

Synthese von Verbindungen des Scandiums und des Yttriums mit Hydrazido-Kohlensäure*

Von

J. Slivnik und Anka Rihar

Aus dem Institut „Jožef Stefan“ und der Abteilung für Chemie
der Universität Ljubljana, Jugoslawien

(Eingegangen am 20. Dezember 1971)

Synthesis of Sc and Y Compounds of Hydraziniumcarboxylic Acid

The compounds $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Sc}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Y}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ have been isolated and investigated. The scandium compound shows an interesting coordination number (8). The yttrium compound is related to the already known lanthanum compound—both are hydrated simple salts of hydraziniumcarboxylic acid.

Es wurden die Verbindungen $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Sc}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Y}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ isoliert und untersucht. Es wird auf die interessante Koordinationszahl 8 in der komplexen Scandium-Verbindung hingewiesen. Die Yttrium-Verbindung zeigt eine Ähnlichkeit mit der schon bekannten Lanthan-Verbindung, beide kann man als einfache hydratisierte Salze der Hydrazido-Kohlensäure auffassen.

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Verbindungen der Hydrazido-Kohlensäure beschrieben¹⁻⁶. Im Rahmen der Untersuchungen solcher Verbindungen, die in unserem Laboratorium ausgeführt wurden^{5, 6}, haben wir versucht, die Verbindungen des Scandiums und Yttriums herzustellen. Unter Bedachtnahme auf die Eigenschaften der beiden Elemente bzw. ihre Lage im Periodensystem haben wir die Möglichkeiten der Synthese der Verbindungen des Scandiums und Yttriums mit der Hydrazido-Kohlensäure untersucht. Dazu hat uns auch die Arbeit von *Funke* und Mitarb.⁴ angeregt, welche unter anderem auch die Synthese des Lanthan-Hydrazidocarboxylat-2-Hydrates beschrieben.

Experimenteller Teil

Das Scandiumoxyd (99,9%, Koch-Light) haben wir in ScCl_3 umgewandelt durch Auflösen in heißer 20proz. Salzsäure und Eindampfen auf dem Wasser-

* Teil eines Referates auf dem I. jugoslawischen Kongreß für Industriechemie in Beograd, Juni 1969.

bade bis fast zur Trockene. Danach ließen wir auf 1 g ScCl_3 30 ml 20proz. Hydrazin-Hydratlösung, in die bei Zimmertemp. CO_2 bis zur Sättigung eingeleitet worden war, einwirken, wobei sich das gesamte ScCl_3 löste. Diese Lösung haben wir bei Zimmertemp. (etwa 10 Tage) bis zur Ausscheidung der festen Phase eindunsten gelassen. Das Produkt waren einige Millimeter große Kristalle, welche wir nach der Trennung von der Mutterlauge über Schwefelsäure und festem NaOH im Vacuum-Exiccator trocknen ließen. Im trockenen Produkt haben wir analytisch das Scandium, das Hydrazin und das Kohlendioxyd bestimmt.

Um ggf. einem Einfluß des Chloridions auszuweichen, haben wir die Synthese der erwähnten Verbindung auch in der Weise durchgeführt, daß wir Scandiumhydroxyd* (aus 1 g ScCl_3) in 30 ml des oben beschriebenen Reagens auflösten.

Ähnlich wie im ersten Fall sind aus der Lösung, als wir bei Zimmertemp. verdampfen ließen, einige Millimeter große farblose Kristalle gewachsen.

Genau wie beim Scandium haben wir aus Yttriumoxyd (99,9%, Koch-Light) das YCl_3 hergestellt. Als wir es wie beim Scandium mit dem oben beschriebenen Hydrazin/ CO_2 -Reagens umzusetzen versuchten, hatten wir keinen Erfolg, weil sich das YCl_3 nicht auflöste. Deshalb versuchten wir, Yttriumhydroxyd in einer mit CO_2 gesätt. Hydrazinhydrat-Lösung zu lösen. Auch dieser Versuch war erfolglos, weil sich auch das Hydroxyd nicht löste. Wir stellten jedoch fest, daß sich aus einer verd. (0,1M)-Lösung des YCl_3 durch Zusatz des Reagens (1:10) ein weißer flockiger Niederschlag ausscheidet, jedoch nicht momentan. Nach der Abtrennung des Niederschlages und gründlichem Waschen mit Wasser haben wir ihn über Schwefelsäure und festem NaOH getrocknet. Dieses Produkt wurde untersucht.

Sc und Y sowie CO_2 bestimmten wir gravimetrisch, Hydrazin mittels potentiometrischer Titration. Das Wasser wurde aus der Differenz berechnet.

Resultate und Diskussion

Die Analysen ergaben folgende Molverhältnisse:

Scandium-Verbindung

$$\text{Sc} : \text{N}_2\text{H}_4 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1,00 : 4,97 : 4,03 : 2,97$$

	ber.	gef.
Sc	10,40%	10,4%
N_2H_4	37,07%	36,8%
CO_2	40,72%	41,0%
H_2O	12,50%	12,4%

Yttrium-Verbindung

$$\text{Y} : \text{N}_2\text{H}_4 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1,00 : 2,97 : 3,00 : 2,86$$

	ber.	gef.
Y	24,15%	24,2%
N_2H_4	26,12%	25,9%
CO_2	35,86%	35,9%
H_2O	14,68%	14,0%

* Das Hydroxyd haben wir aus der ScCl_3 -Lösung mit Hydrazinhydrat gefällt. Der so erhaltene Niederschlag (Scandiumhydroxyd) enthielt noch ungefähr 5% Hydrazin. Da wir dieses Produkt nur als Zwischenprodukt verwendeten, haben wir es nicht untersucht.

In beiden Fällen haben wir durch *Guinier*-Pulveraufnahmen festgestellt, daß es sich um neue Verbindungen handelt. Auf Grund der chemischen Analysen und durch Vergleich der IR-Spektren mit denen anderer Verbindungen (Ni, Zn) können wir annehmen, daß es sich bei der Verbindung des Scandiums um ein komplexes Salz der Formel $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Sc}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ handelt. Aus den IR-Spektren können wir feststellen, daß nur die Verbindung des Scandiums ein N_2H_5^+ -Ion enthält, die Verbindung des Yttriums aber nicht. Somit können wir die Formel der Yttrium-Verbindung $\text{Y}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ schreiben. Ihr IR-Spektrum wurde mit dem der von *Funke* und Mitarb.⁴ hergestellten Verbindung $\text{La}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ verglichen.

Die Röntgenstrukturanalyse der Einkristalle⁷ der Verbindung des Sc hat gezeigt, daß unser Schluß auf Grund der chemischen Analyse und der IR-Spektren richtig war und daß der Scandiumverbindung die Formel $\text{N}_2\text{H}_5[\text{Sc}(\text{N}_2\text{H}_3\text{COO})_4] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zukommt. Wie uns aus der Literatur bekannt ist, ist dies das erste Beispiel einer komplexen Verbindung, in der das Scandium mit der Koordinationszahl 8 vorkommt.

Die Verbindung des Yttriums könnte man vielleicht als dem Typ Lanthan-Hydrazidocarboxylat-Dihydrat ähnliche Verbindung betrachten.

Unsere thermoanalytischen Untersuchungen beider Verbindungen werden wir zusammen mit einer Reihe der Verbindungen der Hydrazido-Kohlensäure, einschließlich der Hydrazido-Kohlensäure selbst, veröffentlichen.

Wir danken Herrn Dr. *J. Šiftar* für Diskussionen, dem Fonds Boris Kidrič für die Bereitstellung der Mittel.

Literatur

- ¹ *L. D. Tsitsishvili*, Trudy Inst. Khim. Akad. Nauk Gruz. SSR **16**, 15 (1962).
- ² *P. V. Gogrishvili* und *M. G. Tsigitshvili*, Soobsch. Akad. Nauk Gruz. SSR **23**, 281 (1959).
- ³ *A. Braibanti*, *G. Bigliardi* und *R. Canali Padovani*, Gazz. Chim. Ital. **95**, 877 (1965).
- ⁴ *H. Funke*, *A. Eichhoff* und *G. Giesder*, in *Omagin Raluca Ripan* Edit. Acad. Rep. Soc. Romania (1966), S. 247.
- ⁵ *J. Slivnik*, *A. Rihar* und *B. Sedej*, Mh. Chem. **98**, 200 (1967).
- ⁶ *L. Golič*, *J. Slivnik*, *M. Levstek* und *A. Rihar*, Mh. Chem. **99**, 289 (1968).
- ⁷ *L. Golič*, *B. Barlič* und *F. Lazarini*, Veröffentlichung vorgesehen.