

Chemie der Seltenerdmetalle, 20. Mitt.:

Yttriumtartrate im neutralen und alkalischen Bereich

Von

Richard Pastorek

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

(Eingegangen am 4. März 1968)

Es wurden die Verbindungen $\text{HYT}^* \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_4\text{T}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiYT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaYT} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KYT} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{RbYT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CsYT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{YT} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{YTOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{YT}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4\text{YT}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_5\text{YT}(\text{OH})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KYH}_4\text{T}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{YH}_3\text{T}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{YH}_2\text{T}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KY}_2\text{T}(\text{OH})_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Y}_2\text{T}(\text{OH})_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ isoliert. Die Präparate wurden mit Hilfe von Thermoanalyse, IR-Absorptionsspektren und Röntgenstreuung näher charakterisiert und ihre Löslichkeit in Wasser untersucht.

Some complexes of Yttrium with tartrates were isolated and the compounds characterised by thermogravimetric analysis, IR-spectroscopy and X-ray diffraction. Solubility in water was examined.

Über Yttriumtartrate im neutralen und alkalischen Bereich des Systems $\text{Y}^{3+}-\text{H}_4\text{T}-\text{OH}^-$ finden wir bis jetzt in der Literatur keine Angaben. In unserer 1. Mitt. haben wir die Dissoziationskonstante des YHT° zu $K_{\text{Diss}} = (1,36 \pm 0,11) \cdot 10^{-13}$ bestimmt.

Versuchsergebnisse

- | | |
|---|--|
| 1. $\text{YHT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. | Ber. Y 28,87, T^4- 47,45.
Gef. Y 28,54, T^4- 46,92. |
| 2. $\text{Y}_4\text{T}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$. | Ber. Y 33,92, T^4- 41,90.
Gef. Y 33,80, T^4- 41,72. |

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

Beide Präparate wurden als weiße Niederschläge nach dem Vermischen von $1m\text{-H}_4T$, -KOH und -YCl_3 -Lösungen (in dieser Reihenfolge) im Molarverhältnis 1 : 3 : 1 gewonnen. Eine Stunde nach dem Vermischen wurden die Niederschläge abgesaugt und mit Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat keine Reaktion für Cl^- aufwies. Nach dem Waschen mit Äthanol und Äther wurden sie unter der Infrarotlampe bei 40°C getrocknet und analysiert. Beide Substanzen sind röntgenographisch amorph. In den beiden Fällen wurde erfolglos versucht, sie kristallin zu erhalten, indem die Substanzen mehrere Stunden in ihren Mutterlauge am Wasserbad gekocht wurden. Der Verlauf der thermischen Analyse wird in Tab. 2 gezeigt, ihr IR-Spektrum ist in Tab. 1 beschrieben. Die gefundenen Löslichkeitswerte entsprechen: bei $\text{YHT} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: $9,3 \cdot 10^{-2}\text{ g/100 ml Lösung}$; bei $\text{Y}_4T_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$: $2,7 \cdot 10^{-2}\text{ g/100 ml Lösung}$,

- | | |
|--|--|
| 3. $\text{LiYT} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. | Ber. Y 28,30, T^4- 46,50, Li 2,28.
Gef. Y 28,63, T^4- 46,81, Li 2,21. |
| 4. $\text{NaYT} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. | Ber. Y 26,28, T^4- 43,20, Na 6,79.
Gef. Y 26,29, T^4- 43,74, Na 7,48. |
| 5. $\text{KYT} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. | Ber. Y 27,10, T^4- 44,52, K 11,92.
Gef. Y 27,27, T^4- 44,31, K 12,23. |
| 6. $\text{RbYT} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. | Ber. Y 22,64, T^4- 37,21, Rb 21,76.
Gef. Y 22,37, T^4- 37,51, Rb 21,54. |
| 7. $\text{CsYT} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. | Ber. Y 20,20, T^4- 33,20, Cs 30,19.
Gef. Y 20,42, T^4- 33,92, Cs 29,74. |
| 8. $\text{NH}_4YT \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. | Ber. Y 30,00, T^4- 49,31, NH_4^+ 5,75.
Gef. Y 29,38, T^4- 49,11, NH_4^+ 6,36. |

Die Substanzen wurden durch Reaktion von 1 Mol festen $\text{YHT} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit 1 Mol $1m$ -Lösung von MOH ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, NH}_4^+$) gewonnen. Nach drei Tagen wurde zu den Lösungen absol. Äthanol zugegeben, in dem dann die Präparate unter periodischer Dekantierung gelaugt wurden, solange die dekantierte Lösung eine Reaktion auf M^+ zeigte. Nach Absaugen, Waschen mit Äther und Trocknen wurden die Präparate analysiert. Alle sind röntgenographisch amorph, die IR-Spektren sind in der Tab. 1 und ihre thermische Zersetzung in der Tab. 2 angeführt. Der Verlauf der DTA und GTA ist bei sämtlichen Präparaten ähnlich. Die Löslichkeit der Substanzen wurde infolge Gelbildung der Präparate mit Wasser nicht bestimmt.

- | | |
|--|--|
| 9. $\text{K}_2\text{YTOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. | Ber. Y 22,11, T^4- 36,33, K 19,44.
Gef. Y 21,95, T^4- 37,07, K 18,68. |
| 10. $\text{K}_3\text{YT}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. | Ber. Y 19,40, T^4- 31,89, K 25,60.
Gef. Y 19,17, T^4- 32,39, K 25,95. |
| 11. $\text{K}_4\text{YT}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. | Ber. Y 17,91, T^4- 29,43, K 31,51.
Gef. Y 17,94, T^4- 30,11, K 30,86. |
| 12. $\text{K}_5\text{YT}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. | Ber. Y 16,09, T^4- 26,44, K 35,38.
Gef. Y 16,06, T^4- 26,21, K 35,36. |

Tabelle I. Wellenzahlen und Intensitäten der Absorptionsmaxima der untersuchten Substanzen

	C—O-Valenz-(Alkohol)	C—O Valenz; OH deform. (Alkohol-Carboxyl)	COO ⁻ sym Valenz-	COO ⁻ as Valenz-	OH...O Valenz-
YHT · 4 H ₂ O	1064—1069 (1), 1121 (1)	1325 (1)	1386 (2)	1606 (3)	3365—3400 (3)
LaYT · 4 H ₂ O	1093 (3), 1120 (1)	1340—1345 (1), 1280 (1)	1405 (3)	1590 (3)	3390 (3)
NaYT · 5 H ₂ O	1092—1097 (2), 1133 (1)	1275 (1), 1349 (1)	1406—1410 (2)	1595 (3)	3415 (3)
KYT · 3 H ₂ O	1090 (3), 1135 (1)	1255 (1), 1340 (1)	1405 (3)	1583 (3)	3360 (3)
RbYT · 4 H ₂ O	1097 (2), 1139 (1)	1339 (1)	1410 (2)	1586 (3)	3440 (3)
CsYT · 4 H ₂ O	1095 (2), 1138 (1)	1342 (1)	1406 (2)	1595 (3)	3430 (3)
NH ₄ YT · 3 H ₂ O	1094 (2), 1132 (1)	1345 (1)	1405 (3)	1586 (3)	3200 (3)
Y ₄ T ₃ · 14 H ₂ O	1076 (1), 1112 (1)	1322 (1)	1410 (2)	1593—1598 (3)	3375—3395 (3)
K ₂ YT(OH) · 4 H ₂ O	1085 (1), 1120 (2)		1398 (3)	1595 (3)	3400 (3)
K ₃ YT(OH) ₂ · 4 H ₂ O	1090 (1), 1121 (2)	1226 (1)	1403 (3)	1593 (3)	3440—3460 (3)
K ₄ YT(OH) ₃ · 3 H ₂ O	1083 (1), 1121 (2)		1396 (3)	1590 (3)	3410 (3)
K ₅ YT(OH) ₄ · 3 H ₂ O	1075 (1), 1113 (2)	1228 (1)	1398 (3)	1593 (3)	3385 (3)
KY ₂ T(OH) ₃ · 5 H ₂ O	1080 (2), 1126 (1)		1408 (3)	1585 (3)	3410 (3)
K ₂ Y ₂ T(OH) ₄ · 5 H ₂ O	1095 (2), 1134 (1)		1395 (3)	1587 (3)	3410 (3)
KYH ₄ T ₂ · 3 H ₂ O	1060 (2), 1115 (2)	1205 (1), 1260 (1), 1300 (1)	1386 (3)	1605 (3)	3275 (3)
K ₂ YH ₃ T ₂ · 5 H ₂ O	1070 (1), 1118 (1)		1395 (3)	1587 (3)	3410 (3)
K ₃ YH ₂ T ₂ · 4 H ₂ O	1105 (1), 1132 (1)		1394 (2)	1600 (3)	3430 (3)

Intensität: (1) = schwach

(2) = mittel

(3) = stark.

Die Präparate schieden sich bei der Umsetzung von 1 Mol festem $YHT \cdot 4 H_2O$ mit 2, 3, 4 und 5 Mol $1m$ -KOH-Lösung zunächst als weißer Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, mit Wasser bis zur negativen Reaktion auf K^+ durchgewaschen und nach der Isolation analysiert. Mit Hilfe der Analyse wurde in allen Fällen die Zusammensetzung $KYT \cdot 3 H_2O$ festgestellt.

Tabelle 2. Der thermische Zerfall der untersuchten Substanzen (alle Angaben in $^{\circ}C$)

	<i>DTA</i>				<i>GTA</i>	
	Endo-Effekt Anfang	Höhe- punkt	Exo-Effekt 1. Höhe- punkt	2. Höhe- punkt	Beschleunigung des Zerfalles	Plateau
$YHT \cdot 4 H_2O$	48	107	358	462—468	238	629
$LiT \cdot 4 H_2O$	51	124—134	387—406	—	364	515
$NaYT \cdot 5 H_2O$	46	108—125	326—337	—	311	529
$KYT \cdot 3 H_2O$	75	120—142	377	412	382	597
$RbYT \cdot 4 H_2O$	48	108—136	364	401	377	510
$CsYT \cdot 4 H_2O$	46	108—120	385	414—415	382	546
$NH_4YT \cdot 3 H_2O$	48	108—123	377—382	417	355	635
$Y_4T_3 \cdot 14 H_2O$	53	151	383—388	—	372	638
$K_2YTOH \cdot 4 H_2O$	58	126	323	—	353	593
$K_3YT(OH)_2 \cdot 4 H_2O$	54	126	312	—	316	510
$K_4YT(OH)_3 \cdot 3 H_2O$	53	126	302	—	326	427
$K_5YT(OH)_4 \cdot 3 H_2O$	50	124	263	—	337	430
$KY_2T(OH)_3 \cdot 5 H_2O$	54	136—145	354	—	300	526
$K_2Y_2T(OH)_4 \cdot 5 H_2O$	58	112	318	—	260	520
$KYH_4T_2 \cdot 3 H_2O$	60	133—145	339	350	226	520
$K_2YH_3T_2 \cdot 5 H_2O$	65	101	288	326	221	560
$K_3YH_2T_2 \cdot 4 H_2O$	60	109—120	223	280	218	530

Nach dem Absaugen der Niederschläge wurden die Filtrate mit absol. Äthanol unter periodischer Dekantierung entwässert, bis die Lösung keine Kalium-Reaktion mehr aufwies. Ebenso wurde bei der Isolierung der Präparate 3.—7. vorgegangen. Wurden zur Reaktion 6 bzw. 7 Mol KOH benützt, so entstand keine Substanz vom $K_6YT(OH)_5$ - bzw. $K_7YT(OH)_6$ -Typ; dagegen kam es zur Bildung von $K_5YT(OH)_4 \cdot 3 H_2O$. Die Präparate 9.—12. sind röntgenographisch amorph. Die IR-Spektren sind in der Tab. 1, die thermische Zersetzung in der Tab. 2 beschrieben. Der Verlauf der *DTA*- sowie *GTA*-Kurven ist bei allen vier Substanzen ähnlich; alle vier Präparate sind in Wasser gut löslich.

13. $KY_2T(OH)_3 \cdot 5 H_2O$. Ber. Y 35,28, T^4 - 28,99, K 7,76.
Gef. Y 34,73, T^4 - 29,33, K 7,45.

14. $K_2Y_2T(OH)_4 \cdot 5 H_2O$. Ber. Y 31,75, T^4 - 26,08, K 13,96.
Gef. Y 31,50, T^4 - 26,23, K 13,38.

Diese Präparate wurden durch Reaktion von feingepulvertem $Y(OH)_3 \cdot 1,5 H_2O$ mit $3m$ - H_4T und $5m$ -KOH in den Molverhältnissen 2 : 1 : 1 bzw.

2:1:2 hergestellt. Die Reaktionsgemische ließ man unter periodischer Mischung drei Tage lang reagieren; dann wurden sie tüchtig mit absol. Äthanol bis zum Verschwinden der K^+ -Ionen ausgelaugt. Die weitere Isolierung war mit der im vorangehenden Falle identisch. Die IR-Spektren werden in der Tab. 1, die thermische Zersetzung in der Tab. 2 angeführt. Beide Substanzen sind röntgenographisch amorph. Die Löslichkeiten betragen: $KY_2T(OH)_3 \cdot 5 H_2O$: $4,0 \cdot 10^{-3}$ g/100 ml Lösung, $K_2Y_2T(OH)_4 \cdot 5 H_2O$: $6,7 \cdot 10^{-3}$ g/100 ml Lösung.

15. $KYH_4T_2 \cdot 3 H_2O$. Ber. Y 18,59, H_2T^{2-} 61,94, K 8,18.
Gef. Y 18,71, H_2T^{2-} 61,37, K 7,91.

Die Substanz wurde durch Vermischen von heißen konz. Lösungen der eingewogenen $YCl_3 \cdot 6 H_2O$ - (3,03 g) und K_2H_2T -Mengen (4,54 g) hergestellt (Molverhältnis 1:2). Der entstandene Niederschlag wurde nach drei Tagen abgesaugt, mit ein wenig kaltem Wasser gewaschen und dann noch drei Tage lang in Äthanol digeriert. Diese Substanz ist röntgenographisch amorph, ihr IR-Spektrum wird in der Tab. 1, ihre thermische Zersetzung in Tab. 2 angeführt. Die Löslichkeit beträgt $1,6 \cdot 10^{-1}$ g/100 ml Lösung.

16. $K_2YH_3T_2 \cdot 5 H_2O$. Ber. Y 16,10, T^{4-} 52,90, K 14,16.
Gef. Y 15,98, T^{4-} 53,30, K 13,98.
17. $K_3YH_2T_2 \cdot 4 H_2O$. Ber. Y 15,53, T^{4-} 51,04, K 20,49.
Gef. Y 15,30, T^{4-} 50,45, K 21,20.

Die Präparate wurden durch Reaktion von 1 Mol $YHT \cdot 4 H_2O$ mit 1 Mol $3m\text{-}H_4T$ -Lösung und zwei bzw. drei Mol der $5m$ -Lösung von KOH hergestellt. Zu diesen Lösungen wurden nach drei Tagen absol. Äthanol zugefügt, mit dem die Präparate unter periodischer Dekantierung bis zur negativen Reaktion auf K^+ -Ionen getrocknet wurden. Die beiden Präparate sind röntgenographisch amorph und sehr gut wasserlöslich. Die IR-Spektren sind in der Tab. 1, die thermische Zersetzung in der Tab. 2 dargestellt.

Wurden für diese Reaktion 4 und 5 Mol KOH benützt, so erhielt man Präparate, denen man auf Grund von Analysen die Zusammensetzung $K_4YHT_2 \cdot 5 H_2O$ und $K_5YT_2 \cdot 3 H_2O$ zuschreiben könnte. Im Verlauf der Röntgenanalyse beider Substanzen wurde es klar, daß die Debyeogramme beider Präparate einige mit K_2H_2T identische Linien aufwiesen. Auch an den DTA -Kurven beider Substanzen konnte man im Temperaturbereich gegen 240° und 275° C Exoeffekte erkennen, die auch bei der DTA -Kurve von K_2H_2T zu erkennen sind. Auf Grund dieser Feststellung muß man die beiden Präparate für Gemische halten.

Diskussion

Den individuellen Charakter der isolierten Präparate kann man auf Grund nachstehender Umstände beweisen:

$YHT \cdot 4 H_2O$ und $Y_4T_3 \cdot 14 H_2O$ sind röntgenographisch amorph; ein Versuch, sie durch mehrstündiges Kochen in der Mutterlauge in kristalline Form zu bringen, blieb erfolglos. Praktisch ist hiemit auch die

mögliche Existenz eines normalen und saueren Yttriumtartrats ausgeschlossen, die dann durch Kochen in kristalline Form¹ übergehen. Da die Präparate vor der Isolierung mit Wasser gewaschen wurden, ist auch die Anwesenheit von etwaigen löslichen Komponenten ausgeschlossen.

Formal könnte man die Substanzen vom $MYT \cdot x H_2O$ -Typ für Gemische vom $YHT \cdot 4 H_2O$ mit MOH halten. Da aber die Präparate vor ihrer Isolierung in Äthanol gelaugt wurden, in dem, wie bekannt, die MOH gut löslich sind, ist dies unwahrscheinlich. Zu ähnlichen Resultaten kann man auch im Falle der Präparate 9.—12. gelangen, die man für Gemische von $KYT \cdot 3 H_2O$ mit KOH halten könnte. Die Anwesenheit von nichtgebundenem KOH ist mit Bezug auf die Isolationsweise ausgeschlossen. Gegen die Existenz vom nichtgebundenen $KYT \cdot 3 H_2O$ spricht auch der Verlauf der DTA -Kurven, bei denen das Maximum des ersten Exoeffekts bei 377° liegt, wogegen bei den betrachteten Präparaten sich diese Maxima im Temperaturbereich von 268° bis $323^\circ C$ bewegen.

Die Präparate von $KY_2T(OH)_3 \cdot 5 H_2O$ und $K_2Y_2T(OH)_4 \cdot 5 H_2O$ sind röntgenographisch amorph und darum ist auch die Anwesenheit von kristallinen Substanzen, wie z. B. H_4T , KH_3T und K_2H_2T sowie von nichtgebundenem KOH ausgeschlossen. Die beiden Substanzen könnte man formal für ein Gemisch von $KYT \cdot 3 H_2O$, $Y(OH)_3 \cdot 1,5 H_2O$, vielleicht auch von KOH halten; der Verlauf der DTA -Kurven einzelner Substanzen widerspricht dem aber. Beim $KYT \cdot 3 H_2O$ liegt der Scheitelwert eines Exoeffekts bei $377^\circ C$, wogegen er sich beim $KY_2T(OH)_3 \cdot 5 H_2O$ im Temperaturbereich von $354^\circ C$, beim $K_2Y_2T(OH)_4 \cdot 5 H_2O$ im Temperaturbereich von $318^\circ C$ bewegt. Weiter kann man an einer DTA -Kurve vom Yttriumhydroxid einige verschleppte Endoeffekte ohne prägnanteres Maximum im Verlauf der gesamten Zersetzung bemerken, wogegen im Falle der entsprechenden Präparate die Endoeffekte nur im Dehydrationsbereich zum Vorschein kommen, wonach die Kurven in den Bereich der Exoeffekte übergehen.

$KYH_4T_2 \cdot 3 H_2O$ könnte man für ein Gemisch vom $Y_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$ mit K_2H_2T halten. Dagegen spricht zunächst die Tatsache, daß Verbindung 15. sich spontan aus der heißen Lösung ausschied, also unter Bedingungen, unter welchen sowohl Yttriumtartrat als auch Kaliumtartrat kristallin sind, während unser Präparat röntgenographisch amorph ist. Durch den Vergleich der DTA -Kurven stellen wir fest, daß die DTA -Kurve von K_2H_2T zwei bei 240° und $276^\circ C$ befindliche Exoeffekte aufweist, die man an der DTA -Kurve von $KYH_4T_2 \cdot 3 H_2O$ vermißt. An der DTA -Kurve von $Y_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$ findet man zwei bei 128° und $207^\circ C$ liegende Endoeffekte und zwei bei 345° und $382^\circ C$

¹ R. Pastorek, F. Březina und J. Rosický, Mh. Chem. **97**, 452 (1966).

liegende Exoeffekte. Die *DTA*-Kurve von $\text{KYH}_4\text{T}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ weist den Endoeffekt im Temperaturbereich von 133° bis 145°C und Exoeffekte bei 339° und 350°C aus.

Das $\text{K}_2\text{YH}_3\text{T}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ könnte man für ein Gemisch von $\text{K}_2\text{H}_2\text{T}$ mit $\text{YHT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ halten. Dieser Meinung widersprechen aber folgende Umstände: Das isolierte Präparat ist röntgenographisch amorph, während sich das $\text{K}_2\text{H}_2\text{T}$ als kristallin erweist, wenn es aus der Lösung mit Äthanol gefällt wird. Ganz verschieden ist auch der Verlauf von *DTA*-Kurven aller drei Präparate. Das $\text{K}_2\text{H}_2\text{T}$ ist durch die bei 240° und 275°C liegenden Exoeffekte, das $\text{YHT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ durch einen Exoeffekt bei 326°C charakterisiert. Unterschiede kommen auch bei den IR-Spektren zum Vorschein, wie Tab. 2 erkennen läßt. Das $\text{K}_3\text{YH}_2\text{T}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ könnte man für Gemisch von $\text{K}_2\text{H}_2\text{T}$ mit $\text{KYT} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ halten. Auf Grund von ähnlichen Tatsachen, wie sie bei dem $\text{K}_2\text{YH}_3\text{T}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ angeführt wurden, kann man auch diesem Präparat einen individuellen Charakter zuschreiben.

Die Ergebnisse bei den einzelnen Präparaten bieten unter Benützung einer thermischen Analyse die Möglichkeit, folgende Resultate auszusprechen: Da sich an den *DTA*-Kurven in einem in sämtlichen Fällen von Endoeffekten begleiteten Dehydratationsbereich kein ausgeprägtes Plateau findet, kann man behaupten, daß sich der Endpunkt der Dehydratation mit der Zersetzung einer Tartratkomponente überdeckt, die an den *DTA*-Kurven mit Exoeffekten begleitet wird. Bei den Präparaten 9—12 und 13, 14 ist auch ganz deutlich mit Exoeffekten eine Zersetzung von OH-Gruppen begleitet. So liegt z. B. beim $\text{K}_3\text{YT}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ der Endpunkt des Endoeffekts im Temperaturbereich ungefähr von 220°C , was auch nach den an einer *GTA*-Kurve stattfindenden Gewichtsabnahme im großen und ganzen der Struktur eines wasserfreien Salzes des $\text{K}_3\text{YT}(\text{OH})_2$ entspricht. Die Wasserabspaltung aus $(\text{OH})_2$ kommt theoretisch bei der Temperatur 345°C zu Ende, d. h., über dem Scheitelwert eines bei 312°C liegenden Exoeffekts. Die thermische Stabilität dieser Verbindungen nimmt mit anwachsender Anzahl von OH-Gruppen in einem Molekül ab. Bei den Ditartratverbindungen kann man eine Abnahme von Kali-Atomen in einem Molekül bemerken. In den beiden Fällen kann man eine Verschiebung von Exoeffektmaxima in der Richtung zu niedrigeren Werten erkennen. Bei $\text{YHT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_4\text{T}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ sowie beim $\text{NH}_4\text{YT} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zeigt sich als Endprodukt der thermischen Zersetzung das Y_2O_3 , was auch mit Hilfe von X-Strahlen bewiesen wurde; in den übrigen Fällen kam es zur Unterbrechung dieser Zersetzung gerade in dem Augenblick, wenn an der *GTA*-Kurve ein Plateau zum Vorschein kam. Die durch Zersetzung dieser Präparate entstandenen Endprodukte wurden nicht mehr weiter studiert.

Von den bei IR-Absorptionsspektren erzielten Resultaten kann man einige ähnliche Schlußfolgerungen wie bei den analogen Lanthan-² und Cer-³Verbindungen ableiten. Bei keiner der untersuchten Verbindungen kommt ein Absorptionsband von nichtdissoziierten COOH-Carboxylgruppen, die bei den Tartraten ein Maximum im Bereich von 1740 cm⁻¹ aufweisen⁴, zum Vorschein. Sämtliche Präparate besitzen aber ein starkes Band von asymmetrischen COO-Valenzvibrationen im Bereich ungefähr von 1600 cm⁻¹, was nach Ševčenko⁵ für die Existenz eines Chelatringes und für absolute Gleichwertigkeit der beiden koordinierten Carboxylgruppen spricht. Hiemit wird auch bestätigt, daß die in den Carboxylgruppen befindlichen Wasserstoffe durch Metalle substituiert werden.

Auf Grund dieser Löslichkeitsstudien kann man als schwerst lösliches Salz das $KY_2T(OH)_3 \cdot 5 H_2O$ betrachten. Vergleichen wir nun diese Resultate der im neutralen und alkalischen Gebiet bei La, Ce und Y durchgeführten Untersuchungen, so hat sich Cer der präparativen Seite nach als das Ärmste erwiesen. Dies geht offensichtlich auf die Unbeständigkeit des dreiwertigen Cers im alkalischen Bereich und seine leichte Oxydierbarkeit zum vierwertigen Cer zurück. Vergleichen wir nun weiter das Lanthan mit Yttrium, so erweist sich Yttrium als präparativ reichere Substanz. Während es beim Yttrium gelungen ist, eine Substanz vom $K_5YT(OH)_4 \cdot 3 H_2O$ -Typ herzustellen, wurde beim Lanthan nur eine Substanz des Typs $K_2LaT(OH)_2 \cdot 4 H_2O$ gewonnen. In dieser Reihe der Ditartratverbindungen ist es gelungen, beim Yttrium das $KYH_4T_2 \cdot 3 H_2O$ zu erhalten, beim Lanthan dagegen gibt es diesen Typ überhaupt nicht. Hingegen wurde beim Lanthan das $K_4LaHT_2 \cdot 4 H_2O$ isoliert, im Falle des Yttriums aber hat sich ein Präparat analoger Zusammensetzung als Gemisch erwiesen. Ferner wurden beim Yttrium zweikernige Komplexe von $KY_2T(OH)_4 \cdot 5 H_2O$ und $K_2Y_2T(OH)_5 \cdot 5 H_2O$ hergestellt, beim Lanthan dagegen ist es aber unter denselben Bedingungen und unter Benützung derselben Methode nicht gelungen, Substanzen von solchen Typen herzustellen. Aus dem Obenangeführten kann man auf eine größere Komplexbildung von Yttrium sowie auf seine höhere Bindungsfähigkeit mit Hydroxylen schließen. Zu einem ähnlichen Resultat ist auch Březina beim Studium von Malatkomplexen der Seltenerdmetalle gekommen⁶.

² R. Pastorek, Mh. Chem. **99**, 676 (1968).

³ R. Pastorek, F. Březina und J. Mach, Acta Univ. Palack. **24**, 133 (1967).

⁴ V. Freš, Vlastnosti kyseliny vinné a jejích solí důležité pro studium vinnových sloučenin, Karls-Universität, Prag 1964.

⁵ L. L. Ševčenko, Usp. Khim. **32**, 457 (1963).

⁶ F. Březina, Jablečnany prvků vzácných zemin, Kandidátská disertační práce, Olomouc 1967.

Experimenteller Teil

Das benützte Yttriumchlorid wurde durch Auflösung von 99,9% Y_2O_3 in verd. HCl hergestellt. RbOH und CsOH wurden durch Reaktion von RbBr und CsCl mit frischgefällten Silberoxid hergestellt. Alle benützten Chemikalien waren p. a. (Fa. Lachema). Der Li- und Na-Gehalt wurde nach Erhitzen der Proben auf ungefähr $450^\circ C$ und durch Auflösen der entstandenen Carbonate in Wasser und durch Titration mit 0,1*m*-HCl gegen Methylorange bestimmt, die übrigen Alkalimetalle sowie NH_4^+ wurden gravimetrisch mit Tetraphenylbornatrium⁷, der Yttriumgehalt gravimetrisch⁸ und die Tartrate manganometrisch⁹ bestimmt. Die Löslichkeit und Thermoanalyse wurden gleich wie im Falle der analogen Lanthanverbindungen durchgeführt²; auch die übrigen angewandten Methoden haben wir früher¹⁰ beschrieben. Spektrogramme wurde nach der bisherigen Klassifikation^{5, 11, 12} bewertet. Die Intensität von Absorptionsbanden wurde subjektiv geschätzt.

Ich danke Herrn Dr. *F. Březina*, CSc., für wertvolle Diskussion bei dieser Arbeit.

⁷ *P. Raff* und *W. Brotz*, Z. analyt. Chem. **133**, 241 (1951).

⁸ *R. Přebil*, Chem. listy **50**, 1440 (1956).

⁹ *V. Frei*, Českoslov. farm. **11**, 397 (1962).

¹⁰ *R. Pastorek* und *F. Březina*, Mh. Chem. **98**, 156 (1967).

¹¹ *G. V. Juchněvič*, Usp. Khim. **32**, 1397 (1963).

¹² *L. J. Bellamy*, Infrared Spectra of Complex Molec., London 1954, russische Übersetzung, Izd. Inostr. Lit., Moskau 1957.