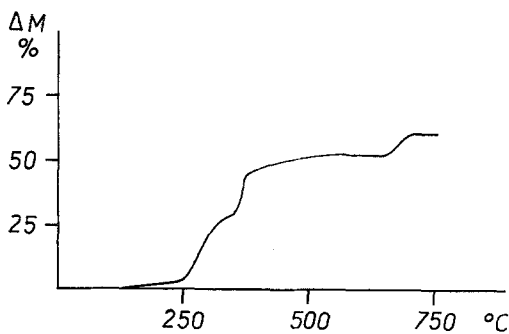


Abb 1. Der thermische Zerfall des LaH_3M_2 . Einwaage $0,04485 \text{ g}$.

kein Niederschlag ausfiel, wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad abgedampft; wenn auch dann keine festen Stoffe resultierten, wurde Äthanol bzw. Methanol zugegeben. Der ausgeschiedene Stoff wurde in allen Fällen abgesaugt, mit Wasser, Äthanol und Äther durchgewaschen und bei 40°C getrocknet. Die Ergebnisse der Analyse zeigen, daß die einzigen chemischen Individuen in dem System folgende drei sind:

1. LaH_3M_2 : Ber. La 34,38, HM^{2-} 65,38. Gef. La 34,34, HM^{2-} 65,19.

Dieses Salz entsteht im sauren Bereich des Systems (nachgewiesen beim Verhältnis 1:1:1 und 1:2:2), man kann es aber ebenso durch Lösen von La_2O_3 bzw. $\text{La}(\text{OH})_3$ in Äpfelsäure erhalten. Es ist gut in Wasser löslich, beim längeren Erhitzen auf dem Wasserbad geht es aber in eine

schwer lösliche Form über (seine Löslichkeit bei $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ ist $1,91 \pm \pm 0,05 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter).

2. $\text{La}_2\text{H}_3\text{M}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$: Ber. La 36,36, HM^{2-} 51,86. Gef. La 36,52, HM^{2-} 52,38.

Diese Verbindung entsteht im System bei den Verhältnissen 1:1:2, 1:2:4, 1:3:3, 1:3:6. Man kann sie auch durch Eingießen einer Lösung von K_2HM in die Lösung des LaCl_3 erhalten. Bei dieser Darstellung ist es aber nötig vorsichtig zu arbeiten, denn es fällt sehr leicht im Gemisch mit $\text{LaM} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ aus. Die Löslichkeit ist $1,04 \cdot 10^{-3}$ ($\pm 0,05 \cdot 10^{-3}$) Mol/Liter (bei $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$).

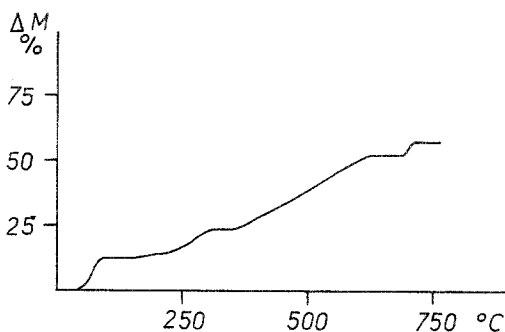


Abb. 2. Der thermische Zerfall des $\text{La}_2\text{H}_3\text{M}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.
Einwaage 0,0434 g.

3. $\text{LaM} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$: Ber. La 42,87, M^{3-} 40,48. Gef. La 42,85, M^{3-} 40,84.

Dieses Salz wurde im untersuchten System beim Verhältnis 1:1:3 und 2:1:3 nachgewiesen. Die Löslichkeit ist $0,93 \pm 0,03 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter (bei $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$).

Weiters wurden die Umsetzungen von $\text{LaM} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit 1, 2... 5 KOH bzw. LaH_3M_2 mit 1, 2... 5 KOH verfolgt. In keinem Fall wurde eine weitere Verbindung nachgewiesen. Es gelang uns auch nicht, neue chemische Individuen durch Lösen von $\text{La}_2\text{H}_3\text{M}_3$ in anorganischen Säuren zu finden. Wenn zur Lösung H_2SO_4 (5%) benützt wurde, fiel auf dem Wasserbade

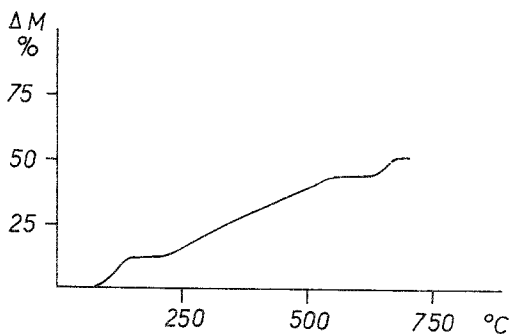


Abb. 3. Der thermische Zerfall des $\text{LaM} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.
Einwaage 0,0496 g.

aus der Lösung $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ aus. Mit 0,5 m-HCl gelang es uns nicht, die Lösung zur Kristallisation zu bringen. Durch Fällen mit Äthanol wurden Gemische mit sehr niedrigem Cl-Gehalt gefunden. Die Cl-Ionen aus so hergestellten Salzen ließen sich mit Äthanol auswaschen; darin unterscheiden sich die Salze der Äpfelsäure von denen der Weinsäuren (z. B. wurden Stoffe der Zusammensetzung $\text{YH}_2\text{TCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt¹).

¹ R. Pastorek und F. Březina, nicht veröffentlichte Versuche.

Tabelle 2. Wellenzahlen und Intensitäten der Absorptionsmaxima der untersuchten Substanzen

Verbindung	$\nu_{\text{C-O}}$ Alkohol	$\nu_{\text{C-O, } \delta \text{O-H}}$ Alkohol und Carboxyl	ν_{COO^-}	$\nu_{\text{as COO}^-}$	ν_{COOH}	$\nu_{\text{OHO, } \nu_{\text{OH}}}$
LaH_3M_2	1050, 1122 (2) (2)	1200, 1225, 1268, 1355 (3) (2) (2) (2)	1402 (3)	1595 (3)	1725 (3)	3175, 3325 (2) (2)
$\text{La}_2\text{H}_3\text{M}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1045, 1098 (1) (2)	1215, 1273, 1310, 1325 (1) (2) (2) (2)	1400 (3)	1593 (3)		3325--50 (3)
$\text{K}_5\text{LaH}_4\text{M}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1045, 1098 (1) (2)	1205, 1325 (1) (2)		1593 (3)		3275, 3360 (2) (2)
$\text{LaM} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1045, 1105 (1) (2)	1210, 1275, 1330 (1) (1) (2)		1590 (3)		3400 (3)

Herrn Dr. K. Mach aus dem Institut für physikalische Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag, danken wir für die Durchführung der Messungen.

Das frisch ausgeschiedene $\text{La}_2\text{H}_3\text{M}_3$ ist gut löslich in überschüssigen K_2HM . Die entstandene Lösung kristallisierte nicht, mit Methanol wurde aus ihr ein Salz folgender Zusammensetzung erhalten:



Ber. K 22,20, La 15,77,

HM^2 -59,99.

Gef. K 22,00, La 15,39,

HM^2 -61,05.

Es ist in Wasser sehr gut löslich.

Die Tab. 1 zeigt das Debyeogramm des LaH_3M_2 . Die Intensitäten wurden subjektiv gewertet, und zwar 1... min., 4... max. (in der Tab. 1 der 8. Mitt. [F. Březina und J. Rosický, Mh. Chem. 96, 1025 (1965)], wurde irrtümlich der Wert $2d$ statt d angegeben; wir bitten um Richtigstellung]. Die anderen isolierten Stoffe sind röntgenographisch amorph.

Zum Studium der Temperaturstabilität wurden Thermowaagen nach² benutzt. Abb. 1 zeigt die thermogravimetrische Kurve der Zersetzung von LaH_3M_2 , Abb. 2 von $\text{La}_2(\text{HM})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und Abb. 3 von $\text{LaM} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (Das Salz

² V. Haber, J. Rosický und S. Škravovský, Silikáty 7, 95 (1963).

$K_5LaH_4M_4 \cdot H_2O$ wurde noch nicht näher studiert. Es unterscheidet sich nämlich von allen zur Zeit bekannten analogen Verbindungen. Trotzdem ist seine chemische Individualität noch ungewiß.) Aus den Diagrammen können wir entnehmen, daß im $La_2H_3M_3 \cdot 5 H_2O$ das Wasser nicht sehr fest gebunden ist. Die Dehydratation beginnt bei niedrigerer Temperatur; im Falle von $La_2H_3M_3 \cdot 5 H_2O$ ist alles Wasser schon bei $85^\circ C$, bei $LaM \cdot 3 H_2O$ sind $2 H_2O$ bei $145^\circ C$ abgespalten. Die eigentliche Spaltung beginnt bei LaH_3M_2 bei $107^\circ C$, eine heftige Spaltung setzt bei $242^\circ C$ ein. Der thermische Zerfall verläuft in zwei Wellen, die dritte Welle entspricht schon dem Zerfall des anorganischen Rückstandes.

Das Salz $La_2H_3M_3$ beginnt bei $140^\circ C$ zu zerfallen, ein deutlicher Zerfall verläuft ab $195^\circ C$, und zwar in zwei Wellen. Am stabilsten ist $LaM \cdot H_2O$, welches von $180^\circ C$ an zerfällt, der Zerfall verläuft in einer Welle. In allen Fällen geht er über $La_2O_3 \cdot CO_2$ (letzte Welle), und als Endprodukt resultiert La_2O_3 (röntgenographisch kontrolliert).

Die Infrarotspektren der untersuchten Stoffe sind in Tab. 2 aufgezeichnet. Die Klassifikation der Absorptionsmaxima wurde auf Grund der Literaturangaben^{3, 4, 5} durchgeführt. Es wurden die Absorptionsmaxima folgender Funktionsgruppen verfolgt: Valenzschwingung der Kohlenstoff—Sauerstoffbindung in der Carboxyl- und alkohol. Gruppe und die Valenzschwingung des nichtdissoziierten Carboxyls, die Valenz- und Deformationsschwingung der Sauerstoff—Wasserstoffbindung. Aus Tab. 2 ist zu entnehmen, daß im Falle des LaH_3M_2 der größte Teil der Carboxyle dissoziiert ist. Diese haben praktisch gleiche Banden und sind darum in der gleichen Weise koordiniert. Bei den anderen Verbindungen sind alle Carboxyle dissoziiert. Die Banden dieser Carboxyle sind gleich und sind also äquivalent am Metall koordiniert. Das Spektrum des $K_5LaH_4M_4 \cdot H_2O$ unterscheidet sich deutlich vom Spektrum des K_2HM^6 ; es liegt also nicht etwa ein Gemisch vor, dessen Komponente K_2HM wäre.

Experimenteller Teil

Alle benützten Chemikalien waren p. a. Erzeugnisse der Fa. Lachema. Das Lanthan wurde gravimetrisch und chelatometrisch bestimmt⁷, die HM^2 -Ionen nach⁸, die Cl^- -Ionen chelatometrisch nach⁹, Kalium gravi-

³ L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen, London 1954; russische Übersetzung, Izd. Inostr. Lit., Moskau 1957.

⁴ L. L. Ševčenko, Usp. Khim. **32**, 457 (1963).

⁵ G. V. Juchněvič, Usp. Khim. **32**, 1397 (1963).

⁶ F. Březina, bisher nicht veröffentlicht.

⁷ R. Příbil, Komplexony v chemické analýze, S. 277, NČSAV, Praha 1957.

⁸ V. Frzi, Českoslov. farm. **11**, 397 (1962).

⁹ R. Příbil, l. c.⁷, S. 301.

metrisch mittels Tetraphenylbornatrium. Bei der Bestimmung der Löslichkeit wurden die Proben im Hoeppler-Ultrathermostat temperiert. Die Debyeogramme wurden mit dem Apparat Mikrometa 2 (Chirana) durchgeführt, Kammerdurchmesser 57,3 mm (Chirana), Exposition 1 Stde., Cu-Röhre, Ni-Filter, 23 mA, 30 kV. Die Thermogramme wurden auf Thermowaagen mit automatischem Schreiber durchgeführt (Schnelligkeit des Temperaturanstieges 2,5° C/min.). Die Totaldifferenz ΔM wurde mittels analytischer Waagen nach Beendigung des thermischen Zerfalles kontrolliert. Die Temperatur wurde mit einer Genauigkeit von $\pm 2^\circ\text{C}$ abgelesen. Die Infrarotspektren wurden mittels eines Zeiss-Zweistrahlenspektrometers UR-10 mit Nujol-Technik durchgeführt. Der mittlere Fehler bei der Registrierung der Wellenzahl betrug $\pm 5\text{ cm}^{-1}$. Schwache Intensität der Absorptionsbanden wurde subjektiv mit 1, mittlere mit 2 und starke mit 3 bewertet.

Einige Bestimmungen wurden im Institut für Anorganische Chemie der Karls-Universität in Prag durchgeführt. Ich danke Herrn Prof. Dr. *Škramovský*, D. Sc., für die Ermöglichung dieses Studiumaufenthaltes.