

Darstellung und Thermolyse von Lanthanjodat und Lanthanperjodat

Von

M. Odehnal

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität, Brno, ČSSR

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Februar 1972)

Preparation and Thermal Decomposition of Lanthanum Iodate and Lanthanum Periodate

The X-ray amorphous salt $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ has been prepared by precipitation of lanthanum nitrate with iodic acid in dilute solution. Between 50 and 200 °C this compound is dehydrated and anhydrous amorphous lanthanum iodate is formed. This product recrystallizes at 350 °C.

The reaction of sodium metaperiodate with lanthanum nitrate in dilute solution gives lanthanum mesoperiodate, $\text{LaIO}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Dehydration of this compound leads firstly to dihydrate at 120 °C and to monohydrate at 166 °C which is stable to 290 °C. Higher temperature causes decomposition into an amorphous product with the ratio of $\text{IV} : \text{IV}^{\text{II}}$ being approximately 2 : 1. According to their IR-spectra it is necessary to consider $\text{LaIO}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ and both intermediates ($\text{LaIO}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{LaIO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) to be mesoperiodates and not acid salts of orthoperiodic or diperic acid.

Durch Fällung von verdünnten Lösungen von Lanthannitrat mit Jodsäure entsteht ein röntgenamorphes Salz der Zusammensetzung $\text{La}(\text{JO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, welches im Bereich von 50—200 °C in das wasserfreie amorphe Lanthanjodat übergeht. Bei 350 °C erfolgt die Umwandlung der amorphen Form in eine kristalline.

Aus Natriummetaperjodat und Lanthannitrat in verd. Lösung gewinnt man ein Mesoperjodat der Zusammensetzung $\text{LaJO}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Dieses gibt sein Kristallwasser stufenweise ab; bei 120 °C entsteht das Dihydrat, bei 166 °C das Monohydrat, das bis 290 °C stabil ist. Oberhalb dieser Temperatur tritt Zersetzung zu einem amorphen Produkt ein, das J^{V} und J^{VII} ungefähr im Verhältnis 2 : 1 enthält. Auf Grund des IR-Spektrums sind sowohl das Salz $\text{LaJO}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ als auch die beiden Zwischenprodukte ($\text{LaJO}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{LaJO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) als Mesoperjodate, nicht als saure Salze der Ortho- beziehungsweise Diperjodsäure anzusehen.

Lanthanjodat wird durch Fällung von Lanthansalzlösungen mit Jodsäure gewonnen. Die Angaben über die Zusammensetzung der so dargestellten Salze sind unterschiedlich; man spricht von einem Salz $\text{La}(\text{JO}_3)_3 \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ¹ und $\text{La}(\text{JO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ². In einer späteren Arbeit ist die Darstellung eines wasserfreien kristallinen Salzes $\text{La}(\text{JO}_3)_3$ beschrieben³.

*Cleve*² hat beim Versetzen einer Lösung von Lanthannitrat mit Perjodsäure das Perjodat $\text{LaJO}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ gewonnen. *Aggarwal* und *Singh*⁴ haben auf Grund magnetochemischer Messungen für dieses Salz die Konstitution $\text{La}_2\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{11} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ postuliert. Abgesehen von diesen magnetochemischen Messungen, einigen Löslichkeitsbestimmungen^{5, 6} und allgemein gerichteten Thermolyseuntersuchungen^{7, 8} des Lanthanjodats wurden die Eigenschaften der in Rede stehenden Verbindungen kaum studiert. Es war daher von besonderem Interesse, die Thermolyse dieser Salze eingehender zu untersuchen und nähere Vorstellungen über die Funktion des gebundenen Wassers zu gewinnen.

Herstellung der Ausgangssubstanzen

a) Lanthanjodat

In 2000 ml siedendes Wasser wurden unter intensivem Rühren die Lösungen von 21,7 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,05 Mol) in 500 ml Wasser und 26,4 g Jodsäure (0,15 Mol) in 500 ml Wasser gleichzeitig eingetropft. Der erhaltene Niederschlag wurde zweimal dekantiert, abgesaugt, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und einige Tage im Vak. über KOH getrocknet. Die Zusammensetzung mehrerer Präparate entsprach der Formel $\text{La}(\text{JO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Die Analysenergebnisse von zwei Präparaten sind nachstehend angeführt:

	1	2
J_2O_5 (Mittelwert von 4 Bestimmungen)	69,50%	70,25%
La_2O_3 (Mittelwert von 4 Bestimmungen)	22,64%	22,90%
H_2O (Differenz zu 100%)	7,86%	6,85%

Berechnete Formeln: **1** = $\text{La}(\text{JO}_3)_3 \cdot 3,14 \text{H}_2\text{O}$; **2** = $\text{La}(\text{JO}_3)_3 \cdot 2,77 \text{H}_2\text{O}$.

Die beiden Präparate enthielten weniger als 0,015% Stickstoff, der als mögliche Verunreinigung in Frage kommt.

b) Lanthanperjodat

In 2000 ml sied. Wasser wurden unter intensivem Rühren die Lösungen von 21,7 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,05 Mol) in 500 ml Wasser und 32,1 g NaJO_4 (0,15 Mol) in 500 ml Wasser gleichzeitig eingetropft. Der weiße flockige Niederschlag wurde dann auf die gleiche Weise wie im Falle des Lanthanjodats behandelt. Die Zusammensetzung der gewonnenen Präparate läßt sich durch die Formel $\text{LaJO}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ausdrücken.

Die Analysenwerte von zwei Salzen sind nachstehend angeführt:

	3	4
J ₂ O ₇ (Mittelwert von 4 Bestimmungen)	45,22%	45,01%
La ₂ O ₃ (Mittelwert von 4 Bestimmungen)	40,27%	40,29%
H ₂ O (Differenz zu 100%).....	14,51%	14,70%

Der Gehalt an den in Betracht kommenden Verunreinigungen:

	3	4
Na	0,02%	0,08%
N	0,03%	0,01%

Berechnete Formeln: **3** = LaJO₅ · 3,25 H₂O; **4** = LaJO₅ · 3,31 H₂O.

Eigenschaften und thermische Zersetzung von Lanthanjudat

Das von uns dargestellte Lanthanjudat stellt eine weiße, röntgenamorphe Substanz dar. Die Lage der Absorptionsbanden im IR-Spektrum steht mit anderen Jodaten im Einklang⁹, die Banden bei 1620 cm⁻¹ und 3200—3400 cm⁻¹ zeigen das Vorhandensein von Kapillar- oder Kristallwasser an (Tab. 1).

Die Thermolyse des Salzes wurde mit Hilfe des Derivatographen untersucht (Abb. 1). Im Temperaturbereich von 50 bis 200 °C erfolgt die Abspaltung des gesamten Wassers. Diese Umwandlung wird von einem endothermen Effekt auf der *DTA*-Kurve begleitet. Bei 350 °C betrug beim Präparat **1** der Gewichtsverlust 7,88% (ber. 7,86%). Die Tatsache, daß die Entwässerung des hydratisierten Lanthanjudats in einem unge-

Tabelle 1. IR-Spektren der Lanthanjodate

La(JO ₃) ₃ · 3 H ₂ O	La(JO ₃) ₃ amorph	La(JO ₃) ₃ kristallin	Zuordnung
415 s	415 s	415 m	δ-JO
465 ss	470 ss	435 s	
678 s	685 s		ν-JO
775 sst	775 sst	765 sst	
822 st, Sch	812 st, Sch	805 sst, Sch	
	830 st, Sch	815 sst, Sch	
1620 s			δ-H ₂ O
3200—			ν-H ₂ O
3400 m			

sst = sehr stark, st = stark, m = mäßig stark, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter. Die Wellenzahlen sind in cm⁻¹ angegeben.

wöhnlich breiten Temperaturbereich erfolgt, könnte darauf hinweisen, daß der größere Teil des Wassers als Kapillarwasser, nicht als Kristallwasser gebunden ist. Der kleine exotherme Effekt bei 350 °C, dem keine Gewichtsänderung entspricht, wird durch den Übergang aus dem amorphen in den kristallinen Zustand verursacht. Dieser Effekt ist

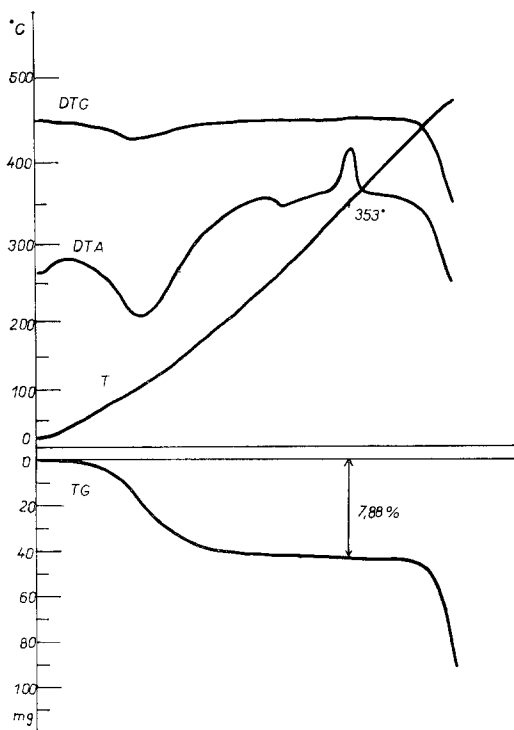


Abb. 1. Derivatogramm von Lanthaniodat $\text{La}(\text{JO}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Einwaage 551,6 mg; Geräteinstellung: Temperaturbereich 600 °C, TG 200 mg, DTA 1/10, DTG 1/7, Temperaturanstieg 2,5 °C/min

zwar in den erwähnten Publikationen^{7, 8} beobachtet, jedoch nicht gedeutet worden. Das Debyeogramm des kristallinen $\text{La}(\text{JO}_3)_3$ ist in Tab. 2 angegeben. Unterhalb von 350 °C kann man das kristalline wasserfreie Salz — selbst durch mehrstündiges Erhitzen — nicht gewinnen. Die Lage der Schwingungen, die den J—O-Bindungen entsprechen, ist bei dem amorphen, aber auch beim kristallinen $\text{La}(\text{JO}_3)_3$ dieselbe wie bei dem wasserhaltigen Präparat.

Bei 430 °C zerfällt die Verbindung in einer endothermen Reaktion unter gleichzeitiger Abgabe von Jod. Die Produkte der letzterwähnten

Tabelle 2. Debyeogramm des wasserfreien Lanthanjudats

<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
2	4,18	2	2,10
2	3,87	1	2,05
4	3,60	3	2,02
2	3,53	2	1,98
2	3,39	2	1,96
3	3,25	1	1,88
3	3,19	3	1,81
5	3,08	3	1,77
3	2,98	4	1,73
3	2,75	1	1,68
2	2,65	1	1,64
1	2,34	2	1,59

Intensität: 1 = min., 5 = max., *d* in Å.

Reaktion wurden nicht eingehender untersucht, es ist aber wahrscheinlich, daß es sich um Lanthanorthoperjudat, $\text{La}_5(\text{JO}_6)_3$, handelt. Beim thermischen Zerfall von Lutetiumjudat entsteht eine ähnliche Verbindung bei 400 °C¹⁰, Bariumjudat geht bei 475 °C in Orthoperjudat $\text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$ über¹¹. (In dieser letzten Reaktionsstufe wurde die derivatographische Untersuchung unterbrochen, um die Beschädigung der Apparatur durch sublimierendes Jod zu verhindern.)

Eigenschaften und thermische Zersetzung des Lanthanperjudats $\text{LaJO}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Lanthanperjudat von der Zusammensetzung $\text{LaJO}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ist ein weißes Pulver; einige Präparate waren völlig röntgenamorph, andere lieferten nur einige verwischte Linien. Die thermische Zersetzung des Lanthanperjudats verläuft in vier Stufen, jede wird von einem endothermen Effekt auf der *DTA*-Kurve begleitet (Abb. 2). Die Zusammensetzung einzelner Zwischenprodukte ist in Tab. 3 angegeben, die IR-Spektren in Tab. 4. Bei den Zwischenprodukten konnten keine gut meßbaren Debyeogramme erhalten werden.

In der ersten Zersetzungsstufe entsteht unter Entweichen von einem Mol Wasser das Hydrat $\text{LaJO}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. In der nächstfolgenden Stufe (*DTA*-Kurven-Maximum bei 166 °C) kommt es zur Abspaltung von 0,80 Mol Wasser. Zwischen 200 und 290 °C tritt nur ein kleiner, mit mäßiger *TG*-Kurvenneigung wahrnehmbarer Gewichtsverlust auf; in diesem Temperaturbereich entweicht eine kleine Menge Wasser und Sauerstoff. Abgesehen von der geringen Zersetzung entspricht die Zusammensetzung des Präparates in diesem Temperaturbereich unge-

fähr dem Monohydrat $\text{LaJO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Der endotherme Effekt bei 350°C kann hauptsächlich durch Zersetzung des Perjodats erklärt werden. Auch bei dieser Temperatur ist eine vollständige Dehydratation nicht zu erzielen. In der Probe verbleibt immer noch $0,5$ Mol Wasser pro 1 Gramm-atom Jod. Eine analoge Beobachtung wurde beim Studium des thermi-

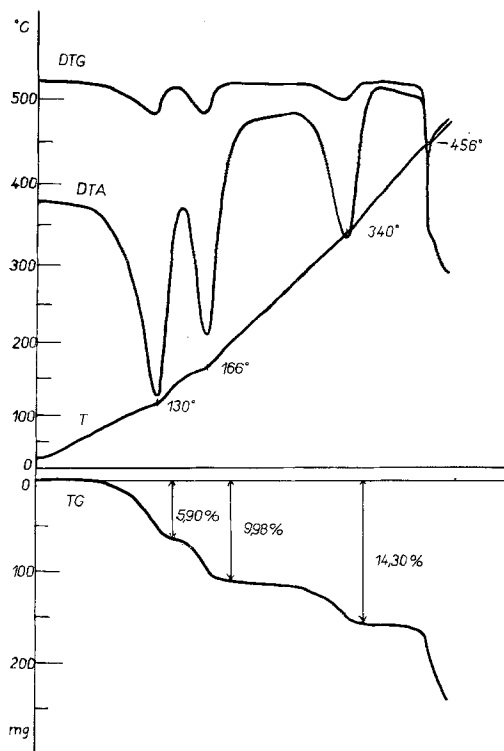


Abb. 2. Derivatogramm von Lanthanperjodat $\text{LaJO}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ Einwaage $1077,0$ mg; Geräteinstellung: Temperaturbereich 600°C , TG 500 mg, DTA $1/10$, DTG $1/5$, Temperaturanstieg $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$

schen Zerfalls von Calcium- und Bariumperjodaten der Zusammensetzung $\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ gemacht^{12, 13, 14}.

Bei 450°C wird Jod frei, und es entsteht genau so wie beim Zerfall des Lanthaniodats das Lanthanorthoperjodat.

In den IR-Spektren der Ausgangsverbindung $\text{LaJO}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ebenso wie in den Spektren der übrigen Hydrate sind nur die Absorptionsbanden des Kristallwassers bei etwa 1600 cm^{-1} vorhanden. Im Bereich zwischen 1100 und 1300 , wo sich die Schwingungen der JOH-Gruppe vorfinden sollten¹⁵, gibt es keine Absorption. Man kann daher keine der beschrie-

Tabelle 3. Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte von Lanthanmesoperjudat

1	2	3	4	5	6	7
120	5,80	45,87	1,62	42,75	9,76	LaJO ₅ · 2,07 H ₂ O
200	9,30	46,57	3,11	44,40	5,92	LaJO ₅ · 1,20 H ₂ O
290	11,10	44,08	6,06	45,30	4,56	LaJO _{4,87} · 0,91 H ₂ O
350	14,50	16,59	33,78	47,10	2,53	LaJO _{4,34} · 0,49 H ₂ O

1 = Temperatur, °C, 2 = Gewichtsabnahme, %, 3 = J₂O₇, %, 4 = J₂O₅, %, 5 = La₂O₃, % (aus der Gewichtsabnahme berechnet), 6 = H₂O, % (Differenz zu 100%), 7 = Zusammensetzung.

Tabelle 4. IR-Spektren der Lanthanperjudate

LaJO ₅ · 3H ₂ O	LaJO ₅ · 2H ₂ O (125 °C)	LaJO ₅ · H ₂ O (190 °C)	LaJO ₅ · H ₂ O (290 °C)	Zuordnung
420 st	430 m	430 sst	432 sst	δ-JO
443 m	452 s	462 st	464 st	
473 st	472 s 495 s	480 st	482 st	
528 st	525 m	525 st	525 st	ν-JOJ
576 st	578 st	540 m 583 st	540 m 585 st	
673 sst	668 sst	663 st	665 st	
716 sst	715 sst	680 sst	720 sst	ν-JO
750 sst	750 sst	720 st	750 st	
765 sst	818 st 910 ss	748 st 775 st	778 st 805 m	
		805 m	850 m	
		850 m 893 m	895 m	
1645 s	1625 s 1685 s	1632 s	1645 s	δ-H ₂ O
3200—	3200—	3290 m	3290 m	ν-H ₂ O
3400 st	3400 st	3445 m	3445 m	

benen Verbindungen als Orthoperjudat LaH₂JO₆ · xH₂O oder als Diperjudat La₂H₂J₂O₁₁ · xH₂O, wie *Aggarval* und *Singh* annehmen⁴, formulieren. Vorläufig kann über die Konstitution des Anions keine endgültige Aussage gemacht werden, mit größter Wahrscheinlichkeit läßt sich jedoch das Vorhandensein eines monomeren Anions JO₅³⁻ ausschließen. Die Absorptionsbanden zwischen 500 und 600 cm⁻¹ sind

nämlich der Brücke JOJ zuzuschreiben, denn sie liegen sowohl außerhalb des Bereiches der JO-Deformationsschwingungen ($260\text{--}500\text{ cm}^{-1}$) als auch außerhalb der JO-Valenzschwingungen (bei Abwesenheit von JOH-Gruppen 700 cm^{-1} und höher)¹⁵. Man könnte das Anion aus zwei JO_6 -Oktaedern mit einer gemeinsamen Kante aufgebaut denken, wie es im $\text{K}_4\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10} \cdot 8\text{ H}_2\text{O}$ ¹⁶ oder im Tellurat $\text{K}_4\text{H}_4\text{Te}_2\text{O}_{10} \cdot 7,3\text{ H}_2\text{O}$ ¹⁷ gefunden wurde; als andere Möglichkeit kommt eine linear bzw. cyclisch gebaute JO_6 -Oktaederkette mit einfacher Sauerstoffbrücke in Betracht.

Experimenteller Teil

Verwendete Reagentien: Lanthannitrat $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ (Erba, Italien, 99,9%), Jodsäure p. a. (Lachema, ČSSR), Natriummetaperjodat wurde aus dem $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6$ hergestellt¹⁸ und zweimal umkristallisiert.

Arbeitsmethoden: Lanthan wurde nach Überführung der Probe in Chloride in üblicher Weise durch Fällung mit Oxalsäure bestimmt. Die Bestimmung des fünf- und siebenwertigen Jods wurde jodometrisch nach *Malaprade*¹⁹,²⁰ durchgeführt. Die in Betracht kommenden Verunreinigungen wurden folgendermaßen bestimmt: Natrium wurde in Filtrat nach der Ausfällung des Lanthans mit Ammoniak als Sulfat, Stickstoff maßanalytisch nach *Devarda* bestimmt.

Die *TG*-, *DTA*- und *DTG*-Kurven wurden auf dem Derivatographen (Paulik-Erdey-Type OD 101) registriert. Die Debyeogramme wurden auf dem Gerät Mikrometa 2 (CuK_α -Strahlung, Ni-gefiltert, Kammer von 114,8 mm Durchmesser) aufgenommen; Expositionsdauer 20 Stdn. bei 30 kV und 30 mA. Die Intensitäten wurden visuell abgeschätzt. Die IR-Spektren wurden im Bereich von 400 bis 3600 cm^{-1} an festen Proben in Nujol unter Verwendung von KBr-Küvetten auf dem Gerät UR-20 (Zeiss, Jena) aufgenommen.

Literatur

- ¹ *M. Holzmann*, J. prakt. Chem. **75**, 321 (1858); Jber. Fortschr. Chem. **1858**, 132.
- ² *P. T. Cleve*, Bull. Soc. Chim. Paris **21**, 199 (1874); Jber. Fortschr. Chem. **1874**, 257.
- ³ *W. D. Harkins* und *W. T. J. Pearce*, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2679 (1916).
- ⁴ *S. L. Aggarwal* und *M. Singh*, J. Indian Chem. Soc. **23**, 177 (1946).
- ⁵ *W. La Mer* und *F. H. Goldmann*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2632 (1929).
- ⁶ *J. N. Pearce* und *W. C. Oelke*, J. Phys. Chem. **42**, 95 (1938).
- ⁷ *B. Hájek* und *J. Hradilová*, J. Less-Common Metals **23**, 217 (1971).
- ⁸ *G. M. Jakunina*, *S. A. Alexejenko* und *V. V. Serebrennikov*, J. Neorg. Khim. **14**, 2683 (1969).
- ⁹ *W. E. Dassent* und *T. C. Waddington*, J. Chem. Soc. **1960**, 2429.
- ¹⁰ *M. Harmelin*, Ct. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **B 262**, 620 (1966).
- ¹¹ *C. Duval*, Anal. chim. Acta **1**, 360 (1947).
- ¹² *M. Odehnal* und *L. Mildner*, Publ. Fac. Sci. Univ. J. E. Purkyně, Brno, Tehécoslovaquie No. **476**, 313 (1966).
- ¹³ *M. Drátovský*, J. Neorg. Khim. **8**, 1792 (1963).

- ¹⁴ *M. Drátovský*, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **334**, 169 (1964).
- ¹⁵ *H. Siebert*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **8**, Heft 7 (1967).
- ¹⁶ *H. Siebert* und *H. Wedemeier*, *Angew. Chem.* **77**, 507 (1965).
- ¹⁷ *O. Lindquist* und *G. Lundgren*, *Acta Chem. Scand.* **20**, 2138 (1966).
- ¹⁸ *H. S. Booth*, *Inorg. Synthesis I*, 170 (1938).
- ¹⁹ *L. Malaprade*, *Bull. Soc. chim. France* [4] **43**, 695 (1928).
- ²⁰ *M. Odehnal*, *Publ. Fac. Sci. Univ. J. E. Purkyně, Brno, Tchécoslovaquie*, No. **390** (1958).