

Chemie der Seltenerdmetalle, 26. Mitt.:

Tartrate der Seltenen Erden des Typs $Ln_4^*T_3^{**} \cdot x H_2O$
und ihre Reaktion mit HCl

Von

Richard Pastorek

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

(Eingegangen am 29. Juni 1969)

Nachstehende Verbindungen wurden hergestellt: $Pr_4T_3 \cdot 13 H_2O$, $Nd_4T_3 \cdot 12 H_2O$, $Sm_4T_3 \cdot 12 H_2O$, $Gd_4T_3 \cdot 12 H_2O$, $Tb_4T_3 \cdot 13 H_2O$, $Dy_4T_3 \cdot 12 H_2O$, $Ho_4T_3 \cdot 14 H_2O$, $Er_4T_3 \cdot 14 H_2O$, $PrH_2TCl \cdot 3 H_2O$, $NdH_2TCl \cdot 3 H_2O$, $SmH_2TCl \cdot 3 H_2O$, $GdH_2TCl \cdot 4 H_2O$, $TbH_2TCl \cdot 3 H_2O$, $DyH_2TCl \cdot 2 H_2O$, $HoH_2TCl \cdot 3 H_2O$, $ErH_2TCl \cdot 3 H_2O$. Die Präparate wurden mit Thermoanalyse, IR-Absorptionsspektren, Röntgenstreuung und hinsichtlich Löslichkeit weiter untersucht.

Chemistry of the Rare Earth Metals, XXVI: Tartrates of the Rare Earths of the Types $Ln_4T_3 \cdot x H_2O$, and Their Reaction with HCl

The above series of compounds has been prepared and further characterized by thermal analysis, IR spectra, X-ray diffraction, and solubility.

Tartrate der Seltenerdmetalle des Typs $Ln_4T_3 \cdot x H_2O$ wurden bisher nur beim Yttrium¹, Lanthan², Cer³, durchwegs auf dieselbe Weise wie es beim $Ln_4T_3 \cdot 14 H_2O$ der Fall war, isoliert. Durch Auflösung dieser Präparate in 20proz. HCl wurden $LaH_2TCl \cdot 3 H_2O$, $YH_2TCl \cdot 2 H_2O$ und

* $Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$.

** $H_4T = C_4H_6O_6$.

¹ R. Pastorek, Mh. Chem. **99**, 1551 (1968).

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

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

$CeH_2TCl \cdot 3 H_2O^4$ hergestellt. Die Ionen LnH_2T^{+} wurden auch in der Lösung, wie schon beschrieben^{5, 6}, nachgewiesen. Außer bei den Seltenen Erden wurden ähnliche Verbindungen bei dreiwertigen Elementen bisher nur beim Aluminium beschrieben⁷.

Versuchsergebnisse

1. Verbindungen des Typs $Ln_4T_3 \cdot x H_2O$

Sämtliche Präparate dieses Typs wurden durch Vermischen von $1m\text{-}H_4T^-$, KOH- und $LnCl_3$ -Lösungen im Molverhältnis 3 : 12 : 4 hergestellt. Das Reaktionsgemisch ließ man 1 Stde. stehen; dann wurden die gebildeten Niederschläge abgesaugt und zuerst mit Wasser (bis das Filtrat keine Reaktion auf Cl^- aufwies), dann noch mit Äthanol und Äther gewaschen und unter der Infrarotlampe bei 40° C getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

	% Ln		% T ⁴⁻	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$Pr_4T_3 \cdot 13 H_2O$	45,57	45,92	35,44	35,05
$Nd_4T_3 \cdot 12 H_2O$	46,85	46,96	35,60	35,02
$Sm_4T_3 \cdot 12 H_2O$	47,86	47,59	34,89	34,64
$Gd_4T_3 \cdot 12 H_2O$	48,98	48,75	34,06	33,69
$Tb_4T_3 \cdot 13 H_2O$	48,59	48,48	33,52	33,52
$Dy_4T_3 \cdot 12 H_2O$	49,80	50,29	33,59	33,81
$Ho_4T_3 \cdot 14 H_2O$	48,86	49,08	32,47	32,10
$Er_4T_3 \cdot 14 H_2O$	49,21	49,60	32,25	31,78

Die thermische Zersetzung von $Ln_4T_3 \cdot x H_2O$ wird in Tab. 1 wiedergegeben. Die unter Benützung von IR-Absorptionsspektren gewonnenen Resultate werden in Tab. 2, die der Wasserlöslichkeit bei 25° C in Tab. 3 angeführt. Sämtliche Präparate erwiesen sich als röntgenographisch amorph und es gelang nicht — ähnlich wie es bei La, Ce und Y der Fall war —, diese in eine kristalline Form durch mehrstdg. Kochen in der Mutterlauge überzuführen.

2. Die Verbindungen des Typs $LnH_2TCl \cdot x H_2O$

Die Substanzen wurden durch Auflösung vom $Ln_4T_3 \cdot x H_2O$ in 20proz. HCl bereitet. Die gebildeten Lösungen wurden am Wasserbad bis ungefähr zur Hälfte des ursprünglichen Volums eingeeengt, dann 24 Stdn. stehengelassen. Da es zur Ausscheidung der festen Phase in keinem einzigen Fall gekommen

⁴ R. Pastorek und F. Březina, Mh. Chem. **98**, 156 (1967).

⁵ R. Pastorek und F. Březina, Mh. Chem. **97**, 1095 (1966).

⁶ R. Pastorek, F. Březina und J. Rosický, Mh. Chem. **97**, 452 (1966).

⁷ V. Frei, Vínanové komplexy hliníku, Výzkumná zpráva UK-Praha 1963.

Tabelle 1. Der thermische Zerfall von SE-Tartraten (in °C)

	DTA, °C						GTA, °C		End- produkt			
	1. Endoeffekt		2. Endoeffekt		Exoeffekt		Anfang der Dehydratation			Beschleunigung des Zerfalles		
	A	H	A	H	1.	2.	1.	2.				
Pr ₄ T ₃ · 13 H ₂ O	44	99—117	160	—	—	395	—	45	268	350	564	Pr ₆ O ₁₁
Nd ₄ T ₃ · 12 H ₂ O	44	105—117	170	—	—	326—370	452—462	45	281	—	532	Nd ₃ O ₃
Sm ₄ T ₃ · 12 H ₂ O	51	105—116	155	—	—	355—380	437	50	263	364	580	Sm ₂ O ₃
Gd ₄ T ₃ · 12 H ₂ O	54	117—130	180	—	—	386	398	55	277	364	700	Gd ₃ O ₃
Tb ₄ T ₃ · 13 H ₂ O	56	99—117	160	—	—	333	395—402	55	300	—	518	Tb ₄ O ₇
Dy ₄ T ₃ · 12 H ₂ O	59	102—130	166	—	—	—	377	60	284	364	572	Dy ₂ O ₃
Ho ₄ T ₃ · 14 H ₂ O	56	94—114	155	—	—	348	382—385	55	284	364	642	Ho ₃ O ₃
Er ₄ T ₃ · 14 H ₂ O	59	102—123	160	—	—	340—350	387	60	273	366	541	Er ₂ O ₃
PrH ₂ TCl · 3 H ₂ O	90	127	135	240	263—276	376	—	45	244	356	673	Nd ₃ O ₃
NdH ₂ TCl · 3 H ₂ O	53	117—127	150	235	281	295	—	45	246	358	—	—
SmH ₂ TCl · 3 H ₂ O	56	123—133	150	265	290	300	—	45	252	308	—	—
GdH ₂ TCl · 4 H ₂ O	63	123	160	263	292—297	305	374—380	50	257	353	—	—
TbH ₂ TCl · 3 H ₂ O	85	125—134	160	275	300—305	307	—	55	252	366	—	—
DyH ₂ TCl · 2 H ₂ O	60	116—127	140	263	305	313	—	55	257	358	762	Dy ₂ O ₃
HoH ₂ TCl · 3 H ₂ O	56	99—110	140	260	300	310	385	50	257	358	691	Ho ₃ O ₃
ErH ₂ TCl · 3 H ₂ O	63	108—130	163	265	300	317	390	50	266	364	762	Er ₂ O ₃

A = Anfang, H = Höhepunkt, E = Ende.

Tabelle 2. Wellenzahlen und Intensitäten der Absorptionsmaxima von SE-Tartraten

	C—O-Valenz (Alkohol)		C—O-Valenz, OH deform. (Alkohol-Carboxyl)		COO—sym Valenz		COO—as Valenz		OH...O Valenz	
Pr ₄ T ₃ · 13 H ₂ O	1065—1070(2)		1324(1)		1395(2)		1590(3)		3388(3)	
Nd ₄ T ₃ · 12 H ₂ O	1077(1), 1118(2)		1326(1)		1403(2)		1590(3)		3390—3430(3)	
Sm ₄ T ₃ · 12 H ₂ O	1066(1), 1109—1113(2)		1315(1)		1395(2)		1583(3)		3396(3)	
Gd ₄ T ₃ · 12 H ₂ O	1066(1), 1117(2)		1324(1)		1405(2)		1597(3)		3370(3)	
Tb ₄ T ₃ · 13 H ₂ O	1076(1), 1117(2)		1320(1)		1405(2)		1597(3)		3370(3)	
Dy ₄ T ₃ · 12 H ₂ O	1067(1), 1111(2)		1320(1)		1398(2)		1593(3)		3410(3)	
Ho ₄ T ₃ · 14 H ₂ O	1118(2)		1324(1)		1403(2)		1598(3)		3415(3)	
Er ₄ T ₃ · 14 H ₂ O	1114(2)		1320(1)		1403(2)		1600(3)		3390(3)	
PrH ₂ TCl · 3 H ₂ O	1057(2), 1117(2)		1233(2), 1283(2), 1320(2)		1371(2), 1405(2), 1430(2)		1600(3)		3380(3), 3435(3)	
NdH ₂ TCl · 3 H ₂ O	1055(2), 1066(2), 1117(2)		1230(3), 1280(2), 1318(2)		1373(1), 1404(2), 1423(2)		1600(3)		3420(3)	
SmH ₂ TCl · 3 H ₂ O	1057(2), 1120(2)		1230(2), 1270(1), 1280(1), 1320(2)		1373(2), 1405(1), 1430(2)		1602(3)		3380(3)	
GdH ₂ TCl · 4 H ₂ O	1069(2), 1123(2)		1225(1), 1285(1), 1320(1)		1373(1), 1415(3)		1604(3)		3398(3)	
TbH ₂ TCl · 3 H ₂ O	1058(2), 1120(2)		1225(1), 1275(1), 1320(2)		1376(1), 1433(3)		1602(3)		3375(3)	
DyH ₂ TCl · 2 H ₂ O	1060(2), 1123(2)		1230(1), 1275(1), 1320(2)		1373(1), 1420(2)		1606(3)		3360—3380(3)	
HoH ₂ TCl · 3 H ₂ O	1063(2), 1126(2)		1220(1), 1270(1), 1315(1)		1374(1), 1416(3)		1611(3)		3375(3)	
ErH ₂ TCl · 3 H ₂ O	1065(2), 1127(2)		1224(1), 1274(1), 1316(2)		1374(1), 1418(3)		1614(3)		3280(3), 3340—3380(3)	

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

ist, wurden die Lösungen mit Äthanol versetzt, die gebildeten Niederschläge unter periodischer Dekantierung gelaugt, bis zu negativer Reaktion der Lösung auf Cl^- . Nach dem Absaugen, nach Durchwaschen mit Wasser und nach dem Trocknen bei 40°C ergaben die Analysen:

	% Ln		% H_2T^{2-}		% Cl^-	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$\text{PrH}_2\text{TCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	37,22	37,65	39,14	39,19	9,37	9,55
$\text{NdH}_2\text{TCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	37,78	38,32	38,80	38,74	9,28	9,47
$\text{SmH}_2\text{TCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	38,75	39,05	38,12	38,52	9,14	9,26
$\text{GdH}_2\text{TCl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	38,08	38,30	35,88	36,37	8,59	8,76
$\text{TbH}_2\text{TCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	39,98	40,25	37,27	36,60	8,91	8,83
$\text{DyH}_2\text{TCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	42,53	42,85	38,77	38,22	9,28	8,85
$\text{HoH}_2\text{TCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	40,97	41,52	36,80	36,10	8,87	8,47
$\text{ErH}_2\text{TCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	41,31	41,81	36,59	35,83	8,76	8,96

Die thermische Zersetzung von $\text{LnH}_2\text{TCl} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ -Präparaten wird in der Tab. 1, die IR-Spektren in der Tab. 2 und die Debyeogramme in den Tab. 4—6 angeführt. Die Löslichkeiten wurden nicht bestimmt, da die Präparate durch Wasser zu Normaltartraten hydrolysiert werden.

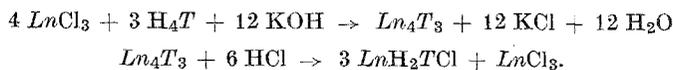
Tabelle 3. Die Löslichkeit der *SE*-Tartrate

$\text{Pr}_4\text{T}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$	$6,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/100 ml}$
$\text{Nd}_4\text{T}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
$\text{Sm}_4\text{T}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{Gd}_4\text{T}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{Tb}_4\text{T}_3 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
$\text{Dy}_4\text{T}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
$\text{Ho}_4\text{T}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
$\text{Er}_4\text{T}_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$

Beim Praseodym und Holmium wurde ein erfolgloser Versuch der Isolierung von Verbindungen des Typs $\text{LnH}_3\text{T}^{2+}$ und $\text{Ln}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$ unternommen, deren Existenz in Lösung bewiesen wurde⁸. Bei den übrigen Elementen wurden solche Experimente nicht durchgeführt.

Diskussion

Auf Grund der erhaltenen Präparate können nachstehende Gleichungen vorgeschlagen werden:



Der individuelle Charakter der folgenden Präparate wurde auf Grund von nachstehenden Umständen bestätigt:

⁸ R. Pastorek, Acta Univ. Palack., im Druck.

Die Präparate des Typs $Ln_4T_3 \cdot x H_2O$ erscheinen durchwegs als röntgenographisch amorph und es ist nicht gelungen, diese durch andauerndes Kochen in kristalline Form überzuführen. Dadurch wird auch die Anwesenheit von etwaigen kristallinen Substanzen, wie H_4T , KH_3T , $K_2H_2T^9$ als auch von normalen und sauren Tartraten⁵ ausgeschlossen. Die Anwesenheit von H_4T sowie von dessen Salzen muß man auch ausschließen, weil die Präparate bei der Isolierung mit Wasser gründlich gewaschen wurden, wodurch diese löslichen Komponenten entfernt worden sein müssen.

Tabelle 4. Debyeogramme von Präparaten des Typs $LnH_2TCl \cdot x H_2O$

$PrH_2TCl \cdot 3 H_2O$		$NdH_2TCl \cdot 3 H_2O$		$SmH_2TCl \cdot 3 H_2O$	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
6,19	4	6,19	4	6,19	4
5,72	4	5,72	4	5,72	4
4,51	4	4,51	4	4,51	4
4,01	4	4,01	4	4,01	4
3,83	1	3,83	1	3,56	1
3,37	1	3,22	2	3,22	2
3,22	2	3,03	2	3,03	2
3,03	2	2,78	1	2,78	1
2,71	2	2,71	2	2,71	2
2,63	2	2,52	1	2,52	2
2,34	4	2,34	4	2,40	1
1,99	2	2,27	1	2,34	4
1,73	3	2,02	1	2,19	2
1,37	1	1,89	1	2,04	1
		1,79	1	1,91	1
		1,73	3	1,76	1
		1,37	1	1,73	3
				1,61	1
				1,59	1
				1,48	1
				1,37	1
				1,32	1
				1,23	1

1 = min., 4 = max., *d* in Å.

Die Chlorokomplexe des Typs $LnH_2TCl \cdot x H_2O$ könnten formal Gemenge von $Ln_2(H_2T)_3$ und $LnCl_3$ sein. Dieser Folgerung widerspricht aber der Umstand, daß die isolierten Präparate in Äthanol bis zum Ausbleiben der Reaktion auf Cl^- gelaugt wurden. Da aber die $LnCl_3$ in Äthanol löslich sind, ist ihre Anwesenheit im nichtgebundenen Zustand ausgeschlossen. Ebenso unterscheiden sich die Debyeogramme der neuen Substanzen von denen der entsprechenden Tartrate und Chloride wesentlich. Weiterhin

⁹ V. Frei und V. Čáslavská, Chem. zvesti 16, 794 (1962).

Tabelle 5. Debyeogramme von Präparaten des Typs $LnH_2TCl \cdot xH_2O$

$GdH_2TCl \cdot 4 H_2O$		$TbH_2TCl \cdot 3 H_2O$		$DyH_2TCl \cdot 2 H_2O$	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
6,19	4	5,80	4	5,80	4
5,72	4	4,73	3	4,73	3
4,51	3	3,98	4	3,98	4
4,01	4	3,56	2	3,56	2
3,83	2	3,22	2	3,22	2
3,37	1	3,03	2	3,03	2
3,12	2	2,78	3	2,78	3
2,94	1	2,52	2	2,52	2
2,71	2	2,43	1	2,43	1
2,52	2	2,29	2	2,29	1
2,34	4	2,19	3	2,19	2
2,19	2	2,11	1	2,11	1
1,91	1	1,99	2	1,99	1
1,73	2	1,89	1	1,76	1
		1,71	1	1,71	1
		1,48	1		
		1,45	1		

Tabelle 6. Debyeogramme von Präparaten des Typs $LnH_2TCl \cdot xH_2O$

$HoH_2TCl \cdot 3 H_2O$		$ErH_2TCl \cdot 3 H_2O$	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
6,61	4	6,61	4
5,80	4	5,80	4
4,73	3	4,73	3
4,14	4	4,14	4
3,83	2	3,83	2
3,22	4	3,22	4
3,03	2	3,03	2
2,78	4	2,78	4
2,43	1	2,43	1
2,34	4	2,34	4
2,24	3	2,24	3
2,14	1	2,14	1
2,07	1	2,07	1
1,91	3	2,03	1
1,82	2	1,91	3
1,76	2	1,82	2
1,71	2	1,76	2
1,59	1	1,71	2
1,57	1	1,61	1
1,52	1	1,45	1
1,45	1		
1,35	1		

war beim Samarium die *DTA*-Kurve von $\text{SmH}_2\text{TCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ verschieden von der eines Gemenges von $\text{Sm}_2(\text{H}_2\text{T})_3$ mit SmCl_3 .

Das Studium mit Hilfe der Thermoanalyse hat gezeigt, daß im Falle der Chlorokomplexe das Wasser weit fester gebunden ist, was auch die Tatsache beweist, daß sich das Wasser bei etwas höheren Temperaturen abzuspalten beginnt, ebenso wie sich die Scheitelwerte der primären Endoeffekte in der Richtung zu höheren Temperaturen verschieben. Die Dehydratisierung wird bei sämtlichen Präparaten von Endoeffekten begleitet und ihr Endpunkt deckt sich mit der Zersetzung der Tartratkomponente, wofür auch spricht, daß auf keiner der *GTA*-Kurven im angeführten Temperaturbereich ein Plateau in Erscheinung tritt. Der Zerfall eines organischen Molekülanteils wird im Falle von $\text{Ln}_4\text{T}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ -Verbindungen an den *DTA*-Kurven von Exoeffekten (beim $\text{Nd}_4\text{T}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sm}_4\text{T}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ wenig ausgeprägt), beim $\text{LnH}_2\text{TCl} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ von sekundären Endoeffekten begleitet. Bei diesen Verbindungen wird es offensichtlich nötig sein, die Exoeffekte Reaktionen von Zersetzungsprodukten zuzuschreiben. Der Endpunkt der Zersetzung liegt bei den Verbindungen des Typs $\text{Ln}_4\text{T}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ bei niedrigeren Temperaturen als bei den Chlorokomplexen. Beim $\text{Ln}_4\text{T}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ wurden als Endprodukte folgende Oxide festgestellt: Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 . Bei den Verbindungen des Typs $\text{LnH}_2\text{TCl} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ wurden die reinen Oxide bloß bei Nd, Dy, Ho und Er nachgewiesen, die übrigen waren von Oxidchlorid begleitet. Die Reinheit der Endprodukte wurde röntgenographisch und durch Berechnung aus den *GTA*-Kurven bestätigt.

Aus den IR-Absorptionsspektren geht hervor, daß keine einzige der untersuchten Substanzen eine Absorptionsbande der Wellenzahl um 1740 cm^{-1} enthält, die bei den Tartratverbindungen den nichtdissoziierten Carboxylgruppen¹⁰ zugehört. Dies spricht auch dafür, daß die in den COOH-Gruppen befindlichen Wasserstoffe durch Metall substituiert werden. Im Bereich um 1600 cm^{-1} gibt es in sämtlichen Fällen nur eine einzige starke Bande von asymmetrischen Valenzschwingungen der dissoziierten Carboxylgruppe. Nach Ševčenko¹¹ kann man daraus auf die Existenz eines Chelatringes und auf die Gleichwertigkeit der beiden koordinierten Carboxylgruppen schließen. Durch den Vergleich der Spektren beider Verbindungstypen kann man sehen, daß die Chlorokomplexe im Bereich von 1200 bis 1450 cm^{-1} eine weit größere Anzahl von Absorptionsbanden besitzen.

Auf Grund der röntgenographischen Daten kann man die Chlorokomplexe im wesentlichen in zwei isomorphe Gruppen teilen; in die erste

¹⁰ V. Frei, J. Loub, V. Čáslavská und K. Mach, Chem. zvesti **18**, 739 (1964).

¹¹ L. L. Ševčenko, Uspechi Khim. **32**, 457 (1963).

Gruppe können die Verbindungen von Pr, Nd, Sm und Gd, in die zweite Gruppe die von Tb, Dy, Ho und Er eingereiht werden. Die Präparate des Typs $Ln_4T_3 \cdot x H_2O$ sind amorph.

Die untersuchten Präparate sind charakteristisch gefärbt: die Pr-Verbindungen hellgrün, die von Nd dunkelrosa, die von Sm cremegelb, die von Gd, Tb und Dy farblos, die von Ho gelbgrün und die von Er hellrosa. Nur zum Vergleich wird bemerkt, daß es bei den Malaten der Seltenen Erden nicht gelungen ist, Verbindungen von ähnlichen Typen herzustellen¹².

Experimenteller Teil

Die Chloride der Seltenen Erden wurden durch Auflösen der entsprechenden Oxide in verd. HCl hergestellt. Die Ausgangsoxide hatten folgende Reinheit: Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 — rein, Gd_2O_3 — 99,9%, Tb_4O_7 — 99,9%, Dy_2O_3 — 97%, Ho_2O_3 — spektral-rein, Er_2O_3 — rein. Die Präparate sind durchwegs Erzeugnisse der Fa. Sojuzchimexport mit Ausnahme vom Gd_2O_3 (Lachema).

Die Löslichkeit und Thermoanalyse wurde auf gleiche Weise wie in² durchgeführt, die übrigen analytischen Methoden waren mit denen in⁴ gleich.

¹² F. Březina, Jablečnany prvků vzácných zemin, Kandidátská disertační práce, Olomouc 1967.