

Komplexverbindungen der Seltenerdelemente mit α -Furoinoxim

Von

R. Pastorek

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

(Eingegangen am 28. Januar 1973)

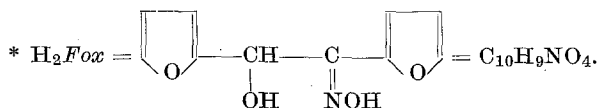
Compounds of Rare Earth Elements with α -Furoinoxime

Compounds of the general composition $LnCl_3 \cdot 3 H_2Fox$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$) were isolated. They were investigated by means of thermoanalysis, I.R. spectroscopy and X-ray diffraction. Molar conductivity measurements in methanol confirmed the 1:1 composition — $[Ln(H_2Fox)_3Cl_2]Cl$ — corresponding to a coordination number eight.

Es wurden Verbindungen der Zusammensetzung $LnCl_3 \cdot 3 H_2Fox^*$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu$) isoliert. Diese Verbindungen wurden näher mit Hilfe von Thermoanalyse, IR-Absorptionsspektren und Röntgenstreuung untersucht. Auf Grund der Molarleitfähigkeitsmessungen in Methanol handelt es sich um den Typ 1:1 — $[Ln(H_2Fox)_3Cl_2]Cl$ — entsprechend der Koordinationszahl acht.

Resultate und Diskussion

Es sind in der Literatur bis jetzt keine Verbindungen von Seltenerdelementen mit α -Furoinoxim zu finden. Unsere Versuche wurden mit Lanthan und Yttrium, und zwar durch Reaktion der gesätt. $MCl_3 \cdot xH_2O$ - und H_2Fox -Lösungen in den molaren Verhältnissen 1:1, 1:3 und 1:6 begonnen. Beim Yttrium kam es zu keiner Abscheidung, beim Lanthan dagegen wurde $LaCl_3 \cdot 3 H_2Fox$ aus allen Verhältnissen erhalten. Das Lösungsmittel Äthanol wurde wie bei den Untersuchungen mit α -Benzoinoxim¹ angewandt, wo es sich als bestens geeignet erwies. Der Arbeitsvorgang bei der Isolation war folgender:



1/600 gMol $LnCl_3 \cdot xH_2O$ wurden in 5 ml absol. Äthanol und 1/200 gMol H_2Fox in 15 ml absol. Äthanol unter gleichzeitigem Umrühren und mäßigem Erwärmen gelöst. Nach der Abkühlung auf Zimmertemp. wurden die Lösungen durch eine Fritte gefiltert und vermischt (Molarverhältnis $LnCl_3 : H_2Fox = 1 : 3$). Nach einer Weile kam es in den Fällen La, Ce, Pr, Nd, Sm und Eu zu einer Abscheidung. Beginnend mit Gd wurde keine Abscheidung mehr festgestellt. Nach mehrtäg. Stehen begann sich nichtgebundenes H_2Fox auszuschcheiden. Ein besser geeignetes Lösungsmittel, mit dessen Hilfe man aus der Lösung einen Komplex erhalten könnte, wurde nicht gefunden. Am zweiten Tag wurden die Komplexverbindungen abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen, unter einer Infrarotlampe bei 40 °C getrocknet und analysiert:

	% Ln		% N		% Cl	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$LaCl_3 \cdot 3 H_2Fox$	16,03	16,13	4,85	4,86	12,27	12,74
$CeCl_3 \cdot 3 H_2Fox$	16,14	15,93	4,84	4,65	12,25	12,42
$PrCl_3 \cdot 3 H_2Fox$	16,22	16,29	4,84	4,93	12,24	12,68
$NdCl_3 \cdot 3 H_2Fox$	16,54	16,55	4,82	4,66	12,20	12,17
$SmCl_3 \cdot 3 H_2Fox$	17,12	17,25	4,78	4,43	12,11	12,21
$EuCl_3 \cdot 3 H_2Fox$	17,27	17,52	4,78	4,49	12,09	11,70

Alle diese Präparate sind kristallin (Tab. 1) und untereinander isomorph. Bis zum Temperaturbereich von 160 bis 185 °C sind sie thermisch stabil (Tab. 2). In den *DTA*-Kurven wird die Zersetzung von einem mehrere Scheitel aufweisenden Exoeffekt begleitet, in den *GTA*-Kurven kann man (außer bei dem Ce-Präparat) vor dem Ende der Zersetzung die Bildung von $LnOCl$ (dessen Zusammensetzung analytisch und durch die Gewichtsabnahmen aus den *GTA*-Kurven nachgewiesen wurde) durch ein entsprechendes Plateau erkennen. Bei den La-, Pr- und Nd-Präparaten ist auch bei 1000 °C noch kein Ende der Zersetzung festzustellen (höhere Temperaturen konnten mit unseren Einrichtungen nicht erreicht werden). Bei den übrigen Präparaten wurden als Endprodukte die entsprechenden Seltenerdoxide gefunden; das wurde durch Vergleich der Debyeogramme mit denen der reinen Oxide und auch auf Grund der von *GTA*-Kurven abgelesenen Gewichtsabnahmen nachgewiesen.

Vergleicht man die IR-Spektren des nichtgebundenen H_2Fox mit denen der isolierten Substanzen (Tab. 3), so kann man folgende Unterschiede feststellen: Während man beim H_2Fox im Bereich von 1400 bis 1460 cm^{-1} nur ein schwaches, bei 1449 cm^{-1} hervortretendes Maximum sieht, tritt dieses Maximum bei unseren Präparaten (bei 1120 cm^{-1}) mittelstark in Erscheinung. Im Wellenbereich von 1180 bis 1250 cm^{-1} wird H_2Fox durch ein mittelstarkes bei 1120 cm^{-1} liegendes Maximum charakterisiert.

Bei den Präparaten kommen in diesem Bereich drei Maxima zum Vorschein. Ausgeprägte Änderungen kann man auch von 990 bis 1050 cm^{-1} beobachten. Das H_2Fox zeigt hier ein scharfes Maximum, dessen Scheitel bei 990 und 1024 cm^{-1} liegen. Die Präparate dagegen besitzen ein scharfes Maximum, das bei La, Ce und Pr zwei, bei den übrigen Ln drei Scheitel aufweist. Schwache, bei H_2Fox bei 798 und 826 cm^{-1} hervor-

Tabelle 1. Debyeogramme der untersuchten Substanzen (d in Å)

La		Ce		Pr		Nd		Sm		Eu	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
5,91	4	5,91	4	5,91	4	5,91	4	5,91	4	5,91	4
5,41	4	5,41	4	5,41	4	5,41	4	5,41	4	5,41	4
4,93	4	4,93	4	5,93	4	4,93	4	4,93	4	4,93	4
4,78	4	4,78	4	4,78	4	4,78	4	4,78	4	4,78	4
4,0	3	4,0	3	4,0	3	4,0	3	4,0	3	4,0	3
3,53	2	3,53	2	3,71	1	3,53	2	3,53	2	3,53	2
3,16	3	3,30	2	3,53	3	3,30	1	3,30	1	3,30	1
2,76	2	3,16	4	3,30	1	3,16	4	3,16	4	3,16	4
2,61	3	2,76	2	3,16	4	3,02	1	3,02	1	2,94	2
2,17	1	2,61	3	3,02	1	2,76	2	2,76	2	2,89	1
2,09	2	2,52	2	2,94	3	2,61	3	2,61	3	2,76	2
1,78	4	2,39	1	2,61	3	2,17	1	2,17	1	2,61	3
1,57	1	2,34	1	2,52	2	2,09	1	2,09	1	2,52	1
		2,17	2	2,34	2	1,78	1	1,78	1	2,34	1
		2,09	2	2,25	1					2,17	2
		1,87	1	2,17	2					2,09	1
		1,78	4	2,09	2					1,87	1
		1,57	1	2,01	1					1,78	1
				1,87	2						
				1,78	4						
				1,64	2						
				1,57	1						

Intensität: 1 = min., 4 = max.

tretende Maxima können bei den Präparaten bei 812—829 cm^{-1} wie auch bei 840—845 cm^{-1} beobachtet werden. Die angeführten Unterschiede zwischen den Spektren des nichtgebundenen H_2Fox und denen der isolierten Substanzen sind offensichtlich durch eine zwischen dem Ln-Atom und α -Furoinoxim bestehende Chelation herbeigeführt, die wahrscheinlich durch das Sauerstoffatom der OH-Gruppe und das N-Atom der NOH-Gruppe unter Bildung eines fünfgliedrigen Chelatringes verursacht wird. Die Zuordnung einzelner Absorptionsmaxima ist in Tab. 3 durchgeföhrt.

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

	DTA										GTA				
	Exoeffekt										Zerfall			Plateau	E Endprodukt
	A	1H	2H	3H	4H	5H	E	A	1B	V	2B				
$\text{LaCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Fox}$	170	210	295	460	—	—	495	170	200	265	495	555—900	—	—	
$\text{CeCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Fox}$	160	195	305	360	—	—	405	160	195	215	395	—	580	CeO_2	
$\text{PrCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Fox}$	180	205	280	320	465	—	480	180	205	260	480	520—880	—	—	
$\text{NdCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Fox}$	180	210	320	435	480	500	520	180	210	260	520	550—840	—	—	
$\text{SmCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Fox}$	185	210	300	465	515	—	550	185	205	240	530	—	960	Sm_2O_3	
$\text{EuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Fox}$	180	200	305	410	520	—	545	180	200	240	535	—	950	Eu_2O_3	

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

Tabelle 3. IR-Absorptionsspektren der untersuchten Substanzen

H_2Foz	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Vibration	Lit.
749 (3)	740 (2)	756 (2)	746 (2)	749 (2)	750 (2)	753 (2)	CH=CH	¹⁰
798 (1)	812 (1)	828 (1)	823 (1)	785 (1)	823 (1)	785 (1)		
826 (1)	840 (1)	845 (1)	841 (1)	829 (1)	840 (1)	826 (1)		
884 (1)	862 (1)	895 (1)	862 (1)	845 (1)	890 (1)	843 (1)		
910 (1)	882 (2)	915 (1)	880 (1)	894 (2)	910 (2)	893 (2)		
935 (1)	908 (2)	952 (1)	910 (2)	924 (2)	945 (1)	923 (2)		
			950 (1)	952 (2)		950 (2)		
990 (3)	997 (3)	1000 (3)	995 (3)	1001 (3)	998 (3)	997 (3)	N—O	^{3, 11}
1024 (2)	1009 (2)	1023 (3)	1017 (3)	1026 (3)	1023 (3)	1038 (3)		
				1043 (3)	1037 (3)	1043 (3)		
1053 (2)	1050 (1)	1085 (2)	1080 (1)	1085 (2)	1080 (2)	1085 (2)		
1070 (1)	1145 (2)	1133 (1)	1150 (2)	1120 (1)	1115 (1)	1130 (1)		
1080 (1)	1168 (1)	1154 (2)	1165 (1)	1153 (2)	1148 (2)	1135 (2)		
1121 (2)	1190 (1)	1161 (1)	1131 (1)	1170 (1)	1165 (1)	1169 (1)		
1148 (2)	1205 (1)	1195 (1)	1193 (1)	1193 (2)	1186 (1)	1192 (2)		
1160 (1)	1230 (2)	1224 (1)	1217 (1)	1223 (2)	1217 (2)	1221 (2)		
1220 (2)	1260 (2)	1243 (2)	1236 (1)	1243 (2)	1238 (2)	1240 (2)		
1267 (2)	1290 (2)	1268 (2)	1263 (2)	1268 (2)	1265 (2)	1267 (2)		
1290 (1)	1336 (1)	1303 (2)	1295 (2)	1305 (1)	1300 (2)	1305 (2)		
1374 (2)	1375 (2)	1385 (2)	1329 (2)	1384 (2)	1345 (1)	1385 (2)		
1449 (1)	1413 (2)	1423 (2)	1415 (2)	1423 (2)	1379 (2)	1420 (2)		
	1445 (3)	1453 (3)	1447 (3)	1452 (2)	1423 (2)	1452 (3)		
					1440 (2)			
1475 (3)	1476 (3)	1486 (3)	1477 (3)	1490 (3)	1478 (3)	1485 (3)	Furan	¹⁰
1503 (1)	1520 (1)	1569 (1)	1543 (1)	1550 (1)	1510 (2)	1545 (1)		
1555 (1)	1535 (1)			1574 (1)	1545 (2)	1570 (2)		
1573 (1)	1555 (1)				1560 (2)			
1595 (1)								
1624 (2)	1627 (3)	1634 (3)	1630 (3)	1643 (3)	1637 (3)	1633 (3)	C=N	^{3, 11, 13}
1650 (1)	1660 (1)	1723 (1)	1670 (1)	1690 (1)	1685 (1)	1700 (1)		
1680 (1)	1685 (1)	1730 (1)	1697 (1)	1720 (1)	1716 (1)	1720 (1)		
1695 (1)	1703 (1)		1735 (1)	1740 (1)	1750 (1)	1737 (1)		
1713 (1)	1715 (1)		1917 (1)	1775 (1)				
1735 (1)	1735 (1)		1938 (1)					
	1770 (1)							
	1825 (1)							
	1835 (1)							
	1865 (1)							
	1940 (1)							
2300 (1)	2290 (1)		2340 (1)	2380 (1)	2340 (1)	2350 (1)	O—H	¹²
			2410 (1)					
	2510 (1)	2720 (1)	2590 (1)	2720 (1)		2510 (1)		
			2740 (1)			2710 (1)		
2840 (1)	2890 (1)	2880 (1)	2910 (1)	2880 (1)	2860 (1)	2870 (1)	=C—H	^{10, 13}
2900 (1)				2960 (1)		2950 (1)		
3210 (3)	3200 (3)	3200 (3)	3220 (3)	3255 (3)	3200 (3)	3235 (3)	O—H	^{3, 11}
3240 (3)								

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

An Hand der konduktometrischen Messungen von 10^{-3}M -Methanol-lösungen wurden folgende Werte der molaren Leitfähigkeit gefunden:

λ_M ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	
La	114
Ce	111
Pr	112
Nd	110
Sm	117
Eu	117

Die angeführten Daten legen nahe, daß es sich um 1 : 1-Elektrolyte handelt. Geary² gibt für diesen Typ von Elektrolyten (in 10^{-3}M -Methanol-lösung) einen zwischen 80 und $115 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ liegenden Wert an. Unter der Voraussetzung, daß das H_2Fox einen zweiwertigen Liganden darstellt, ähnlich wie α -Benzoinoxim^{3, 4}, kann man bei den untersuchten Komplexen die $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{Fox})_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$ -Struktur voraussetzen, aus der für Ln die Koordinationszahl 8 hervorgeht. Dieselbe Koordinationszahl wurde auch in den anderen Verbindungen der Seltenerdelemente, wie z. B. in $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ⁵, wie auch in den $\text{MLn}(\text{diket})_4$ -Diketonaten⁶ u. a. nachgewiesen.

Sämtliche beschriebenen Präparate sind im Wasser instabil und zersetzen sich in das entsprechende Chlorid und H_2Fox .

Versuche, beim Lanthan und Yttrium Substanzen der Zusammensetzung $\text{LnX}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Fox}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}, \text{NO}_3, \text{SCN}$) auf oben beschriebene Weise zu isolieren, hatten weder in Methanol noch in Äthanol oder n-Propanol Erfolg. Nach 2—3täg. Stehen kam es immer zur Ausscheidung freien α -Furoinoxims.

Experimenteller Teil

α -Furoinoxim wurde nach Werner und Detschef⁸ hergestellt. Seine Reinheit wurde an Hand des Schmelzpunktes (160°C) kontrolliert. Die benutzten Chemikalien wiesen denselben Reinheitsgrad auf wie in der vorangehenden Mitteilung¹.

Der Chlorgehalt wurde nach der Methode von Schöniger⁹ bestimmt. Die molare Leitfähigkeit wurde mit dem Konduktoskop Typ „Kondu 4“ bei $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ gemessen, die mit Hilfe eines Ultrathermostaten nach Höppler eingestellt wurde.

Die übrigen analytischen wie auch physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden waren dieselben wie in der 1. Mitt.¹.

Literatur

- ¹ R. Pastorek, Mh. Chem. **103**, 831 (1972).
- ² W. J. Geary, Coord. Chem. Rev. **7**, 81 (1971).
- ³ V. Ramachandra Rao und P. Radhakrishna Murty, Indian J. Chem. **6**, 465 (1968).
- ⁴ J. S. Jennings, E. Sharratt und W. Wardlaw, J. Chem. Soc. **1935**, 818.

- ⁵ *M. Marezio, H. A. Plettinger und W. H. Zacharianzen, Acta cryst.* **14**, 234 (1961).
- ⁶ *H. Brauer, J. Blane und D. L. Ross, J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 23, 5125 (1964).
- ⁷ *S. P. Sinha, Referat auf der Internat. Konferenz über Anorg. Chemie, Brašov 1970.*
- ⁸ *A. Werner und T. Detscheff, Ber. dtsh. chem. Ges.* **38**, 69 (1905).
- ⁹ *M. Jureček, Organická analýza II, S. 140, NČSAV Praha 1957.*
- ¹⁰ *N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberley, Introduction to infrared and Raman Spectroscopy. New York-London: Academic Press. 1964.*
- ¹¹ *G. Duytskaerts, Bull. Soc. roy. Sci. Liège* **21**, 196 (1952).
- ¹² *R. Blinc und D. Hadži, J. Chem. Soc.* **1958**, 4536.
- ¹³ *L. J. Bellamy, Infrared Spectra of Complex Molec. London: 1954 (russ. Übersetzung, Moskau: Izd. Inostr. Lit. 1957).*