

Chemie der Seltenerdmetalle, 15. Mitt.*:

Chlortartratkomplexe der Seltenerdmetalle des Typs
 $\text{LnH}_2\text{TCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Von

Richard Pastorek und František Březina

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Oktober 1966)

Es wurden Komplexe des Typs $\text{YH}_2\text{TCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaH}_2\text{TCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CeH}_2\text{TCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ isoliert. Die Individualität der Verbindungen wurde mit Hilfe der Thermoanalyse, IR-Absorptionsspektren und Röntgenstreuung geklärt.

Complexes of the types $\text{YH}_2\text{TCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaH}_2\text{TCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CeH}_2\text{TCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were isolated, and the compounds characterized by thermogravimetric analysis, I. R. spectroscopy and X-ray diffraction.

In unseren vorhergegangenen Arbeiten haben wir uns mit dem systematischen Studium des Systems $\text{Y}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{OH}^{-1,2}$, $\text{La}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{OH}^{-3,2}$, $\text{Ce}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{OH}^{-4,2}$ im sauren Bereich beschäftigt. An Hand von pH-Messungen haben wir Gleichgewichtskonstanten der Komplexe festgestellt, die in diesen Systemen existieren, und haben auch Verbindungen des Typs $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}[\text{Ln}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ isoliert. In diesen Arbeiten sind die betreffenden Literaturangaben der angeführten Problematik zusammenfassend wiedergegeben.

* $\text{Ln} = \text{Y, La, Ce}$; $\text{H}_4\text{T} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

¹ R. Pastorek, F. Březina und J. Rosický, Mh. Chem. **97**, 454 (1966).

² R. Pastorek und F. Březina, Mh. Chem. **97**, 1095 (1966).

³ F. Březina und J. Rosický, Mh. Chem. **96**, 1025 (1965).

⁴ F. Březina, J. Rosický und R. Pastorek, Mh. Chem. **96**, 553 (1965).

Ergebnisse

Die Existenz der Komplexe LnH_2T^+ in der Lösung haben wir bei physiko-chemischen Studien der entsprechenden Systeme nachgewiesen. Es ist uns nicht gelungen, diese Verbindungen im festen Zustand präpara-

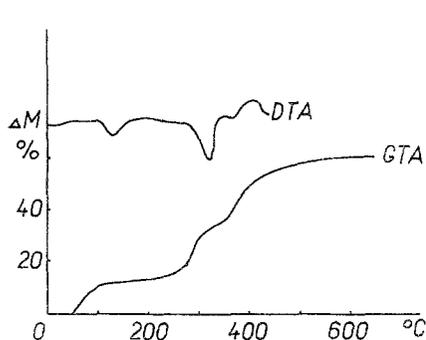


Abb. 1.

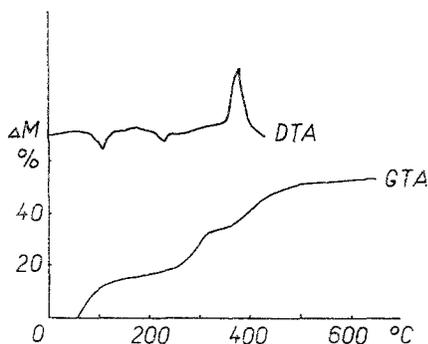


Abb. 2.

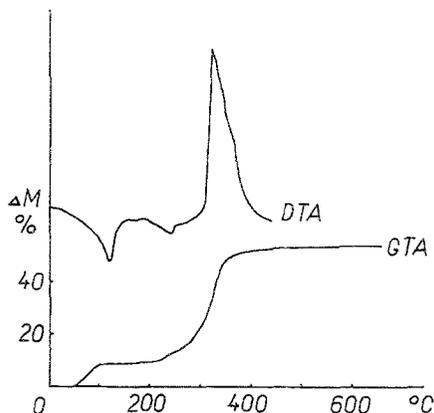


Abb. 3.

Abb. 1. Der thermische Zerfall des $YH_2TCl \cdot 2H_2O$. Einwaage 101,6 mg

Abb. 2. Der thermische Zerfall des $LaH_2TCl \cdot 3H_2O$. Einwaage 106,4 mg

Abb. 3. Der thermische Zerfall des $CeH_2TCl \cdot 3H_2O$. Einwaage 95,5 mg

tiv darzustellen, auch wenn das relative Verhältnis aller drei Komponenten systematisch geändert wurde. Ebenfalls erfolglos waren die Versuche, diese Verbindungen durch Lösen von $Ln_2(H_2T)_3 \cdot xH_2O$ in verd. Salzsäure herzustellen. Deshalb wurden die quartären Tartrate der zugehörigen Metalle mit der Zusammensetzung $Ln_4T_3 \cdot xH_2O$ ($Y_4T_3 \cdot 14 H_2O$, $La_4T_3 \cdot 12 H_2O$, $Ce_4T_3 \cdot 14 H_2O$) verwendet, die beim Mischen von m -Lösungen im Molarverhältnis $LnCl_3 : H_4T : KOH = 4 : 3 : 12^5$ ausfielen. Sie wurden in

⁵ R. Pastorek, unveröffentlicht.

kalter 20proz. HCl aufgelöst, die gewonnenen Lösungen filtriert und auf dem Wasserbad eingedickt. Im Falle der Yttriums schieden sich weiße Kristalle aus, bei Lanthan und Cer entstanden bloß dicke Sirupe, die auch

Tabelle 1. Der thermische Zerfall des $YH_2TCl \cdot 2 H_2O$

<i>DTA</i>		<i>GTA</i>
50°		Anfang des Zerfalles
90°	Anfang des 1. Endo-Effektes	
130°	Höhepunkt des 1. Endo-Effektes	
210°	Anfang des 2. Endo-Effektes	1. Beschleunigung des Zerfalles
323°	Höhepunkt des 2. Endo-Effektes	
345°		2. Beschleunigung des Zerfalles
420°	Höhepunkt des Exo-Effektes	
750°		Ende des Zerfalles

Tabelle 2. Der thermische Zerfall des $LaH_2TCl \cdot 3 H_2O$

<i>DTA</i>		<i>GTA</i>
58°	Anfang des 1. Endo-Effektes	Anfang des Zerfalles
107°	Höhepunkt des 1. Endo-Effektes	
172°	Anfang des 2. Endo-Effektes	1. Beschleunigung des Zerfalles
230°	Höhepunkt des 2. Endo-Effektes	
360°		2. Beschleunigung des Zerfalles
377°	Höhepunkt des Exo-Effektes	
650°		Ende des Zerfalles

Tabelle 3. Der thermische Zerfall des $CeH_2TCl \cdot 3 H_2O$

<i>DTA</i>		<i>GTA</i>
35°	Anfang des 1. Endo-Effektes	
50°		Anfang des Zerfalles
115°	Höhepunkt des 1. Endo-Effektes	
180°	Anfang des 2. Endo-Effektes	1. Beschleunigung des Zerfalles
237°	Höhepunkt des 2. Endo-Effektes	
320°	Höhepunkt des Exo-Effektes	
650°		Ende des Zerfalles

nach 24stdg. Stehen keine Kristallbildung aufwiesen, aber auf Zusatz von Äthylalkohol Kristalle ausschieden. Nach drei Tagen wurden die Niederschläge abgesaugt, gründlich mit Alkohol gewaschen (bis das Filtrat mit $AgNO_3$ keinen Niederschlag von $AgCl$ aufwies), mit Äther gewaschen und schließlich mit Hilfe einer Infrarotlampe bei 40° C getrocknet. Im Falle des Yttriums wurden ausgeschiedene Kristalle erst abgesaugt, dann 3 Tage mit Alkohol ausgelaugt; weiter wurde wie oben verfahren.

Tabelle 4. Debyeogramme des $YH_2TCl \cdot 2H_2O$, $LaH_2TCl \cdot 3H_2O$ und $CeH_2TCl \cdot 3H_2O$

$YH_2TCl \cdot 2H_2O$		$LaH_2TCl \cdot 3H_2O$		$CeH_2TCl \cdot 3H_2O$			
d	I	d	I	d	I	d	I
6,56	3	5,91	4	5,91	4	1,89	2
5,50	3	5,34	4	5,34	4	1,84	2
4,96	4	4,35	3	4,35	3	1,79	1
4,51	3	3,97	4	3,99	4	1,76	1
4,14	2	3,71	4	3,65	4	1,70	3
3,69	1	3,30	2	3,30	2	1,67	1
3,32	3	3,08	3	3,08	2	1,59	2
3,10	2	2,64	3	2,92	1	1,54	1
2,70	4	2,52	2	2,83	1	1,50	1
2,48	2	2,43	1	2,71	1	1,40	1
2,43	2	2,30	3	2,64	4	1,38	1
2,24	3	2,20	2	2,50	3	1,34	2
2,15	2	2,12	1	2,37	1	1,30	1
1,97	1	2,09	2	2,28	3	1,27	1
1,87	1	1,86	1	2,17	4	1,20	2
1,80	2	1,76	1	2,10	1	1,15	1
1,74	2	1,70	1	2,09	2	1,13	1
1,57	1	1,20	1	1,93	1	1,11	1
1,44	1	1,15	1				
1,40	1	1,10	1				
1,36	1						
1,33	1						

1 = min.
4 = max.
 d = in Å

Tabelle 5. Wellenzahlen und Intensitäten der Absorptionsmaxima der untersuchten Substanzen

	$YH_2TCl \cdot 2H_2O$		$LaH_2TCl \cdot 3H_2O$		$CeH_2TCl \cdot 3H_2O$		
$\tilde{\nu}C-O$	1070	1133	1067	1130	1065	1130	1157
	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	(1)
	1188				1171	1184	
	(1)				(1)	(1)	
$\tilde{\nu}C-O; \delta O-H$	1251	1253	1210	1257	1210	1220	1235
	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
	1285	1330	1278	1315	1260	1277	1285
	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
	1340		1356		1308	1323	
	(2)		(1)		(1)	(1)	
$\tilde{\nu}_s COO^-$	1420	1435	1408		1413		
	(3)	(3)	(3)		(3)		
$\tilde{\nu}_{as} COO^-$	1610		1604		1601		
	(3)		(3)		(3)		
$\tilde{\nu}OH-O; \tilde{\nu}OH$	3385		3410	3438	3390		
	(3)		(3)	(1)	(3)		

Intensität: (1) = schwach; (2) = mittel; (3) = stark.

Die gewonnenen Präparate wurden analysiert, wodurch die Zusammensetzung $LmH_2TCl \cdot xH_2O$ bestätigt wurde.

$YH_2TCl \cdot 2 H_2O$.	Ber. Y 28,83, H_2T^{2-} 48,01, Cl^- 11,50. Gef. Y 28,66, H_2T^{2-} 47,67, Cl^- 11,16.
$LaH_2TCl \cdot 3 H_2O$.	Ber. La 36,90, H_2T^{2-} 37,57, Cl^- 9,49. Gef. La 36,50, H_2T^{2-} 37,96, Cl^- 9,53.
$CeH_2TCl \cdot 3 H_2O$.	Ber. Ce 37,10, H_2T^{2-} 38,94, Cl^- 9,39. Gef. Ce 36,90, H_2T^{2-} 38,55, Cl^- 9,44.

Die Ergebnisse der Thermoanalyse der gewonnenen Präparate zeigen die Abb. 1—3 sowie Tab. 1—3. Als Endprodukte des Zerfalls wurden Y_2O_3 , La_2O_3 und CeO_2 gefunden, die voraussichtlich mit einer geringen Menge des entsprechenden Oxidchlorids verunreinigt sind. Die Debyeogramme der Endprodukte stimmten mit denen der entsprechenden Oxide überein. Bei der Analyse wurde in allen drei Fällen ein kleinerer Gehalt an Metall als den Oxiden entspricht, festgestellt. Die Ergebnisse der Röntgenstreuung der untersuchten Komplexe sind in der Tab. 4, ihre IR-Absorptionsspektren in der Tab. 5. zusammengefaßt.

Beim Yttrium wurden Versuche zur Herstellung der Komplexe des Typs YH_3T^{2+} und $Y_2H_2T^{4+}$ durchgeführt, deren Existenz beim Studium der Lösungen erwiesen wurde. Zu diesem Zwecke wurde Chloridtartrat $YH_2TCl \cdot 2 H_2O$ noch einmal im großen Überschuß von 20proz. HCl aufgelöst, die Lösung 3 Tage stehengelassen und dann mit absoluten Alkohol durchgewaschen.

Die Analyse zeigte, daß die Zusammensetzung des Stoffes unverändert blieb. Wir haben uns bemüht, $Y_2H_2TCl_4$ durch Mischung von $Y_4T_3 \cdot 14 H_2O$, $YCl_3 \cdot 6 H_2O$ und 20proz. HCl in den molaren Mengen 1:2:6 herzustellen. Nach der Eindickung der entstehenden Lösung auf dem Wasserbad schieden sich weiße Kristalle aus, die nach der Isolierung analysiert wurden. Auf Grund der Analyse wurden sie als $YH_2TCl \cdot 2 H_2O$ erkannt. Die analogen Reaktionen beim Lanthan und Cer wurden nicht durchgeführt.

Diskussion

Die Ergebnisse der Thermoanalyse haben gezeigt, daß *DTA*-Kurven bei allen drei Stoffen zwei Endoeffekte und einen Exoeffekt ausweisen. Man muß einen Endoeffekt der Dehydratation zuschreiben, deren Ende vom Anfang des Zerfalls des organischen Bestandteiles überdeckt ist. An den *GTA*-Kurven beobachten wir keine ausgeprägten Plateaus. Der Zerfall des organischen Bestandteiles ist an den *GTA*-Kurven mit dem des Stoffverlustes, in den *DTA*-Kurven vom zweiten Endoeffekt begleitet. Wahr-

scheinlich muß man den Exoeffekt; in den *DTA*-Kurven den Reaktionen der Zerfallsprodukte zuschreiben. Yttrium gibt den stabilsten Komplex. Das Studium der IR-Absorptionsspektren zeigt, daß im Bereich 1510 bis 1630 cm^{-1} bei allen drei Komplexen nur eine einzige schmale Bande der asymmetrischen Valenzschwingung der dissoziierenden Carboxylgruppe zu sehen ist. Daraus kann man entnehmen, daß die Polarität der Gruppe $\text{COO}^- - \text{Ln}^{3+}$ und die Entfernung zwischen COO^- und Ln^{3+} im Kristallgitter bei beiden Carboxylgruppen dieselbe ist.

Weiter ist auch ersichtlich, daß die angeführten Stoffe keine undissoziierten Carboxylgruppen enthalten, die ja in Weinsäure-Verbindungen mindestens die Frequenz 1740 cm^{-1} haben. Damit wurde bewiesen, daß alle Wasserstoffatome in den Carboxylgruppen durch das Metall substituiert sind. Die Löslichkeitswerte sind bei den studierten Stoffen nicht gemessen worden, weil sie unter der Einwirkung des Wassers in das entsprechende Tartrat und Chlorid zerfallen.

Die Beweise der Individualität der Chloridtartrate wurden folgenderweise durchgeführt:

a) Mit Röntgendiagrammen (die Debyeogramme unterscheiden sich von denen der entsprechenden Tartrate und Chloride).

b) Mit Hilfe von *DTA* [es wurden *DTA*-Kurven der Chlortartrate mit den *DTA*-Kurven der normalen Tartrate und *DTA*-Kurven der Mischung $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{T})_3 + \text{LnCl}_3$ verglichen].

c) Durch Laugen in absol. Äthylalkohol (die Zusammenstellung der Komplexe ändert sich nicht, während die Chloride der entsprechenden Metalle im absoluten Äthylalkohol sehr gut löslich sind).

Experimenteller Teil

Yttriumchlorid und Lanthanchlorid wurden durch Auflösen von 99,5% Y_2O_3 und 99,9% La_2O_3 in verd. HCl hergestellt. Cer(III)chlorid wurde genau wie in² gewonnen. Der Gehalt an *Ln* wurde chelatometrisch⁶, Tartrat-Ionen manganometrisch⁷ bestimmt. Die Chlorid-Ionen wurden nach Auflösung der Probe in mit HNO_3 angesäuertem Wasser als AgCl gefällt, der Niederschlag gründlich mit Wasser gewaschen und in konz. wäßr. NH_3 aufgelöst; in dieser Lösung wurde dann Ag chelatometrisch bestimmt⁸. Alle benützten Chemikalien waren p. a. (Erzeugnisse der Fa. Lachema). Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden genau wie in¹ durchgeführt. Die Differenzthermoanalyse wurde mit dem Gerät „Differenzthermoanalysator“ (entwickelt in der zur Palacký-Universität zugehörigen Werkstatt) durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Temperaturanstieges war 2,5° C/min. Die Temperaturgerade wurde mit dem Gerät „Regula“ geschrieben und mit Hilfe von Test-Stoffen, die

⁶ R. Přibil, Chem. listy **50**, 1440 (1956).

⁷ V. Frei, Českoslov. farm. **11**, 397 (1962).

⁸ R. Přibil, Komplexony v chemické analýze, S. 301, NČSAV Praha 1957.

einen bekannten Schmp. hatten, getestet. Die Temperaturdifferenz wurde subjektiv registriert. Die Debeogramme wurden auf dem Gerät Mikrometa 2 (Kammerdurchmesser 64 mm, Fa. Chirana, Co-Strahlung mit Ni-Filter, Expositionszeit 90 Min. bei 30 kV, 24 mA) aufgenommen. Die Auswertung der Aufnahmen wurden subjektiv durchgeführt. Die IR-Absorptionsspektren wurden nach der KBr-Technik mit einem „Infrascan“ (Fa. Hilger-Watts) registriert. Die Spektrogramme wurden nach^{9, 10} ausgewertet. Die Wertung der Intensitäten wurden subjektiv durchgeführt.

⁹ L. L. Ševčenko, Usp. Khim. **32**, 457 (1963).

¹⁰ G. V. Juchněvič, Usp. Khim. **32**, 1397 (1963).