

Verbindungen der Seltenerdelemente mit α -4-Dimethylaminobenzoinoxim

Von

R. Pastorek

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

(Eingegangen am 2. November 1971)

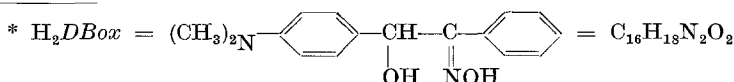
Compounds of Rare Earth Elements with α -4-Dimethylamino- benzoinoxime

The compounds $LnCl_3 \cdot H_2DBox^*$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$) and $La_2(DBox)_3 \cdot 6 CH_3OH$, $Pr_2(DBox)_3 \cdot 6 CH_3OH$, $Nd_2(DBox)_3 \cdot 3 C_2H_5OH$, $Sm_2(DBox)_3 \cdot 3 C_2H_5OH$, $Gd_2(DBox)_3 \cdot 3 C_2H_5OH$, $Tb_2(DBox)_3 \cdot 2 C_2H_5OH$, $DyH(DBox)_2 \cdot 2 C_2H_5OH$, $HoH(DBox)_2 \cdot 2 C_2H_5OH$, $ErH(DBox)_2$ and $YH(DBox)_2 \cdot H_2O$ were isolated, and studied by thermoanalysis and X-ray diffraction. Their IR absorption spectra were recorded and are discussed.

Es wurden Verbindungen $LnCl_3 \cdot H_2DBox^*$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$) und $La_2(DBox)_3 \cdot 6 CH_3OH$, $Pr_2(DBox)_3 \cdot 6 CH_3OH$, $Nd_2(DBox)_3 \cdot 3 C_2H_5OH$, $Sm_2(DBox)_3 \cdot 3 C_2H_5OH$, $Gd_2(DBox)_3 \cdot 3 C_2H_5OH$, $Tb_2(DBox)_3 \cdot 2 C_2H_5OH$, $DyH(DBox)_2 \cdot 2 C_2H_5OH$, $HoH(DBox)_2 \cdot 2 C_2H_5OH$, $ErH(DBox)_2$, $YH(DBox)_2 \cdot H_2O$ isoliert. Diese wurden mittels Thermoanalyse und Röntgenstreuung untersucht sowie ihre IR-Absorptionsspektren gemessen und diskutiert.

Über Komplexe von Lanthaniden mit α -4-Dimethylaminobenzoinoxim finden sich in der Literatur keine Angaben. In der vorliegenden Abhandlung wird daher die Darstellung von Verbindungen einiger Seltenerdelemente mit diesem Liganden erstmals beschrieben. Sie werden mit physikalisch-chemischen Methoden näher charakterisiert.

Beim Yttrium und Lanthan wurde die Reaktion gesättigter Lösungen von $LnCl_3 \cdot xH_2O$ und von H_2DBox in den molaren Verhältnissen 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 in Methanol, Äthanol und n-Propanol untersucht. Während im Falle Lanthan eine Substanz mit der gleichen Zusammensetzung ($LaCl_3 \cdot 3 H_2DBox$) bei allen drei Verhältnissen (mit höchster



Ausbeute beim Molverhältnis 1 : 3) in jedem der genannten Alkohole erhalten wurde, trat beim Yttrium keine Fällung auf. Mit Rücksicht auf die in der 1. Mitt.¹ angegebenen Resultate bei den übrigen untersuchten Elementen wurde folgender Arbeitsvorgang bevorzugt verwendet:

1/1200 Grammoll $LnCl_3 \cdot xH_2O$ wurden in 2,5 ml absol. Äthanol und 1/400 Grammoll H_2DBox in 50 ml absol. Äthanol unter gleichzeitigem Umrühren und mäßigem Erwärmen gelöst. Nach der Abkühlung auf Zimmertemperatur wurden die Lösungen filtriert und vermischt. Bei La, Ce und Pr begann sich die Substanz gleich auszuscheiden, bei Nd, Sm, Eu, Gd und Tb erfolgte diese Ausscheidung allmählich (beim Tb war die Ausbeute gering). Bei Dy, Ho, Er und Y kam es nicht zur Ausscheidung einer Substanz. Die Niederschläge wurden am nächsten Tag abgesaugt, mit Äthanol und Äther durchgewaschen, unter einer Infrarotlampe bei 40 °C getrocknet und analysiert:

	%Ln		%N		%Cl	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$LaCl_3 \cdot 3 H_2DBox$	13,14	13,17	7,95	7,92	10,06	9,65
$CeCl_3 \cdot 3 H_2DBox$	13,24	13,18	7,94	7,87	10,05	10,37
$PrCl_3 \cdot 3 H_2DBox$	13,30	13,29	7,93	7,70	10,04	10,62
$NdCl_3 \cdot 3 H_2DBox$	13,57	13,61	7,91	7,72	10,01	10,54
$SmCl_3 \cdot 3 H_2DBox$	14,07	13,80	7,86	7,74	9,95	10,52
$EuCl_3 \cdot 3 H_2DBox$	14,20	14,00	7,85	7,82	9,89	9,61
$GdCl_3 \cdot 3 H_2DBox$	14,62	14,34	7,81	7,76	9,89	9,61
$TbCl_3 \cdot 3 H_2DBox$	14,75	14,63	7,80	7,69	9,87	10,12

Die La-, Ce-, Nd-, Sm-, Eu- und Tb-Komplexe sind kristallin (Tab. 1), die anderen dagegen röntgenographisch amorph. Die Resultate der thermischen Analyse sind in Tab. 2 angeführt, die IR-Spektren sind in den Tab. 3a und 3b zusammengefaßt. Die Substanzen sind in üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; durch Wasser kommt es zur Zersetzung in Halogenid und H_2DBox .

Bei Y und La haben wir auch versucht, die analogen Substanzen $LnX_3 \cdot 3 H_2DBox$ ($X = Br, J, NO_3, CNS$) zu isolieren. Dies blieb aber in den drei genannten Alkoholen erfolglos, bei mehrtägigem Stehenlassen der Lösungen kam es nur zur Ausscheidung von H_2DBox .

Bei Dy, Ho, Er und Y, bei denen es nicht gelang, Verbindungen mit der Formel $LnCl_3 \cdot 3 H_2DBox$ herzustellen, wurde in die wie oben angesetzten Reaktionslösungen 10 Min. trockenes NH_3 eingeleitet. Gleich darauf kam es zur Ausscheidung einer Substanz, die nach 1stdg. Stehen abgesaugt, mit Äthanol und Äther gründlich gewaschen und bei 40 °C getrocknet wurde. Durch Analyse erwiesen sie sich als $LnH(DBox)_2$ -Verbindungen.

	%Ln		%N		%C		%H	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
DyH(DBox) ₂ · 2 C ₂ H ₅ OH	20,45	20,26	7,07	7,36	54,53	54,21	5,72	5,35
HoH(DBox) ₂ · 2 C ₂ H ₅ OH	20,74	20,93	7,04	7,25	54,37	53,72	5,70	5,45
ErH(DBox) ₂	23,67	23,55	7,94	7,67	54,47	53,95	4,72	5,30
YH(DBox) ₂ · H ₂ O	13,78	13,89	8,68	8,45	56,47	56,41	5,47	5,67

Es wurde versucht, Komplexe vom Typ $LnH(DBox)_2$ auch bei denjenigen Elementen darzustellen, bei denen es zur spontanen Ausscheidung von Substanzen vom $LnCl_3$ -Typ gekommen war. Da bei La und Pr gleich nach dem Vermischen von $LnCl_3 \cdot xH_2O$ und H_2DBox diese

Tabelle 1. Debyeogramme der untersuchten Substanzen

H_2DBox		$LaCl_3 \cdot 3H_2DBox$		$CeCl_3 \cdot 3H_2DBox$		$SmCl_3 \cdot 3H_2DBox$		$TbCl_3 \cdot 3H_2DBox$	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
6,51	1	6,51	4	6,51	3	6,81	3	6,07	3
4,53	2	6,07	3	5,54	3	6,07	3	5,54	3
4,27	4	5,54	3	4,98	3	5,54	4	4,98	3
3,26	3	4,98	4	4,54	2	4,98	4	4,53	3
3,06	3	4,53	3	4,27	3	4,53	4	4,27	2
2,54	1	4,27	2	3,53	1	4,27	2	3,80	1
2,43	1	3,80	2	3,21	1	3,80	3	3,21	1
2,08	1	3,53	2	2,50	1	3,53	2	2,81	1
		3,21	2	2,04	2	3,21	3	2,40	2
		3,00	2			3,00	3	2,27	1
		2,73	2	$NdCl_3 \cdot 3H_2DBox$		2,73	3	2,07	1
		2,36	1	<i>d</i>	<i>I</i>	2,18	1		
		2,18	2	6,51	2	2,04	2	$EuCl_3 \cdot 3H_2DBox$	
		2,04	2	5,54	2	1,92	1	<i>d</i>	<i>I</i>
		1,89	1	4,98	1	1,68	1	6,51	2
		1,82	1	4,53	1			6,07	2
		1,68	1	3,53	1			4,98	2
				2,73	1			4,53	2
				2,20	3			3,65	1
				1,98	1				
				1,72	1				

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

Ausscheidung der $LnCl_3$ -Substanz eintritt, haben wir hier in CH_3OH gearbeitet, aus dem sich nicht sofort Komplexe ausscheiden. Das Molverhältnis von $LnCl_3 \cdot xH_2O$ und H_2DBox war wieder 1 : 3, gleich nach dem Vermischen wurde 10 Min. trockenes NH_3 eingeleitet. Die ausgeschiedene Substanz wurde nach 1stdg. Stehenlassen abgesaugt, bei La und Pr mit Methanol, bei übrigen Elementen mit Äthanol (bis zur voll-

Tabelle 2. Der thermische Zerfall der untersuchten Substanzen (Angaben in °C)

	DTA				GTA				Endprodukt					
	1. Exoeffekt		2. Exoeffekt		Zerfall		Plateau	E						
	A	H	E	A	1.	2.				A	V	B		
LaCl ₃ · 3 H ₂ DBox	200	210	275	355	415	470	515	180	275	380	705—880	—	—	
CeCl ₃ · 3 H ₂ DBox	150	195	205	380	440	500	525	150	195	380	—	520	CeO ₂	
PrCl ₃ · 3 H ₂ DBox	180	205	220	385	490	530	570	165	205	430	665—830	—	—	
NdCl ₃ · 3 H ₂ DBox	190	210	220	380	510	—	555	175	210	440	585—770	—	—	
SmCl ₃ · 3 H ₂ DBox	185	205	215	420	520	—	565	180	205	470	590—790	980	Sm ₂ O ₃	
EuCl ₃ · 3 H ₂ DBox	185	205	220	430	520	—	580	185	205	455	580—780	950	Eu ₂ O ₃	
GdCl ₃ · 3 H ₂ DBox	180	200	220	420	520	—	580	180	200	440	580—820	945	Gd ₂ O ₃	
TbCl ₃ · 3 H ₂ DBox	180	205	220	420	535	—	590	180	205	460	570—775	910	Tb ₄ O ₇	
La ₂ (DBox) ₃ · 6 CH ₃ OH	133	143	158	478	526	559	596	60	145	1 V	2 B	2 V	La ₂ O ₃	
Pr ₂ (DBox) ₃ · 6 CH ₃ OH	128	145	153	385	513	539	576	60	138	305	460	540	760	Pr ₆ O ₁₁
Nd ₂ (DBox) ₃ · 3 C ₂ H ₅ OH	116	143	153	415	510	545	590	60	150	214	360	440	688	Nd ₂ O ₃
Sm ₂ (DBox) ₃ · 3 C ₂ H ₅ OH	115	142	152	415	510	542	580	60	153	214	356	393	646	Sm ₂ O ₃
Gd ₂ (DBox) ₃ · 3 C ₂ H ₅ OH	115	140	150	414	509	543	567	60	148	213	368	459	630	Gd ₂ O ₃
Tb ₂ (DBox) ₃ · 2 C ₂ H ₅ OH	117	142	150	410	505	540	560	60	153	224	372	439	600	Tb ₄ O ₇
DyH(DBox) ₂ · 2 C ₂ H ₅ OH	100	180	240	400	500	—	560	60	150	320	415	560	640	Dy ₂ O ₃
HoH(DBox) ₂ · 2 C ₂ H ₅ OH	95	165	220	400	470	—	570	60	160	300	410	565	600	Ho ₂ O ₃
ErH(DBox) ₂	100	165	215	400	475	—	515	60	160	310	440	505	610	Er ₂ O ₃
YH(DBox) ₂ · H ₂ O	100	170	215	385	475	530	560	60	160	300	415	560	590	Y ₂ O ₃

A = Anfang, H = Höhepunkt, E = Ende, V = Verlangsamung, B = Beschleunigung.

Tabelle 3a. IR-Absorptionsspektren der untersuchten Substanzen, cm^{-1} (I)

H_2DBox	$\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{DBox}$	$\text{CeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{DBox}$	$\text{PrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{DBox}$
718 (3)	745 (3)	745 (3)	745 (3)
745 (1)	775 (1)	776 (1)	777 (1)
772 (2)	807 (2)	808 (2)	808 (2)
785 (2)	822 (2)	820 (2)	819 (1)
817 (3)	837 (2)	835 (2)	826 (1)
856 (1)	949 (2)	945 (2)	923 (1)
945 (3)	990 (3)	990 (3)	945 (2)
1012 (2)	1010 (3)	1010 (3)	989 (3)
1034 (1)	1092 (2)	1030 (1)	1008 (3)
1056 (3)	1130 (1)	1060 (1)	1030 (1)
1091 (1)	1204 (2)	1090 (2)	1063 (1)
1126 (1)	1234 (2)	1128 (1)	1090 (2)
1176 (1)	1275 (1)	1166 (2)	1125 (1)
1204 (3)	1373 (2)	1198 (2)	1165 (1)
1220 (1)	1415 (1)	1225 (2)	1198 (2)
1300 (1)	1422 (1)	1266 (2)	1226 (2)
1316 (2)	1446 (2)	1302 (1)	1265 (1)
1368 (3)	1476 (1)	1310 (1)	1281 (1)
1450 (3)	1492 (1)	1360 (2)	1318 (1)
1494 (2)	1510 (1)	1415 (1)	1356 (2)
1530 (3)	1530 (3)	1430 (1)	1410 (1)
1605 (3)	1571 (1)	1450 (1)	1427 (1)
1655 (1)	1581 (1)	1525 (3)	1450 (2)
1685 (1)	1611 (3)	1615 (3)	1520 (3)
1718 (1)	1637 (1)	1715 (1)	1613 (3)
1770 (1)	1653 (1)	2285 (1)	1629 (1)
2860 (2)	1685 (1)	2882 (1)	1850 (1)
3290 (3)	1717 (1)	3220 (3)	2860 (1)
	2880 (1)		3245 (3)
	3240 (3)		

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

ständigen Entfernung des Cl^-) und Äther durchgewaschen und bei 40°C getrocknet.

Die Analyse zeigte, daß es sich diesmal nicht um Verbindungen des Typs $\text{LnH}(\text{DBox})_2$ handelt, sondern um den Typ $\text{Ln}_2(\text{DBox})_3$.

	%Ln		%N		%C		%H	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$\text{La}_2(\text{DBox})_3 \cdot 6 \text{CH}_3\text{OH}$	21,77	22,01	4,59	6,86	50,80	50,45	5,69	5,43
$\text{Pr}_2(\text{DBox})_3 \cdot 6 \text{CH}_3\text{OH}$	22,02	22,11	6,57	6,93	50,64	50,95	5,67	5,86
$\text{Nd}_2(\text{DBox})_3 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	23,40	23,06	6,82	7,05	52,56	51,98	5,40	5,02
$\text{Sm}_2(\text{DBox})_3 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	24,16	23,84	6,75	6,80	52,08	51,55	5,34	5,19
$\text{Gd}_2(\text{DBox})_3 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25,05	25,12	6,67	6,98	51,46	50,87	5,28	5,00
$\text{Tb}_2(\text{DBox})_3 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	26,14	26,00	6,91	6,58	51,37	49,75	4,97	4,99

Tabelle 3b. IR-Absorptionsspektren der untersuchten Substanzen, cm^{-1} (I)

$\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{DBox}$	$\text{SmCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{DBox}$	$\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{DBox}$	$\text{GdCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{DBox}$	$\text{TbCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{DBox}$
745 (3)	748 (3)	748 (3)	748 (3)	807 (3)
777 (1)	776 (1)	775 (1)	777 (1)	823 (3)
808 (2)	810 (2)	810 (2)	810 (2)	949 (2)
820 (2)	823 (2)	823 (2)	825 (2)	991 (3)
836 (2)	838 (2)	840 (2)	840 (2)	1010 (3)
948 (2)	950 (2)	930 (1)	930 (1)	1091 (2)
990 (3)	994 (3)	950 (2)	952 (2)	1128 (1)
1010 (3)	1013 (3)	994 (3)	995 (3)	1176 (1)
1030 (1)	1095 (2)	1020 (3)	1018 (3)	1203 (3)
1062 (1)	1126 (1)	1060 (1)	1070 (1)	1233 (1)
1090 (2)	1178 (1)	1098 (2)	1099 (2)	1258 (1)
1125 (1)	1206 (2)	1139 (1)	1135 (1)	1374 (2)
1168 (1)	1228 (2)	1175 (1)	1177 (1)	1415 (1)
1205 (2)	1253 (1)	1206 (2)	1208 (3)	1428 (1)
1225 (1)	1278 (2)	1236 (2)	1238 (2)	1445 (2)
1267 (1)	1294 (1)	1255 (1)	1257 (1)	1471 (1)
1285 (1)	1314 (1)	1280 (2)	1280 (2)	1530 (3)
1317 (1)	1333 (1)	1296 (1)	1297 (1)	1562 (1)
1360 (2)	1376 (3)	1318 (1)	1315 (1)	1606 (3)
1415 (1)	1417 (1)	1332 (1)	1332 (1)	1655 (1)
1429 (1)	1431 (1)	1380 (3)	1380 (3)	1683 (1)
1450 (2)	1450 (2)	1415 (1)	1414 (1)	1717 (1)
1525 (3)	1485 (1)	1430 (1)	1430 (1)	2880 (2)
1613 (3)	1535 (3)	1450 (3)	1448 (3)	3200 (3)
1640 (1)	1615 (3)	1538 (3)	1535 (3)	
1850 (1)	1750 (1)	1615 (3)	1615 (3)	
2850 (1)	1880 (1)	1655 (1)	1652 (1)	
3260 (3)	1945 (1)	1890 (1)	1890 (1)	
	2900 (2)	2830 (2)	2850 (2)	
	3250 (3)	3000 (2)	2990 (2)	
		3170 (3)	3220 (3)	

Wie die $\text{LnH}(\text{DBox})_2$ - sind auch die $\text{Ln}_2(\text{DBox})_3$ -Präparate röntgenographisch amorph. Die an Hand der Thermoanalyse erhaltenen Resultate sind in Tab. 2 angeführt, ihre IR-Spektren sind in Tab. 3c—d wiedergegeben. Diese Präparate sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, unter Wassereinwirkung kommt es im Lauf der Zeit zu ihrem Zerfall. Die Zusammensetzung des Zerfallproduktes wurde aber nicht näher untersucht, ihr Ln-Gehalt bewegt sich im Bereich von 50 bis 55%, der N-Gehalt beträgt 0,1—0,5% (3 Tage lang im Wasser gelaugt, nachher abgesaugt und mit Äthanol und Äther durchgewaschen).

Diskussion

Die den Typ $LnCl_3 \cdot 3 H_2DBox$ aufweisenden Präparate könnte man formal für $LnCl_3 + 3 H_2DBox$ -Gemische halten. Dies ist aber schon nach der Isolierungsmethode unmöglich, da sowohl die entsprechenden Chloride als auch H_2DBox in Äthanol gut löslich sind, die isolierten

Tabelle 3c. IR-Absorptionsspektren der untersuchten Substanzen, cm^{-1} (I)

$La_2(DBox)_3 \cdot 6CH_3OH$	$Nd_2(DBox)_3 \cdot 3C_2H_5OH$	$Gd_2(DBox)_3 \cdot 3C_2H_5OH$	$Pr_2(DBox)_3 \cdot 6CH_3OH$	$Sm_2(DBox)_3 \cdot 3C_2H_5OH$
705 (3)	705 (1)	734 (1)	703 (1)	696 (1)
758 (2)	752 (2)	820 (3)	740 (1)	747 (2)
818 (2)	820 (3)	940 (2)	822 (2)	814 (3)
840 (1)	944 (3)	1012 (2)	945 (3)	940 (3)
943 (3)	1012 (2)	1067 (2)	1000 (1)	1000 (1)
995 (2)	1070 (2)	1095 (2)	1018 (2)	1015 (1)
1012 (2)	1094 (2)	1174 (2)	1072 (2)	1062 (2)
1062 (2)	1130 (1)	1194 (1)	1096 (2)	1095 (2)
1092 (2)	1171 (2)	1227 (1)	1175 (2)	1170 (2)
1165 (2)	1202 (2)	1357 (3)	1205 (2)	1200 (2)
1196 (2)	1278 (2)	1445 (2)	1233 (2)	1226 (2)
1220 (1)	1360 (3)	1517 (2)	1363 (3)	1360 (3)
1356 (3)	1412 (1)	1606 (3)	1451 (2)	1445 (2)
1442 (2)	1448 (2)	1700 (1)	1493 (1)	1490 (1)
1485 (1)	1491 (2)	1720 (1)	1525 (3)	1516 (3)
1514 (3)	1523 (3)	2860 (2)	1610 (3)	1608 (3)
1605 (3)	1608 (3)	3045 (1)	1745 (1)	1695 (1)
1860 (1)	1745 (1)	3320 (3)	1880 (1)	1882 (1)
2870 (2)	1875 (1)		2895 (2)	2800 (1)
3040 (1)	2880 (2)		3060 (2)	2880 (2)
3365 (3)	3040 (1)		3380 (3)	3060 (1)
	3360 (3)			3380 (3)

Präparate dagegen ganz unlöslich. Eine analoge Schlußfolgerung können wir auf Grund der Resultate der Thermoanalyse ziehen. An der *DTA*-Kurve des H_2DBox tritt bei 178 °C ein Endoeffekt auf (Schmp. des H_2DBox), die Kurven der $LnCl_3 \cdot 3 H_2DBox$ -Präparate dagegen weisen überhaupt keine Endoeffekte auf. Gewisse Unterschiede können auch in den *Debyeogrammen*, aber auch an den IR-Spektren der untersuchten Substanzen und H_2DBox beobachtet werden. Die bei den $LnH(DBox)_2$ und $Ln_2(DBox)_3$ durchgeführte Isolierungsweise schließt wieder die Möglichkeit der Bildung eines $La(OH)_3 + H_2DBox$ -Gemisches völlig aus. Beim Waschen mit Alkohol müßte das H_2DBox als löslicher Anteil entfernt werden. Noch dazu haben die isolierten Präparate amorph, das H_2DBox jedoch einen kristallinen Charakter. In

den *DTA*-Kurven dieser Präparate fehlt der Endoeffekt, der bei nichtgebundenem H_2DBox oder $La(OH)_3$ bzw. $Y(OH)_3$ auftritt.² Ganz verschieden sind auch die IR-Spektren der Präparate von dem des H_2DBox .

Die Thermoanalyse hat gezeigt, daß die Präparate vom Typ $LnCl_3 \cdot 3 H_2DBox$ viel stabiler sind als $LnH(DBox)_2$ und $Ln_2(DBox)_3$. Während

Tabelle 3d. IR-Absorptionsspektren der untersuchten Substanzen, cm^{-1} (I)

$Tb_2(DBox)_3 \cdot 2 C_2H_5OH$	$HoH(DBox)_2 \cdot 2 C_2H_5OH$	$YH(DBox)_2 \cdot H_2O$
$DyH(DBox)_2 \cdot 2 C_2H_5OH$	$ErH(DBox)_2$	
700 (1)	817 (2)	760 (2)
745 (1)	842 (2)	820 (3)
820 (3)	948 (2)	843 (1)
940 (3)	1000 (2)	950 (3)
1020 (2)	1024 (3)	1005 (2)
1065 (2)	1067 (1)	1030 (3)
1097 (2)	1100 (2)	1073 (1)
1170 (2)	1172 (2)	1106 (3)
1200 (2)	1205 (2)	1175 (2)
1225 (2)	1230 (1)	1206 (2)
1360 (3)	1263 (1)	1235 (1)
1450 (2)	1310 (1)	1312 (1)
1520 (3)	1365 (3)	1367 (3)
1607 (3)	1412 (1)	1410 (1)
1880 (1)	1430 (1)	1430 (1)
2880 (2)	1450 (2)	1455 (2)
3060 (1)	1494 (2)	1496 (2)
3350 (3)	1525 (3)	1530 (3)
	1610 (3)	1615 (3)
	1750 (1)	1898 (1)
	1880 (1)	2820 (1)
	2880 (3)	3021 (2)
	3060 (1)	3360 (3)
	3400 (3)	
		760 (3)
		820 (3)
		840 (1)
		950 (3)
		1005 (2)
		1028 (3)
		1107 (3)
		1174 (2)
		1205 (2)
		1233 (1)
		1311 (1)
		1370 (3)
		1413 (1)
		1430 (1)
		1468 (2)
		1495 (1)
		1530 (3)
		1615 (3)
		1890 (1)
		2860 (2)
		3032 (2)
		3350 (3)
		820 (3)
		842 (1)
		948 (2)
		1002 (2)
		1022 (3)
		1065 (1)
		1102 (2)
		1173 (2)
		1204 (2)
		1230 (2)
		1270 (1)
		1363 (3)
		1412 (1)
		1430 (1)
		1450 (2)
		1494 (1)
		1524 (3)
		1610 (3)
		1755 (1)
		1810 (1)
		1880 (1)
		2900 (3)
		3060 (2)
		3380 (3)

die $LnCl_3 \cdot 3 H_2DBox$ (mit Ausnahme der Ce-Verbindung) bis 175—180 °C stabil sind, kommt es bei den zwei übrigen Typen schon bei 60 °C zur Zersetzung. Auch das Abklingen dieser Zersetzung findet bei den beiden neuen Typen bei wesentlich niedrigeren Temperaturen statt, als bei dem ersten Typ (s. Tab. 2). In den *DTA*-Kurven wird die thermische Zersetzung von allen drei Typen von zwei Exoeffekten begleitet, von denen der zweite bei einigen Präparaten zwei Scheitel aufweist. An *GTA*-Kurven kann das Plateau nur bei den $LnCl_3 \cdot 3 H_2DBox$ -Präparaten (mit Ausnahme der Ce-Verbindung) direkt vor dem Ende der thermi-

schen Zersetzung beobachtet werden, was auch der Bildung des entsprechenden Oxidchlorides $LnOCl$ entspricht (die Zusammensetzung wurde einerseits analytisch, andererseits durch die Gewichtsabnahmen aus den GTA -Kurven nachgewiesen). Die Zersetzungsendprodukte sind die Oxide der entsprechenden Seltenerdelemente, was einerseits aus dem Vergleich der *Debye*ogramme der Endprodukte mit denen der reinen Oxide folgt, andererseits aus den Gewichtsabnahmen in den GTA -Kurven. Bei den $LnCl_3 \cdot 3 H_2DBox$ ($Ln = La, Pr, Nd$)-Präparaten ist diese Zersetzung noch bei $1000^\circ C$ nicht vollendet.

Vergleicht man die IR-Spektren des nichtgebundenen H_2DBox mit den $LnCl_3 \cdot 3 H_2DBox$ -Komplexen, so kann man nachstehende Unterschiede bemerken: die starke Bande einer Valenzvibration der O—H-Kopplung³, deren Scheitelwert beim H_2DBox in der Nähe von 3200 cm^{-1} liegt, wandert bei den untersuchten Substanzen in den Bereich von 3260 bis 3170 cm^{-1} . Die höchste Intensität in allen Spektren weist die C=N-Valenzvibration³⁻⁸ auf, deren Maximum beim H_2DBox bei 1605 cm^{-1} , bei den anderen Substanzen im Bereich von 1606 bis 1615 cm^{-1} in Erscheinung tritt. Der Bereich von 1350 bis 1450 cm^{-1} wird beim H_2DBox durch zwei starke Bandenmaxima bei 1368 und 1450 cm^{-1} charakterisiert. Bei den isolierten Substanzen aber beobachten wir unter den beiden Scheiteln noch zwei kleinere Maxima. Im Bereich von 1210 bis 1340 cm^{-1} hat das H_2DBox eine starke Bande bei 1316 cm^{-1} , bei den Komplexen liegen in diesem Bereich nur schwache Maxima. Zwischen 1100 und 800 cm^{-1} hat H_2DBox drei starke Banden mit Scheitel bei 1056 , 945 und 817 cm^{-1} , bei den Komplexen sieht man aber in diesem Bereich nur ein starkes, zwei Scheitel im Bereich von 1008 bis 1020 und 989 bis 995 cm^{-1} aufweisendes Band. Die starke Bande bei 817 cm^{-1} geht in eine mittelstarke, mit drei Scheiteln (808 — 840 cm^{-1}) über. Bei den Substanzen vom $LnH(DBox)_2$ - und $Ln(DBox)_3$ -Typ beobachtet man im Bereich von 3400 bis 2800 cm^{-1} drei Maxima, und zwar bei 2860 bis 2880 cm^{-1} ein Maximum von C—H-Valenzvibrationen⁸, das sich beim H_2DBox in der Nähe von 2860 cm^{-1} befindet, ferner ein starkes Maximum von O—H-Vibrationen, deren Scheitel im Bereich von 3320 bis 3400 und 3021 bis 3060 cm^{-1} liegen. Bei unseren neuen Verbindungen fehlt eine beim H_2DBox bei 1316 cm^{-1} liegende Bande. Ursprünglich schwache bei 1230 und 1176 cm^{-1} liegende Maxima treten in den Komplexen mittelstark hervor, das bei dem H_2DBox bei 1204 cm^{-1} befindliche Maximum ist ebenso in ein mittelstarkes verwandelt. In den Präparaten vermisst man ein starkes, beim H_2DBox in der Nähe von 1053 cm^{-1} liegendes Maximum. Anstatt dessen tritt aber bei $LnH(DBox)_2$ ein mittelstarkes, um 1070 cm^{-1} , und ein schwaches zusätzliches Maximum in Erscheinung. In beiden Fällen kommt es zur Verstärkung eines im Bereich von 1092 bis 1107 cm^{-1} liegenden Maximums.

Das röntgenographische Studium der Präparate vom Typ $LnCl_3 \cdot 3 H_2DBox$ hat gezeigt, daß sie — sofern sie kristallin sind — isomorph sind.

Experimenteller Teil

Das α -4-Dimethylaminobenzoinoxim (Schmp. 178 °C) wurde aus 4-Dimethylaminobenzoin und $NH_2OH \cdot HCl$ in wäßr.-alkohol. NaOH hergestellt⁹. Die übrigen benutzten Chemikalien haben dieselbe Reinheitsstufe aufgewiesen, wie in der 1. Mitt.¹. Der Chlorgehalt wurde nach *Schöniger*¹⁰ (Verbrennung) bestimmt. Die Elementaranalyse wurde im Institut für analytische Chemie der Palacký-Universität durchgeführt. Sonstige analytische Methoden wie auch physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden waren mit den in der 1. Mitt.¹ angeführten identisch.

Literatur

- ¹ R. Pastorek, *Mh. Chem.* **103**, 831 (1972).
- ² R. Pastorek, *Vínany prvků vzácných zemin*, Rigorosní práce, Olomouc 1968.
- ³ G. Duyckaerts, *Bull. Soc. r. Sci. Liège* **21**, 196 (1952).
- ⁴ V. Ramachandra Rao, P. Radhakrishna Murty, *Indian J. Chem.* **6**, 465 (1968).
- ⁵ H. E. Ungrade, L. W. Kissinger, *J. Org. Chem.* **23**, 1794 (1958).
- ⁶ R. Ripan, Cs. Várheli, E. Hamburg, *Stud. Univ. Babeş-Bolyai Cluj, Ser. Chem.* **9** (2), 33 (1964).
- ⁷ N. Yamazaki, Y. Hohokabe, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 63 (1971).
- ⁸ L. J. Bellamy, *Infrared Spectra of Complex Molec.* London: 1954, russ. Übersetzung, *Izd. Inostr. Lit.*, Moskau 1957.
- ⁹ *Organic Reactions*, Vol. IV. New York-London-Sydney: Wiley.
- ¹⁰ M. Jureček, *Organická analyza II*, S. 140, NČSAV Praha 1957.