

Lanthantartrate im neutralen und alkalischen Bereich

Von

Richard Pastorek

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

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 18. September 1967)

Die Substanzen $\text{LaHT}^* \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_4\text{T}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KLaT} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{LaTOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{LaH}_3\text{T}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{LaH}_2\text{T}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_4\text{LaHT}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ wurden isoliert und durch Thermoanalyse, IR-Absorptionspektren und Röntgenstreuung näher charakterisiert. Es wurde auch ihre Löslichkeit in Wasser bestimmt.

The following compounds were isolated, and characterized by means of thermal analysis, I. R. spectroscopy and X-ray diffraction. Their solubilities in aqueous solution were determined: $\text{LaHT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_4\text{T}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KLaT} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{LaTOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{LaH}_3\text{T}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{LaH}_2\text{T}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4\text{LaHT}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Mit dem Studium von Lanthantartraten im neutralen und alkalischen Bereich haben sich schon mehrere Autoren befaßt. *Maljarov* und *Sudakov*¹ sind auf Grund einer spektroskopischen und potentiometrischen Methode zum Schluß gelangt, daß es in den stark alkalischen Medien zur Bildung eines löslichen Hydroxykomplexes $\text{La}_2\text{T}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6$ kommt. *Daviděnko*² hat unter Benützung der Löslichkeitsmethode die Komplexitätskonstanten des $\text{LaOH}(\text{H}_2\text{T})_2^{2-}$ anions zu $6,5 \cdot 10^6$ und von $\text{La}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{T})_3^-$ zu $3,9 \cdot 10^{18}$ bestimmt und $\text{LaHT} \cdot \text{H}_2\text{O}$, und $\text{NaLaT} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3\text{LaH}_2\text{T}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ isoliert.

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

¹ *K. L. Maljarov* und *F. P. Sudakov*, *J. neorg. Khim.* **6**, 1559 (1961).

² *N. K. Daviděnko*, *Redkozemel. elementy* S. 97—117, 149; *Izd. Akad. Nauk SSSR*, 1963; *Ref. J. Khim.* [russ.] **21/V/36** (1964).

Versuchsergebnisse

Wir konnten im neutralen und alkalischen Bereich des Systems La^{3+} — H_4T — KOH insgesamt sieben Präparate isolieren:

1. $\text{LaHT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Ber. La 38,80, T^{4-} 40,90. Gef. La 39,00, T^{4-} 41,17.

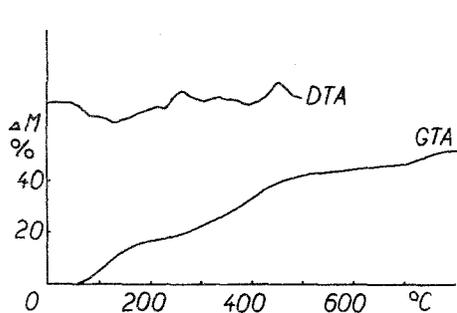


Abb. 1

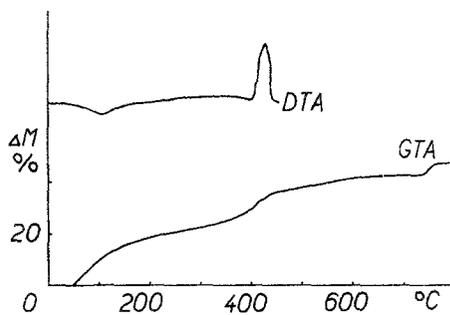


Abb. 2

Abb. 1. Der thermische Zerfall des $\text{LaHT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Einwaage 103,8 mg

Abb. 2. Der thermische Zerfall des $\text{La}_4\text{T}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$. Einwaage 115 mg

Dieses Präparat wurde als ein weißer Niederschlag nach dem Vermischen (in dieser Reihenfolge) von $1m\text{-H}_4\text{T}$, KOH - und LaCl_3 -Lösungen im Mol-

Tabelle 1. Der thermische Zerfall des $\text{LaHT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

	<i>DTA</i>	<i>GTA</i>
45°	Anfang des Endoeffektes	Anfang des Zerfalles
117—132°	Höhepunkt des Endoeffektes	
230°	Anfang des 1. Exoeffektes	Beschleunigung des Zerfalles
258°	Höhepunkt des 1. Exoeffektes	
410°	Anfang des 2. Exoeffektes	Verlangsamung des Zerfalles
448—453°	Höhepunkt des 2. Exoeffektes	
600°		Beschleunigung des Zerfalles
783°		Ende des Zerfalles

Tabelle 2. Der thermische Zerfall des $\text{La}_4\text{T}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$

	<i>DTA</i>	<i>GTA</i>
48°	Anfang des Endoeffektes	Anfang des Zerfalles
90—114°	Höhepunkt des Endoeffektes	
403°	Anfang des Exoeffektes	
426°	Höhepunkt des Exoeffektes	Verlangsamung des Zerfalles
635°		Beschleunigung des Zerfalles
762°		Ende des Zerfalles

verhältnis 1 : 3 : 1 (pH = 7) gewonnen. Nach 1stdg. Stehen wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser Cl⁻-frei gewaschen. Dann wurde er mit Äthanol und Äther gewaschen, unter der Infrarotlampe bei 40° C getrocknet

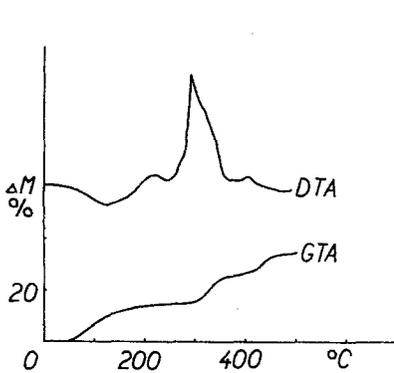


Abb. 3

Abb. 3. Der thermische Zerfall des $\text{KLaT} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Einwaage 105 mg

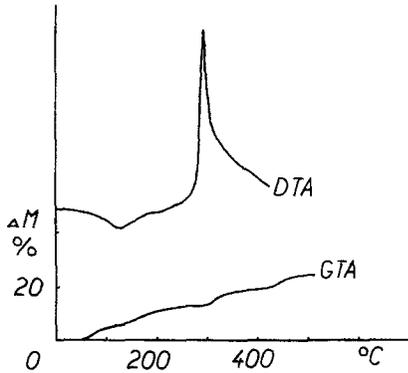


Abb. 4

Abb. 4. Der thermische Zerfall des $\text{K}_2\text{LaTOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Einwaage 114,3 mg

und analysiert. Das IR-Spektrum der röntgenographisch amorphen Substanz zeigt Tab. 8, ihren thermischen Zerfall gibt Abb. 1 wieder. Die Löslichkeit beträgt $7,8 \cdot 10^{-3}$ g/100 ml.

2. $\text{La}_4\text{T}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$. Ber. La 44,60, T⁴⁻ 35,18. Gef. La 44,51, T⁴⁻ 35,54.

Tabelle 3. Der thermische Zerfall des $\text{KLaT} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

	<i>DTA</i>	<i>GTA</i>
45°	Anfang des Endoeffektes	Anfang des Zerfalles
117—131°	Höhepunkt des Endoeffektes	
246°	Anfang des Exoeffektes	
289°	Höhepunkt des Exoeffektes	Beschleunigung des Zerfalles
454°		Plateau

Tabelle 4. Der thermische Zerfall des $\text{K}_2\text{LaTOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

	<i>DTA</i>	<i>GTA</i>
45°	Anfang des Endoeffektes	Anfang des Zerfalles
124—136°	Höhepunkt des Endoeffektes	
265°	Anfang des Exoeffektes	
295°	Höhepunkt des Exoeffektes	Beschleunigung des Zerfalles
469°		Plateau

Dieses Salz wurde wie oben aus $1m\text{-H}_4T\text{-}$, KOH- und LaCl_3 -Lösungen im Molverhältnis 3 : 12 : 4 ($\text{pH} = 7$) hergestellt und isoliert. Es bildet ein weißes röntgenographisch amorphes Pulver; das IR-Spektrum wird in der Tab. 8, der thermische Zerfall in der Tab. 2 und Abb. 2 gegeben. Die Löslichkeit beträgt $2,4 \cdot 10^{-3}$ g/100 ml.

3. $\text{KLa}T \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Ber. La 36,76, $T^4\text{-}$ 38,64, K 10,34.
Gef. La 36,32, $T^4\text{-}$ 38,25, K 10,86.

Zu einem Mol fester $\text{LaHT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Substanz wurde 1 Mol wädr. KOH gegeben. Nach drei Tagen wurde durch eine Glas-Fritte filtriert, der Nieder-

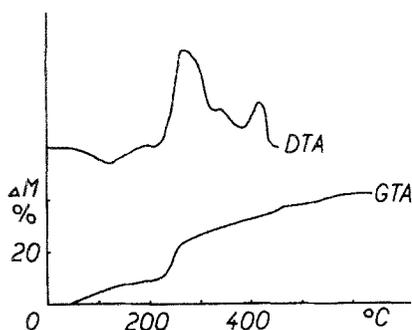


Abb. 5

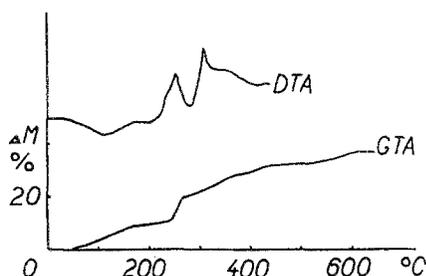


Abb. 6

Abb. 5. Der thermische Zerfall des $\text{K}_2\text{LaH}_3\text{T}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Einwaage 113,7 mg

Abb. 6. Der thermische Zerfall des $\text{K}_3\text{LaH}_2\text{T}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Einwaage 143 mg

schlag mit absol. Äthanol mehrfach dekantiert (bis zur negativen Reaktion auf K^+). Nach dem Waschen mit Äther und Trocknen wurde die weiße Substanz analysiert. Sie ist röntgenographisch amorph, ihr IR-Spektrum wird in der Tab. 8, ihr thermischer Zerfall in der Tab. 3 und Abb. 3 gegeben. Die Löslichkeit beträgt $1,1 \cdot 10^{-2}$ g/100 ml.

4. $\text{K}_2\text{La}T\text{OH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Ber. La 30,73, $T^4\text{-}$ 32,24, K 17,30.
Gef. La 30,85, $T^4\text{-}$ 31,55, K 17,22.

Dieses Salz wurde durch Reaktion eines Mols $\text{LaHT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit zwei Mol $5m\text{-KOH}$ -Lösung hergestellt. Nach drei Tagen wurde es in gleicher Weise wie $\text{KLa}T \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ isoliert. Die Substanz ist weiß, in Wasser sehr gut löslich, röntgenographisch amorph; das IR-Spektrum ist in Tab. 8, der thermische Zerfall in der Tab. 4 und Abb. 4 wiedergegeben.

5. $\text{K}_2\text{LaH}_3\text{T}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Ber. La 23,78, $T^4\text{-}$ 50,02, K 13,38.
Gef. La 23,89, $T^4\text{-}$ 50,51, K 13,28.

6. $\text{K}_3\text{LaH}_2\text{T}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Ber. La 22,32, $T^4\text{-}$ 46,95, K 18,84.
Gef. La 21,93, $T^4\text{-}$ 47,39, K 19,38.

7. $\text{K}_4\text{LaHT}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Ber. La 20,47, $T^4\text{-}$ 43,17, K 23,05.
Gef. La 20,20, $T^4\text{-}$ 42,42, K 22,77.

Die Präparate 5 bis 7 wurden durch Reaktion von einem Mol $\text{LaHT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit einem Mol von $3m\text{-H}_4T$ -Lösung und mit zwei, drei bzw. vier Mol $5m\text{-KOH}$ -

Tabelle 5. Der thermische Zerfall des $K_2LaH_3T_2 \cdot 4 H_2O$

	<i>DTA</i>	<i>GTA</i>
58°	Anfang des Endoeffektes	Anfang des Zerfalles
121—130°	Höhepunkt des Endoeffektes	
220°	Anfang des 1. Exoeffektes	Beschleunigung des Zerfalles
273°	Höhepunkt des 1. Exoeffektes	Verlangsamung des Zerfalles
387°	Anfang des 2. Exoeffektes	
417°	Höhepunkt des 2. Exoeffektes	
593°		Plateau

Tabelle 6. Der thermische Zerfall des $K_3LaH_2T_2 \cdot 4 H_2O$

	<i>DTA</i>	<i>GTA</i>
54°	Anfang des Endoeffektes	Anfang des Zerfalles
114—128°	Höhepunkt des Endoeffektes	
223°	Anfang des 1. Exoeffektes	Beschleunigung des Zerfalles
255°	Höhepunkt des 1. Exoeffektes	Verlangsamung des Zerfalles
281°	Anfang des 2. Exoeffektes	
309°	Höhepunkt des 2. Exoeffektes	
602°		Plateau

Tabelle 7. Der thermische Zerfall des $K_4LaHT_2 \cdot 4 H_2O$

	<i>UTA</i>	<i>GTA</i>
45°	Anfang des Endoeffektes	Anfang des Zerfalles
105—123°	Höhepunkt des Endoeffektes	
210°	Anfang des 1. Exoeffektes	
230°		Beschleunigung des Zerfalles
244°	Höhepunkt des 1. Exoeffektes	
280°		Verlangsamung des Zerfalles
288°	Anfang des 2. Exoeffektes	
316°	Höhepunkt des 2. Exoeffektes	
624°		Plateau

Lösung hergestellt. Im Falle des $K_2LaH_3T_2$ bildete sich ein dichter Brei, die übrigen zwei Lösungen blieben fast wasserhell. Nach drei Tagen Stehen wurde dann zu allen drei Reaktionslösungen absol. Äthanol zugegeben und die weitere Isolierung ähnlich wie bei Präparat 3 vorgenommen. Die Präparate 5—7 sind weiß, röntgenographisch amorph. Ihre IR-Spektren werden in der Tab. 8, ihr thermischer Zerfall in den Tab. 5—7 und Abb. 5—7 wiedergegeben. Die Löslichkeit von $K_2LaH_3T_2 \cdot 4 H_2O$ beträgt $1,4 \cdot 10^{-2}g/100 ml$, die zwei übrigen Substanzen sind in Wasser sehr leicht löslich.

Ein Versuch zur Darstellung der Verbindung $K_3LaT(OH)_2$ unter Verwendung der Reaktion von einem Mol $LaHT \cdot 4 H_2O$ stufenweise mit 3—6 Mol 5*m*-KOH-Lösung blieb erfolglos, ähnlich wie der Versuch zur Darstellung von K_5LaT_2 , obzwar allmählich 5—9 Mol 5*m*-KOH-Lösung verwendet wurden. In allen Fällen entstand bloß K_4LaHT_2 ; auch $KLa(H_2T)_2$ konnte nicht hergestellt werden. Durch Reaktion von einem Mol $LaHT \cdot 4 H_2O$ mit einem Mol H_4T -Lösung und einem Mol KOH-Lösung entstanden weiße Kriställchen. Diese wurden abgesaugt, mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und bei 40° C ausgetrocknet. Durch Analyse wurde bestätigt, daß es sich um ein normales Lanthantartrat des Typs $La_2(H_2T)_3 \cdot 9 H_2O$ handelt, das schon vorher beschrieben wurde³.

Diskussion

Auf Grund der durchgeführten Versuche ist es möglich, für die sieben Präparate folgende Bildungs-Gleichungen vorzuschlagen:

1. $LaCl_3 + H_4T + 3 KOH \rightarrow LaHT + 3 KCl + 3 H_2O$
2. $4 LaCl_3 + 3 H_4T + 12 KOH \rightarrow La_4T_3 + 12 KCl + 12 H_2O$
3. $LaHT + KOH \rightarrow KLaT + H_2O$
4. $LaHT + 2 KOH \rightarrow K_2LaTOH + H_2O$
5. $LaHT + H_4T + 2 KOH \rightarrow K_2LaH_3T_2 + 2 H_2O$
6. $LaHT + H_4T + 3 KOH \rightarrow K_3LaH_2T_2 + 3 H_2O$
7. $LaHT + H_4T + 4 KOH \rightarrow K_4LaHT_2 + 4 H_2O$.

Die angegebenen Reaktionen dienen als Bestätigung der Tatsache, daß es im neutralen sowie alkalischen Bereich auch zur Substitution von Wasserstoffen in den OH-Gruppen der Weinsäure kommt. Man kann daher voraussetzen, daß hier als Elektronendonator auch der Wasserstoff von Hydroxylgruppen erscheint. Diese Ansicht wurde schon von anderen Autoren ausgesprochen⁴⁻⁶.

Alle isolierten Präparate sind röntgenographisch amorph. Im Falle des $LaHT \cdot 4 H_2O$ sowie des $La_4T_3 \cdot 14 H_2O$ wurde ein erfolgloser Versuch zur Überführung in eine kristalline Form durch mehrstündiges

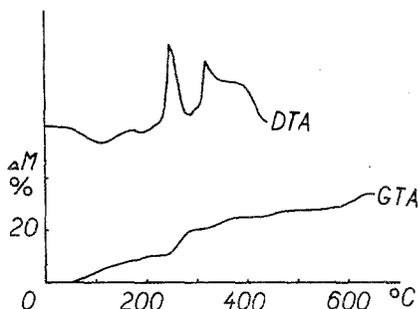


Abb. 7. Der thermische Zerfall des $K_4LaHT_2 \cdot 5 H_2O$. Einwaage 169 mg

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

⁴ D. Cozzi und S. Vivarelli, Z. Elektrochem. **58**, 907 (1954).

⁵ P. G. Manning, Canad. J. Chem. **41**, 2557 (1963).

⁶ I. V. Pjatnickij, Usp. Khim. **32**, 93 (1963).

Tabelle 8. Wellenzahlen und Intensitäten der

	CO Valenz- (Alkohol)	CO Valenz-, OH deform., (Alkohol, Carboxyl)	COO ⁻ sym Valenz
LaHT · 4 H ₂ O	1068 (1) 1115 (1)	—	1395—1405 (2)
La ₄ T ₃ · 14 H ₂ O	1065 (1) 1110—1118 (1)	—	1400 (2)
KLaT · 3 H ₂ O	1065 (1) 1115 (1)	—	1390 (2)
K ₂ LaTOH · 4 H ₂ O	1073 (1) 1110 (2)	1318 (1)	1394 (2)
K ₂ LaH ₃ T ₂ · 4 H ₂ O	1063—1067 (1) 1115—1119 (1)	—	1388 (2)
K ₃ LaH ₂ T ₂ · 4 H ₂ O	1070 (1) 1111—1114 (1)	—	1395 (2)
K ₄ LaHT ₂ · 5 H ₂ O	1075 (1) 1109—1113 (1)	—	1394 (2)
La ₂ (H ₂ T) ₃ · 9 H ₂ O	1078 (2) 1122 (2)	1190 (1); 1232 (1) 1275 (2); 1312 (1) 1340 (2)	1420 (3)
KH ₃ T	1078 (3) 1137 (3)	1217 (3); 1268 (3) 1307 (3)	1390 (1) 1407 (3) 1417 (3)
K ₂ H ₂ T	1077 (3) 1112 (3)	1218 (2); 1295 (1) 1325—1330 (2)	1402 (2) 1420 (2)

Intensität: (1) = schwach, (2) = mittel, (3) = stark

Kochen der Niederschläge in der Mutterlauge am Wasserbad durchgeführt.

Das Studium der Präparate mit Hilfe der Thermoanalyse hat gezeigt, daß sich das Wasser in allen Fällen im Bereich von 45 bis 58° C abzuspalten beginnt. Die Dehydratation in den *DTA*-Kurven wird von Endoeffekten begleitet. Das Ende der Dehydratation ist durch den Anfang des Zerfalls des organischen Bestandteiles überdeckt, was bei den *GTA*-Kurven von einer Vergrößerung der Gewichtsabnahmen, bei den *DTA*-Kurven von Exoeffekten begleitet wird. In der Reihe LaHT · 4 H₂O, KLaT · 3 H₂O, K₂LaTOH · 4 H₂O kann man bemerken, daß es mit wachsender Anzahl von Kalium-Atomen im Molekül zur Verschiebung des Zerfallbeginns kommt, und zwar in der Richtung von Maxima der Endoeffekte sowie von Maxima der ersten Exoeffekte zu niedrigeren Temperaturen. Als Endprodukt entsteht bei der thermischen Zersetzung von LaHT · 4 H₂O und La₄T₃ · 14 H₂O das La₂O₃, was auch röntgenographisch nachgewiesen wurde. In den sonstigen Fällen war der thermische Zerfall in dem Augenblick vollendet, in dem in der *GTA*-Kurve ein aus-

Absorptionsmaxima der untersuchten Substanzen

COO ⁻ asym Valenz-	H ₂ O def.	COOH Valenz-	C-H-O Valenz-
1593 (3)	—	—	3370 (3)
1575—1585 (3)	—	—	3380 (3)
1575 (3)	—	—	3415 (2)
1558—1563 (3)	—	—	3368 (3)
1595 (3)	—	—	3400 (3)
1592 (3)	—	—	3380 (3)
1593 (3)	—	—	3360—3420 (3)
1600 (3)	— 1640 (2)	—	3360 (3)
1577—1582 (2)	—	1716—1719 (1)	3308 (3)
1605 (2)	— 1695 (1)	—	3310 (3); 3325 (3)

geprägtes Plateau erschien. Die Zersetzungsprodukte wurden nicht näher erforscht.

Auf Grund der bei den IR-Spektren gefundenen Resultate kann man annehmen, daß die einzelnen Alkoholgruppen nicht gleichwertig sind, da die Deformationsschwingung von gleichwertigen nichtgebundenen Hydroxylgruppen der nichtgebundenen Weinsäure (1097 cm^{-1}) in sämtlichen Fällen in zwei Banden gespalten wird⁷. Weiterhin ist auch offensichtlich, daß die angeführten Substanzen keine undissoziierten Carboxylgruppen enthalten, die nach *Frei*⁸ in Tartraten die Wellenzahl von mindestens 1740 cm^{-1} zeigen. Alle Spektren enthalten aber eine starke Bande von asymmetrischen Valenzschwingungen des COO⁻ im Bereich von 1558 bis 1598 cm^{-1} , was auch für die Tatsache spricht, daß sämtliche Wasserstoffe in den COOH-Gruppen durch Metall substituiert sind, und daß ein Chelatring vorliegt. Wie schon erwähnt, sind die im neutralen Bereich isolierten Substanzen $\text{LaHT} \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$ und $\text{La}_4\text{T}_3 \cdot 14\text{ H}_2\text{O}$ nur sehr wenig löslich, während die im alkalischen Bereich isolierten Stoffe reichliche Löslichkeit zeigen.

⁷ L. L. Ševčenko, Usp. Khim. **32**, 457 (1963).

⁸ V. Frei, J. Loub, V. Čáslavská und K. Mach, Chem. zvesti **18**, 739 (1964).

Daß die einzelnen Präparate chemische Individuen sind, bestätigen folgende Tatsachen:

1. $\text{LaHT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{La}_4\text{T}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ sind röntgenographisch amorph und es ist uns nicht gelungen, sie durch längeres Kochen in eine kristalline Form überzuführen. Es ist daher ganz ausgeschlossen, daß diese Substanzen Gemische von $\text{La}(\text{OH})_3$ und $\text{La}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ sind, da $\text{La}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ wohl kristallisiert ist³. Dasselbe wird auch durch den Vergleich der IR-Spektren bestätigt. Ausgeschlossen ist damit auch die Anwesenheit von löslichen Komponenten, wie H_4T , KH_3T , $\text{K}_2\text{H}_2\text{T}$, die ja auch kristallin sind⁹.

2. $\text{KLaT} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{LaTOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurden durch Auflösen von $\text{LaHT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in KOH oder durch Eintrocknen der Lösung in Äthanol hergestellt. Formal kann man diese Verbindungen als Gemisch von $\text{LaHT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit KOH betrachten, wegen der geringen Löslichkeit von $\text{LaHT} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser sowie der großen Löslichkeit von KOH in Äthanol ist diese Möglichkeit aber ganz unreal.

3. $\text{K}_2\text{LaH}_3\text{T}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{LaH}_2\text{T}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_4\text{LaHT}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ könnte man formal als Gemische von KLaT , KH_3T bzw. $\text{K}_2\text{H}_2\text{T}$ betrachten. Dagegen spricht aber die Tatsache, daß die isolierten Präparate röntgenamorph sind, während KH_3T wie auch $\text{K}_2\text{H}_2\text{T}$ kristalline Substanzen sind, auch wenn sie aus einer Lösung durch Äthanol gefällt wurden.

Verschieden ist auch der Verlauf der thermischen Zersetzung (DTA -Kurven). KH_3T wird durch Endoeffekt mit dem bei 254°C liegenden Höhepunkt, $\text{K}_2\text{H}_2\text{T}$ durch den bei 172°C liegenden Endoeffekt und durch die Exoeffekte bei 241°C und 276°C charakterisiert. Zu ähnlichen Schlüssen gelangten wir durch den Vergleich von IR-Spektren der angegebenen Substanzen.

Experimenteller Teil

Das Lanthanchlorid wurde durch Auflösung von 99,9proz. La_2O_3 in verd. HCl hergestellt. Die übrigen Chemikalien waren p. a.-Erzeugnisse (Fa. Lachema). Der Kaliumgehalt wurde gravimetrisch mit Hilfe von Teträphenylbornatrium bestimmt¹⁰. Die Wasserlöslichkeit der Substanzen (Mittel aus je 3 Versuchen) wurde bei $25 \pm 0,2^\circ \text{C}$ (Ultrathermostat Wobser der Fa. Werk Medingen, Dresden) durch komplexometrische Bestimmung des Lanthangehalts in der gesätt. Lösung bestimmt. Die Sättigung wurde unter zeitweiligem Ausschütteln der Suspension durch Konstantwerden des Lanthangehalts erkannt. Die Thermoanalyse wurde mit Apparaten durchgeführt, die von den Entwicklungslaboratorien der Palacký-Universität in Olmütz hergestellt worden waren. Die Geschwindigkeit des Temperaturanstieges betrug $2,5^\circ \text{C}/\text{min}$. Die benützten Pt/PtRh-Thermoelemente wurden mittels einer

⁹ V. Frei, Vlastnosti kyseliny vinné a jejich soli důležitě pro studium vlnanových sloučenin, Karls-Universität, Prag (1964).

¹⁰ P. Raff und W. Brotz, Z. analyt. Chem. **133**, 241 (1951).

Reihe von Substanzen mit definiertem Schmelzpunkt kalibriert. Die Temperaturdifferenzablesung wurde visuell mit Hilfe eines Spiegelgalvanometers (Fa. Metra, Blansko), Empfindlichkeit $6,25 \cdot 10^{-9}$ A/mm/m, an einer vom Galvanometer 2 m entfernten Skala vorgenommen. Gewicht und Temperatur wurden mit Hilfe des Sechspunktschreibers der Fa. Regula registriert. Die sonst benützte Methodik und analytische Methoden haben wir früher¹¹ beschrieben. Die Spektrogramme wurden subjektiv nach ^{7, 12, 13} ausgewertet.

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

¹¹ *R. Pastorek* und *F. Březina*, Mh. Chem. **98**, 156 (1967).

¹² *L. J. Bellamy*, Infrared Spectra of Complex Molec., London 1954; russ. Übersetzung, Izd. Inost. Lit., Moskau 1957.

¹³ *G. V. Juchněvič*, Usp. Khim. **32**, 1397 (1963).