

Tartrate der Typen $Ln_2^*(H_2T)^{**} \cdot xH_2O$ und $LnH_5T_2 \cdot xH_2O$ einiger Seltenerdmetalle

Von

Richard Pastorek

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

(Eingegangen am 2. September 1969)

Es wurden nachstehende Präparate isoliert und unter Benutzung von Thermoanalyse, Röntgenstreuung, IR-Absorptionsspektren und Löslichkeit ausführlicher untersucht: $Pr_2(H_2T)_3 \cdot 6 H_2O$, $Nd_2(H_2T)_3 \cdot 6 H_2O$, $Sm_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$, $Gd_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$, $Tb_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$, $Dy_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$, $Ho_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$, $Er_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$, $PrH_5T_2 \cdot 2 H_2O$, $NdH_5T_2 \cdot 2 H_2O$, $SmH_5T_2 \cdot 2 H_2O$, $GdH_5T_2 \cdot 3 H_2O$, $TbH_5T_2 \cdot 3 H_2O$, $DyH_5T_2 \cdot 3 H_2O$, $HoH_5T_2 \cdot 3 H_2O$, $ErH_5T_2 \cdot 3 H_2O$.

*Some Rare Earth Metal Tartrates of the $Ln_2(H_2T)_3 \cdot H_2O$
and $LnH_5T_2 \cdot H_2O$ -Type*

The following compounds were isolated and more closely studied by means of thermal analysis, X-ray scattering and IR absorption spectra and determination of solubilities: $Pr_2(H_2T)_3 \cdot 6 H_2O$, $Nd_2(H_2T)_3 \cdot 6 H_2O$, $Sm_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$, $Gd_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$, $Tb_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$, $Dy_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$, $Ho_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$, $Er_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$, $PrH_5T_2 \cdot 2 H_2O$, $NdH_5T_2 \cdot 2 H_2O$, $SmH_5T_2 \cdot 2 H_2O$, $GdH_5T_2 \cdot 3 H_2O$, $TbH_5T_2 \cdot 3 H_2O$, $DyH_5T_2 \cdot 3 H_2O$, $HoH_5T_2 \cdot 3 H_2O$, $ErH_5T_2 \cdot 3 H_2O$.

Nach den Literaturangaben wurden $Ln_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$ -Tartrate beim Gadolinium und Erbium¹ dargestellt. Beim Erbium hat man auch das Oktahydrat² isoliert. Das $LnH_5T_2 \cdot 2 H_2O$ -Tartrat wurde beim Gadolinium¹ gewonnen. Die Zusammensetzung der erwähnten Substanzen wurde nur auf analytischem Wege erwiesen, näher wurden sie nicht untersucht. Die vorliegende Untersuchung nahm sich zum Ziel, neben der Isolierung auch physikalisch-chemische Daten zu bestimmen.

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

** $H_4T = C_4H_6O_6$.

¹ *P. Pascal*, Nouveau Traité Chim. Min., T. VII, S. 1021, Masson, Paris (1959).

² *E. A. Terentjeva*, Usp. Khim. **26**, 1005 (1957).

Versuchsergebnisse

1. Tartrate $Ln_2(H_2T)_3 \cdot x H_2O$

Sämtliche Tartrate dieses Typs wurden nach derselben Methode dargestellt. Die Ausgangslösung des entsprechenden Chlorids wurde bei Zimmertemp. mit gesätt. NH_4H_3T -Lösung ausgefällt. Die Niederschläge wurden durch 1stdg. Erhitzen am Wasserbad in kristalline Form übergeführt, abgesaugt, mit Wasser (bis das Filtrat keine Reaktion für Cl^- aufwies), mit Äthanol und Äther ausgewaschen und bei $40^\circ C$ unter der Infrarotlampe getrocknet. Analytisch wurde nachstehende Zusammensetzung gefunden:

	% Ln		% H_2T^2-	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$Pr_2(H_2T)_3 \cdot 6 H_2O$	33,78	34,04	53,27	53,36
$Nd_2(H_2T)_3 \cdot 6 H_2O$	34,40	34,42	52,85	53,15
$Sm_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$	36,00	35,98	53,22	52,74
$Gd_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$	37,04	36,88	52,35	52,81
$Tb_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$	37,29	37,36	52,15	52,03
$Dy_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$	37,81	38,26	51,74	52,36
$Ho_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$	38,16	38,29	51,42	52,13
$Er_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$	38,56	38,80	51,09	51,08

Die an Hand der Thermoanalyse erzielten Resultate sind in der Tab. 1, die IR-Spektren in der Tab. 2 a, Debyeogramme in den Tab. 3 a—3 c und Löslichkeitswerte in der Tab. 5 gegeben.

2. Tartrate $LnH_5T_2 \cdot x H_2O$

Diese Präparate wurden durch Auflösen von gefällttem $Ln(OH)_3$ in der Kälte in gesätt. Weinsäurelösung bereitet. Die erhaltene Lösung wurde filtriert; nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad scheiden sich Kriställchen ab. Das $Ln(OH)_3$ wurde durch Fällung der Chloridlösungen mit mäßigem Überschuß von NH_4OH bereitet. Nach dem Absaugen und tüchtigen Durchwaschen mit Wasser (bis zur negativen Reaktion auf OH^- , Cl^- , NH_4^+) wurde diese Substanz unter Infrarotlampe ausgetrocknet. Die isolierten Substanzen wurden analysiert:

	% Ln		% H_2T^2-	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$PrH_5T_2 \cdot 2 H_2O$	29,71	29,44	62,48	61,75
$NdH_5T_2 \cdot 2 H_2O$	30,20	29,85	62,05	62,65
$SmH_5T_2 \cdot 2 H_2O$	31,08	30,60	61,40	60,88
$GdH_5T_2 \cdot 3 H_2O$	31,54	31,30	59,43	60,15
$TbH_5T_2 \cdot 3 H_2O$	31,14	30,77	58,07	57,41
$DyH_5T_2 \cdot 3 H_2O$	31,62	31,96	57,66	57,22
$HoH_5T_2 \cdot 3 H_2O$	31,95	32,45	57,40	57,84
$ErH_5T_2 \cdot 3 H_2O$	32,25	32,58	57,14	57,62

Die bei der Thermoanalyse gewonnenen Resultate sind in der Tab. 1, die IR-Spektren in der Tab. 2 b, Debyeogramme in den Tab. 4 a—4 c, Löslichkeitswerte in der Tab. 5 angeführt.

Tabelle 1. Der thermische Zerfall der untersuchten Substanzen (Angaben in °C)

	DTA						Exzeffekt		Anfang der Dehydrat.	Plateau des Zerfalles	GTA		Ende des Zerfalltes	Endprodukt
	1. Endoeffekt		2. Endoeffekt		Höhepunkt		Beschleunigung				1.	2.		
	A	H	A	H	1.	2.	A	H						
$Pr_2(H_2T)_3 \cdot 6 H_2O$	65	133	186	186	186	229	284	345	390	60	268	380	564	Pr_6O_{11}
$Nd_2(H_2T)_3 \cdot 6 H_2O$	65	124	142	—	—	—	—	358	—	60	246	345	722	Nd_2O_3
$Sm_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$	80	136	178	—	—	—	—	349	457	66	206—237	265	691	Sm_2O_3
$Gd_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$	95	130	161	202	226	238	238	361	457	72	218—236	252	669	Gd_2O_3
$Tb_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$	90	130	142	199	218	229	229	364	411	68	205—234	273	690	Tb_4O_7
$Dy_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$	73	133	161	191	215	231	231	364	466	65	205—231	263	669	Dy_2O_3
$Ho_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$	50	130	161	173	215	237	237	366	476	60	—	260	690	Ho_2O_3
$Er_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$	59	142	183	183	207	215	215	369	471	58	—	257	695	Er_2O_3
$PrH_5T_2 \cdot 2 H_2O$	145	199	237	237	249	271	271	345	414	56	—	229	713	Pr_6O_{11}
$NdH_5T_2 \cdot 2 H_2O$	136	—	—	—	—	231	246	345	501	85	—	230	722	Nd_2O_3
$SmH_5T_2 \cdot 2 H_2O$	123	—	—	—	—	231	238	348	476	88	—	231	705	Sm_2O_3
$GdH_5T_2 \cdot 3 H_2O$	145	—	—	—	—	202	241	353	476	102	—	237	687	Gd_2O_3
$TbH_5T_2 \cdot 3 H_2O$	136	195	241	241	257	268	268	342	416—432	110	—	340	646	Tb_4O_7
$DyH_5T_2 \cdot 3 H_2O$	56	73	117	161	223	257	257	337	—	65	—	234	656	Dy_2O_3
$HoH_5T_2 \cdot 3 H_2O$	45	70	110	194	215	246	246	353	—	60	—	226	651	Ho_2O_3
$ErH_5T_2 \cdot 3 H_2O$	45	—	178	178	212	241	241	348	—	59	—	225	691	Er_2O_3

A = Anfang, H = Höhepunkt, E = Ende.

Tabelle 2a. Wellenzahlen und Intensitäten der Absorptionsmaxima der untersuchten Substanzen des Typs $L_n(\text{H}_2T)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$

	C—O-Valenz (Alkohol)	C—O-Valenz, OH Deform. (Alkohol-Carboxyl)	COO ⁻ sym. Valenz	COO ⁻ as. Valenz	O—H, . . . O Valenz
$\text{Pr}_2(\text{H}_2T)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1053 (2), 1080 (2), 1121 (2), 1132 (2)	1286 (1), 1290 (1), 1325 (1)	1407 (3)	1601 (3)	3415 (3)
$\text{Nd}_2(\text{H}_2T)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1065 (2), 1082 (2), 1120 (2), 1131 (2)	1240 (1), 1286 (2), 1325 (1)	1415 (3)	1603 (3)	3410 (3)
$\text{Sm}_2(\text{H}_2T)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	1071 (2), 1134 (2)	1234 (1), 1285 (1), 1320 (1)	1415 (3)	1553 (3), 1606 (3)	3360—3380 (3)
$\text{Gd}_2(\text{H}_2T)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	1074 (2), 1137 (2)	1236 (1), 1286 (1), 1319 (1)	1425 (3)	1560 (3), 1610 (3)	3420 (3)
$\text{Tb}_2(\text{H}_2T)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	1067 (2), 1133 (2)	1235 (1), 1285 (2), 1320 (2)	1415 (3)	1553—1563 (3), 1605—1607 (3)	3360 (3)
$\text{Dy}_2(\text{H}_2T)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	1062 (2), 1128 (2)	1223 (1), 1275 (1), 1310 (2)	1413 (3)	1550 (3), 1602 (3)	3360 (3)
$\text{Ho}_2(\text{H}_2T)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	1078 (2), 1140 (2)	1240 (1), 1290 (1), 1310 (2)	1420 (3), 1433 (3)	1565 (3), 1616 (3)	3380 (3)
$\text{Er}_2(\text{H}_2T)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	1075 (2), 1138 (2)	1236 (1), 1289 (1), 1321 (1)	1415 (3), 1430 (3)	1560 (3), 1615 (3)	3395 (3)

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

Tabelle 2b. Wellenzahlen und Intensitäten der Absorptionsmaxima der untersuchten Substanzen des Typs $LnH_5T_2 \cdot xH_2O$

	C—O-Valenz (Alkohol)	C—O-Valenz, OH Deform. (Alkohol-Carboxyl)	COO-sym. COO-as. Valenz	HO ₂ def.	COOH Valenz	O—H...O Valenz
$PrH_5T_2 \cdot 2H_2O$	1067 (2), 1140 (2)	1204 (1), 1234 (1), 1264 (1), 1283 (1), 1303 (1), 1330 (1)	1410 (2)	1665 (1)	1715 (2)	3260 (2), 3380 (2)
$NdH_5T_2 \cdot 2H_2O$	1066 (3), 1140 (3)	1203 (1), 1231 (1), 1260 (1), 1283 (1), 1302 (1), 1330 (1)	1405 (2)	1665 (1)	1715 (2)	3250 (3), 3370 (3)
$SmH_5T_2 \cdot 2H_2O$	1065 (3), 1135 (3), 1140 (3)	1205 (1), 1263 (1), 1300 (1), 1329 (1)	1405 (2)	1666 (1)	1713 (2)	3380 (3)
$GdH_5T_2 \cdot 3H_2O$	1066 (2), 1140 (2)	1261 (1), 1301 (1), 1334 (1)	1413 (2)	1665 (1)	1715 (2)	3340 (3)
$TbH_5T_2 \cdot 3H_2O$	1065 (3), 1140 (3)	1265 (1), 1305 (1), 1335 (1), 1360 (1)	1415 (2)	1670 (1)	1712— 1722 (2)	3260 (3), 3440 (3)
$DyH_5T_2 \cdot 3H_2O$	1065 (3), 1140 (3)	1205 (1), 1263 (1), 1304 (1)	1413 (2)	1670 (1)	1715 (2)	3420 (3)
$HoH_5T_2 \cdot 3H_2O$	1070 (3), 1145 (3)	1220 (1), 1268 (1), 1305 (1), 1335 (1)	1415 (2)	1680 (1)	1720 (2)	3420—3440 (3)
$ErH_5T_2 \cdot 3H_2O$	1067 (3), 1140 (3)	1210 (1), 1263 (1), 1305 (1)	1415 (2)	1675 (1)	1715 (2)	3260 (3), 3315 (3)

Tabelle 3a. Debyeogramme der Präparate des Typs
 $Ln_2(H_2T)_3 \cdot x H_2O$

$Pr_2(H_2T)_3 \cdot 6 H_2O$		$Nd_2(H_2T)_3 \cdot 6 H_2O$		$Sm_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
6,33	4	6,33	4	6,33	4
5,54	4	5,54	4	5,54	4
4,67	4	4,67	4	4,23	4
4,23	4	4,23	4	3,71	1
2,98	2	3,71	1	3,19	2
2,78	2	3,19	2	2,71	2
2,56	1	2,98	2	2,20	2
2,20	3	2,78	2	1,98	1
2,15	2	2,56	1		
1,98	2	2,20	3		
1,79	3	2,15	2		
		1,98	2		
		1,76	3		

Intensität: 1 = min., 4 = max., *d* in Å.

 Tabelle 3b. Debyeogramme der Präparate des Typs
 $Ln_2(H_2T)_3 \cdot x H_2O$

$Gd_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$		$Tb_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$		$Dy_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
5,91	2	6,81	3	6,81	3
4,44	3	5,54	4	5,91	1
3,71	1	4,23	4	5,54	4
3,19	2	3,71	1	5,22	1
2,78	1	3,06	3	4,23	4
2,20	2	2,71	2	3,71	2
1,76	2	2,56	1	3,06	4
		2,43	1	2,98	1
		2,20	3	2,71	2
		1,98	2	2,43	1
		1,76	2	2,20	3
				1,87	4
				1,86	1
				1,74	2

Diskussion

Die Verbindungen der Zusammensetzung $LnH_5T_2 \cdot x H_2O$ kann man als chemische Individuen betrachten; daß sie nicht einem Gemisch von $Ln_2(H_2T)_3$ mit H_4T entsprechen, folgt aus der Tatsache, daß es bei allen diesen Verbindungen zu einer spontanen Ausscheidung aus der Lösung kam, daß sie durch eine definierte Löslichkeit charakterisiert

Tabelle 3c. Debyeogramme der Präparate des Typs
 $Ln_2(H_2T)_3 \cdot x H_2O$

$Ho_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$		$Er_2(H_2T)_3 \cdot 5 H_2O$	
<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
6,81	4	6,81	4
5,54	4	5,91	2
5,22	1	5,54	4
4,23	4	5,22	1
3,71	2	4,23	4
3,06	3	3,71	2
2,71	1	3,06	3
2,43	1	2,98	1
2,20	3	2,71	1
1,97	1	2,64	1
1,87	4	2,43	2
1,86	1	2,20	3
1,74	2	2,02	1
1,64	1	1,97	1
1,59	1	1,98	2
1,54	2	1,87	4
1,42	1	1,86	2
		1,74	2
		1,70	2
		1,64	1
		1,54	1
		1,42	1

sind, daß sie kristalline Substanzen vorstellen und daß ihre Debyeogramme von denen des H_4T und $Ln_2(H_2T)_3$ verschieden sind. Die Gegenwart von H_4T ist übrigens ganz ausgeschlossen, da es sich um eine im Wasser sehr gut lösliche Substanz handelt.

Als chemische Individuen können offensichtlich auch normale Tartrate mit der Struktur $Ln_2(H_2T)_3 \cdot x H_2O$ betrachtet werden. Formal könnte man zwar auch diese für Gemische [von tert. Tartraten mit H_4T ($2 LnHT + H_4T$)] halten, die Gegenwart von H_4T scheidet aber aus denselben Gründen aus, wie im vorangehenden Fall. Noch dazu enthält keine der untersuchten Substanzen in ihrem IR-Spektrum das Absorptionsmaximum undissoziierten Carboxyls, das beim nicht-gebundenen H_4T bei 1754 und 1761 cm^{-1} liegt. Die Präparate sind kristallin, während die tert. Y-³ und La-Tartrate⁴ nicht einmal nach mehrstündigen Kochen des Niederschlags in der Mutterlauge in kristalline Form übergeführt werden können.

³ R. Pastorek, Mh. Chem. **99**, 1551 (1968).

⁴ R. Pastorek, Mh. Chem. **99**, 676 (1968).

Tabelle 4a. Debyeogramme der Präparate des Typs
 $LnH_5T_2 \cdot x H_2O$

$PrH_5T_2 \cdot 2 H_2O$		$NdH_5T_2 \cdot 2 H_2O$		$SmH_5T_2 \cdot 2 H_2O$	
<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
5,91	4	5,91	4	5,91	4
5,28	4	5,28	4	5,28	4
4,67	2	4,67	2	4,67	2
4,23	4	4,23	4	4,23	4
4,04	1	3,78	2	3,78	2
3,43	1	2,88	2	2,88	2
2,88	2	2,64	2	2,78	1
2,78	2	2,42	1	2,64	1
2,64	2	2,31	4	2,31	4
2,42	1	2,20	2	2,20	2
2,31	4	2,15	1	2,10	1
2,20	2	2,02	3	2,02	3
2,15	1	1,98	2	1,98	2
2,02	3	1,86	2	1,86	1
1,98	2	1,80	1		
1,86	2	1,70	1		
1,80	1	1,34	1		
1,70	1	1,30	1		
1,34	1				
1,30	1				

Die Thermoanalyse der Substanzen $Ln_2(H_2T)_3 \cdot x H_2O$ erwies, daß die Wasserabspaltung nicht kontinuierlich vor sich geht, wie es z. B. bei den analogen Y- und Ce-Verbindungen der Fall ist, sondern daß die Kurve in diesem Fall eine kleine Welle aufweist. Aus den Gewichtsabnahmen wurde gefunden, daß es bei Pr und Nd in der ersten Phase zur Abspaltung von fünf Wassermolekülen kommt und daß sich das Ende der Abspaltung des letzten Moleküls mit der Zersetzung der organischen Komponente überdeckt. Bei den übrigen Präparaten kommt es zuerst zur Abspaltung von vier und dann von einem Wassermolekül. Bei Sm, Gd, Tb und Dy tritt nach Abspaltung des letzten Wassermoleküls an der *GTA*-Kurve ein sichtbares, das Gebiet thermischer Stabilität des wasserfreien Salzes begrenzendes Plateau in Erscheinung (was auch mit der Analyse nachgewiesen wurde), bei den Ho- und Er-Präparaten fällt das Dehydratationsende ganz unbedeutend mit dem Zerfall der Tartratkomponente zusammen. An den *GTA*-Kurven ist der Dehydratationsvorgang von zwei Endoeffekten begleitet (eine Ausnahme bilden in diesem Fall Nd und Sm, wo es nicht gelungen ist, den zweiten Endoeffekt festzustellen; der erste Endoeffekt ist größer als der zweite. Die Zersetzung des organischen Molekülanteils wird an den *GTA*-Kurven von einer Vergrößerung der Gewichtsabnahme begleitet, an den *DTA*-Kurven von Exoeffekten.

Tabelle 4b. Debyeogramme der Präparate des Typs $LnH_5T_2 \cdot xH_2O$

$GdH_5T_2 \cdot 3H_2O$		$TbH_5T_2 \cdot 3H_2O$		$DyH_5T_2 \cdot 3H_2O$	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
5,91	3	5,91	3	5,91	3
5,28	3	5,22	4	5,22	4
4,67	2	4,67	2	4,67	2
4,23	4	4,23	4	4,23	4
3,78	3	3,78	3	3,78	3
2,88	2	3,06	1	3,06	1
2,56	1	2,98	1	2,98	1
2,31	4	2,88	2	2,88	2
2,20	3	2,76	1	2,56	1
2,10	1	2,64	2	2,31	4
2,02	3	2,37	1	2,20	3
1,87	1	2,31	4	2,10	1
1,82	1	2,20	3	2,02	3
1,67	1	2,10	1	1,87	3
		2,02	3	1,82	3
		1,87	2	1,74	2
		1,82	3	1,67	2
		1,74	1	1,33	2
		1,67	2	1,28	1
		1,52	1	1,23	1
		1,46	1	1,20	1
		1,42	1	1,18	1
		1,33	1		
		1,28	1		

Der Dehydratationsvorgang der $LnH_5T_2 \cdot xH_2O$ ist bei den *DTA*-Kurven, ähnlich wie im vorangehenden Fall, von einem oder zwei Endoeffekten begleitet. Aus den *GTA*-Kurven geht hervor, daß das Wasser kontinuierlich abgespalten wird und daß sich auch in diesem Fall das Dehydratationsende mit dem Zerfall der Tartratkomponente überdeckt. Im Dehydratationsbereich wurde ein Plateau in keinem einzigen Fall festgestellt. Bei den diskutierten Verbindungen treten als Endprodukte der thermischen Zersetzung entsprechende Oxide auf, was auch einerseits durch den Vergleich von Debyeogrammen der Zersetzungsprodukte mit denen der Oxide, andererseits aus den Gewichtsabnahmen der *GTA*-Kurven bestätigt wurde. Beim Vergleich der thermischen Stabilität beider Typen von Verbindungen kann man konstatieren, daß die Verbindungen des Typs $Ln_2(H_2T)_3 \cdot xH_2O$ eine mäßig höhere Stabilität aufweisen. Ausführlicher wird die thermische Stabilität der beiden Typen (für $Ln = La, Ce$ und Y) in einer anderen Abhandlung⁵ untersucht.

⁵ F. Březina, R. Pastorek und L. Halberštát, Acta Univ. Palack. 21, 213 (1966).

Tabelle 4c. Debyeogramme der Präparate des Typs
 $LnH_5T_2 \cdot x H_2O$

HoH ₅ T ₂ · 3 H ₂ O				ErH ₅ T ₂ · 3 H ₂ O			
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
6,00	1	1,59	1	5,91	4	1,31	1
5,91	4	1,52	1	5,22	4	1,28	1
5,54	1	1,46	1	4,67	2	1,25	1
5,22	4	1,42	1	4,23	4	1,18	2
4,67	2	1,31	2	3,78	2	1,15	1
4,23	4	1,28	2	2,98	1	1,13	1
3,78	3	1,23	1	2,88	2	1,11	1
3,43	1	1,20	1	2,71	1		
3,30	1	1,18	1	2,56	2		
3,06	2	1,15	1	2,37	1		
2,98	1	1,13	1	2,31	4		
2,88	2			2,20	3		
2,76	2			2,10	2		
2,64	1			2,02	2		
2,56	2			1,87	3		
2,31	4			1,82	3		
2,20	3			1,79	2		
2,10	2			1,74	2		
2,05	1			1,67	2		
2,02	3			1,64	1		
1,87	3			1,59	1		
1,82	3			1,54	2		
1,79	2			1,52	1		
1,74	2			1,50	1		
1,67	2			1,44	2		

Tabelle 5. Die Wasserlöslichkeit der untersuchten Substanzen

Pr ₂ (H ₂ T) ₃ · 6 H ₂ O	1,5 · 10 ⁻² g/100 ml Lösung
Nd ₂ (H ₂ T) ₃ · 6 H ₂ O	1,5 · 10 ⁻² g/100 ml Lösung
Sm ₂ (H ₂ T) ₃ · 5 H ₂ O	1,2 · 10 ⁻² g/100 ml Lösung
Gd ₂ (H ₂ T) ₃ · 5 H ₂ O	1,3 · 10 ⁻² g/100 ml Lösung
Tb ₂ (H ₂ T) ₃ · 5 H ₂ O	2,1 · 10 ⁻² g/100 ml Lösung
Dy ₂ (H ₂ T) ₃ · 5 H ₂ O	2,5 · 10 ⁻² g/100 ml Lösung
Ho ₂ (H ₂ T) ₃ · 5 H ₂ O	4,4 · 10 ⁻² g/100 ml Lösung
Er ₂ (H ₂ T) ₃ · 5 H ₂ O	4,0 · 10 ⁻² g/100 ml Lösung
PrH ₅ T ₂ · 2 H ₂ O	2,4 · 10 ⁻² g/100 ml Lösung
NdH ₅ T ₂ · 2 H ₂ O	1,6 · 10 ⁻² g/100 ml Lösung
SmH ₅ T ₂ · 2 H ₂ O	2,7 · 10 ⁻² g/100 ml Lösung
GdH ₅ T ₂ · 3 H ₂ O	2,0 · 10 ⁻² g/100 ml Lösung
TbH ₅ T ₂ · 3 H ₂ O	2,1 · 10 ⁻² g/100 ml Lösung
DyH ₅ T ₂ · 3 H ₂ O	3,1 · 10 ⁻² g/100 ml Lösung
HoH ₅ T ₂ · 3 H ₂ O	2,7 · 10 ⁻² g/100 ml Lösung
ErH ₅ T ₂ · 3 H ₂ O	2,3 · 10 ⁻² g/100 ml Lösung

Das Studium der IR-Absorptionsspektren der $Ln_2(H_2T)_3 \cdot xH_2O$ hat gezeigt, daß bei Pr und Nd (sowie bei La⁶ und Ce⁷) in einem um 1600 cm^{-1} liegenden Bereich nur eine einzige Bande asymmetrischer Valenzvibration des dissoziierten Carboxyls vorliegt, während im Falle der übrigen Elemente im angeführten Bereich zwei Banden auftreten. Das bedeutet also, daß die bei La-, Ce-, Pr- und Nd-Verbindungen dissoziierten Carboxylgruppen an das Metall ganz gleichwertig, bei den übrigen Verbindungen dagegen nicht gleichwertig gebunden sind⁸. Bei den Verbindungen des Typs $LnH_5T_2 \cdot xH_2O$ liegt eine einzige Bande asymmetrischer Valenzvibration eines dissoziierten Carboxyls nur bei den La- und Ce-Verbindungen vor. Dazu ist noch klar, daß Carboxyle zum Teil dissoziiert, zum Teil nicht dissoziiert sind, da bei allen im Bereich um 1715 cm^{-1} die Bande einer undissoziierten Carboxylgruppe vorliegt. Beim Studium der Malate von Seltenerdelementen hat *Březina*⁹ beim $LnH_3M_2 \cdot xH_2O$ -Typ ($H_3M = \text{Äpfelsäure}$) nachgewiesen, daß, beginnend beim Eu, das Absorptionsmaximum des nichtdissoziierten Carboxyls nur wenig ausgeprägt ist; daraus konnte er ableiten, daß es mit zunehmender spezifischer Ladung e/r des Zentralatoms zur Verfestigung der Metall—Ligand-Bindung kommt. Ein ähnlicher Vorgang wurde von *Kolat* und *Powell*¹⁰ beim Studium von Chelaten des Typs $HLnEDTA$ ($H_4EDTA = \text{Äthylendiamintetraessigsäure}$) festgestellt. Bei Tartratverbindungen hat man diesen Vorgang nicht beobachtet.

Durch den Vergleich der Debyeogramme der $Ln_2(H_2T)_3 \cdot xH_2O$ -Präparate kann bei Pr—Nd—Sm, Tb—Dy—Ho—Er, bei den Präparaten $LnH_5T_2 \cdot xH_2O$ bei Pr—Nd—Sm—Gd—Tb—Dy—Ho—Er auftretende Isomorphie festgestellt werden.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsprodukte wurden bei der Darstellung von Seltenerdchloriden Oxide mit folgendem Reinheitsgrad benutzt: Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Er₂O₃ — rein, Gd₂O₃ — 99%, Tb₄O₇ — 99,9%, Dy₂O₃ — 97%, Ho₂O₃ — spektr. rein. Es handelt sich durchwegs um Produkte der Fa. Sojuzchimexport — mit Ausnahme von Gd₂O₃ (Lachema).

Löslichkeitsbestimmungen sowie Thermoanalyse der vorliegenden Präparate wurden ähnlich wie in einer früheren Arbeit⁴ ausgeführt, die übrige benutzte Methodik wie auch die analytischen Methoden waren analog den früher³ benützten.

⁶ F. Březina und J. Rosický, Mh. Chem. **96**, 1025 (1965).

⁷ R. Pastorek, Vínany prvků vzácných zemin, Rigorosní práce, Olomouc 1968.

⁸ L. L. Ševčenko, Usp. Khim. **32**, 457 (1963).

⁹ F. Březina, Jablečnany prvků vzácných zemin, Kandidátská disertační práce, Olomouc 1967.

¹⁰ R. S. Kolat und E. J. Powel, Inorg. Chem. **1**, 485 (1962).