

Nitratkomplexe der Seltenerdelemente mit 2,2'-Bipyridin-N,N'-dioxid*

Von

Richard Pastorek

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

(Eingegangen am 15. März 1977)

2,2'-Bipyridin-N,N'-dioxide Complexes of Rare Earth Elements Nitrates

Compounds $ScL_2(NO_3)_3 \cdot 2 H_2O$, $LnL_2(NO_3)_3 \cdot H_2O$ ($Ln = Pr, Sm, Eu, Gd, Tb$), $LnL_2(NO_3)_3 \cdot 3 H_2O$ ($Ln = Nd, Dy, Ho, Er$), $LnL_3(NO_3)_3$ ($Ln = Pr, Nd$) and $LnL_3(NO_3)_3 \cdot 3 H_2O$ ($Ln = Sc, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) were isolated. They were investigated by means of thermoanalysis, IR spectroscopy, X-ray diffraction and molar conductivity.

Vor kurzer Zeit¹ wurde die Isolierung von Komplexen der Zusammensetzung $CeL_2(NO_3)_3 \cdot H_2O^*$, $CeL_2(NO_3)_3 \cdot 2 H_2O$, ferner² $LaL_2(NO_3)_3 \cdot 2 H_2O$, $LaL_3(NO_3)_3 \cdot 2 H_2O$ und³ $YL_4(NO_3)_3 \cdot 2 H_2O$, $YL_3(NO_3)_3 \cdot 3 H_2O$, $YL_2(NO_3)_3 \cdot 3 H_2O$ und $YL(NO_3)_3 \cdot 3 H_2O$ beschrieben. Die vorliegende Mitteilung betrifft die Isolierung der Komplexe $LnL_2(NO_3)_3$ und $LnL_3(NO_3)_3$ mit den übrigen Seltenerdelementen und die Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der Atomnummer des Ln . Zur besseren Übersicht wird in der Diskussion auch von den bereits mitgeteilten¹⁻³ Resultaten Gebrauch gemacht.

Ergebnisse und Diskussion

Die Komplexe wurden auf folgende Weise gewonnen: In lauwarmer Methanollösung der entsprechenden Nitrats wurde festes $bpyO_2$ im Molarverhältnis 1 : 3 gelöst. Die Lösung wurde filtriert; spontane Kristallisation lieferte bei den Elementen Sc, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu Verbindungen des Typ $Ln(bpyO_2)_3(NO_3)_3 \cdot xH_2O$; es folgte Extraktion mit Äthanol, Waschen mit Äther und Trocknen bei 40 °C. Wenn die Reaktionslösungen mit dem magnetischen Rührer gerührt wurden,

* $L = 2,2'$ -Bipyridin-N,N'-dioxid = $bpyO_2 = C_{10}H_8N_2O_2$.

kam es bei Eu, Sm, Gd, Tb und Dy zur Ausscheidung von Kristallen, die nur zwei Molekeln des organischen Liganden enthielten — $Ln(bpyO_2)_2(NO_3)_3 \cdot xH_2O$. Präparate dieser Zusammensetzung wurden bei Sc, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho und Er durch Auflösen des $bpyO_2$ in methanol. Lösungen von $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ im Molarverhältnis $Ln^{3+} : bpyO_2 = 1 : 2$ gewonnen. Bei den Elementen Tm, Yb und Lu kam es zur Ausscheidung eines Gemisches der beiden Komplextypen.

Beim Europium hingegen konnten mit den oben angeführten Methoden keine Präparate der Zusammensetzung $Eu(bpyO_2)_3(NO_3)_3$ isoliert werden. Aus der Lösung von $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ und 3 $bpyO_2$ begann sich nach einer Weile (auch ohne Umrühren) eine Substanz der Zusammensetzung $Eu(bpyO_2)_2(NO_3)_3 \cdot H_2O$ auszuschcheiden. Das hängt wahrscheinlich mit der sehr kleinen Löslichkeit des angeführten Komplexes in CH_3OH zusammen.

Die Komplexe vom L_2 -Typ hatten beim Pr, Sm, Eu, Gd und Tb 1 H_2O , beim Sc 2 H_2O , bei Nd, Dy, Ho und Er 3 H_2O .

Die L_3 -Komplexe waren bei Pr und Nd wasserfr.; alle übrigen hatten 3 H_2O .

Als Beispiele für die durchwegs einwandfreien Analysenergebnisse führen wir an:

$PrL_2(NO_3)_3 \cdot H_2O$.	Ber. Pr 19,51, NO_3^- 25,76, N 13,57, C 33,24, H 2,50. Gef. Pr 19,86, NO_3^- 25,60, N 13,07, C 33,82, H 2,57.
$ScL_2(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$.	Ber. Sc 6,98, NO_3^- 28,87, N 15,22, C 37,29, H 3,13. Gef. Sc 6,89, NO_3^- 29,17, N 14,88, C 37,43, H 2,77.
$NdL_2(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$.	Ber. Nd 18,94, NO_3^- 24,43, N 12,88, C 31,55, H 2,91. Gef. Nd 18,76, NO_3^- 24,55, N 12,88, C 30,95, H 2,73.
$PrL_3(NO_3)_3$.	Ber. Pr 15,80, NO_3^- 20,86, N 14,44, C 40,41, H 2,71. Gef. Pr 15,74, NO_3^- 21,32, N 14,08, C 41,10, H 2,41.
$ScL_3(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$.	Ber. Sc 5,23, NO_3^- 21,59, N 14,67, C 41,92, H 3,52. Gef. Sc 5,19, NO_3^- 21,11, N 14,43, C 42,53, H 3,20.

Die Komplexe der Zusammensetzung $LnL_2(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ sind (mit Ausnahme des Sc-Präparats) kristallin. Von den $LnL_3(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ -Komplexen sind nur die des La, Ce, Pr, Nd und Ho kristallin; die anderen Komplexe sind röntgenographisch amorph. Von den schon früher isolierten Präparaten von La, Ce und Y hat der Typ $LnL_2(NO_3)_3$ eine ähnliche kristalline Struktur bei La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y und beim Typ $LnL_3(NO_3)_3$ von La, Ce, Pr, Nd, Ho, Y.

Die Dehydratation der Komplexe beginnt bei 60 °C und wird in den DTA-Kurven von einem einzigen Endoeffekt begleitet, dessen Scheitel in der Nähe von 100 °C liegt (Tab. 1). Nur bei den wasserfreien Präparaten von $PrL_3(NO_3)_3$ und $NdL_3(NO_3)_3$ wurde dieser Endoeffekt nicht bemerkt. Mit Ausnahme des $ScL_2(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$ -Komplexes, bei dem das Abklingen der Dehydratation durch Zersetzung des organischen Liganden überdeckt wurde, wurde bei den anderen an GTA-Kurven ein der Bildung wasserfreier Substanzen entsprechendes Plateau beobachtet. Vergleichen wir die Anfänge der Zersetzungen der organischen Komponenten (begleitet von der NO_3^- -Zersetzung) bei den

beiden Komplextypen, so können wir konstatieren, daß bei den zwei $bpyO_2$ -Molekeln aufweisenden Verbindungen (mit Ausnahme von Gd) diese Zersetzung bei höheren Temperaturen stattfindet als bei den Präparaten mit drei $bpyO_2$. Bei beiden Typen ist diese Zersetzung

Tabelle 1. *Der thermische Zerfall und Werte der durchschnittlichen Wellenzahlerniedrigung der $\nu N-O$ -Maxima*

$LnL_2(NO_3)_3$	E , °C	P , °C	$\phi \nu N-O$, cm ⁻¹	$\Delta \nu$, cm ⁻¹
Sc	100	—	1234	26
Pr	135	140—280	1239	21
Nd	95	115—260	1237	23
Sm	100	120—240	1237	23
Eu	100	110—200	1237	23
Gd	90	110—205	1242	18
Tb	95	120—240	1241	19
Dy	90	140—240	1240	20
Ho	90	150—250	1239	21
Er	100	145—240	1239	21
$LnL_3(NO_3)_3$				
Sc	100	125—220	1233	27
Pr	—	—220	1236	24
Nd	—	—230	1236	24
Sm	100	120—225	1236	24
Gd	105	140—215	1240	20
Tb	90	140—230	1239	21
Dy	115	125—235	1238	22
Ho	95	125—230	1237	23
Er	105	110—235	1237	23
Tm	100	120—225	1237	23
Yb	110	135—235	1237	23
Lu	110	130—230	1237	23

E . . . Höhepunkt des Endoeffektes, P . . . Plateau (wasserfreier Stoff), $\nu_L = 1260 \text{ cm}^{-1}$. . . der Durchschnittswert der Wellenzahl von $\nu N-O$, $\phi \nu$. . . Mittelwert des $\nu N-O$ -Maximums $bpyO_2$, $\Delta \nu = (\nu_L - \phi \nu N-O)$.

sehr stürmisch, was eine präzise Registrierung der Endtemperaturen der Zersetzung unmöglich macht; als Endprodukte der Zersetzung traten die Oxide der Seltenerdelemente auf. Beurteilen wir die thermische Stabilität der Komplexe nach dem Beginn der Zersetzung der organischen Komponente (Endpunkt des Plateaus), so erweisen sich die La^{3+} -Komplexe als die stabilsten; am wenigsten stabil sind die Eu- und Gd-Komplexe.

Die Messungen der Molarleitfähigkeit wurde nur in CH_3NO_2 (Tab. 2) durchgeführt. Wie die λ_M -Werte zeigen, verhalten sich die Komplexe vom Typ $\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) als komplexe Nichtelektrolyte (ein mäßiger Leitfähigkeitsanstieg kann höchstwahrscheinlich der teilweisen Dissoziation von Komplexen in CH_3NO_2 zugeschrieben

Tabelle 2. Molarleitfähigkeiten der Substanzen $\text{Ln}^{3+} = 10^{-3}M$ (in CH_3NO_2), 25°C

	$\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3$		$\text{LnL}_3(\text{NO}_3)_3$	
	λ_M^*	Typ	λ_M	Typ
Sc	89	1 : 1	179	1 : 2
Y	102	1 : 1	150	1 : 2
La	17,5	Nichtelektrolyte	80	1 : 1
Ce	23,5	Nichtelektrolyte	100	1 : 1
Pr	24	Nichtelektrolyte**	110	> 1 : 1
Nd	54	> Nichtelektrolyte	109	> 1 : 1
Sm	52	> Nichtelektrolyte	153	1 : 2
Eu	56	> Nichtelektrolyte	—	—
Gd	75	1 : 1	169	1 : 2
Tb	78	1 : 1	182	1 : 2
Dy	100	1 : 1	170	1 : 2
Ho	86	1 : 1	169	1 : 2
Er	97	1 : 1	161	1 : 2
Tm	—	—	178	1 : 2
Yb	—	—	180	1 : 2
Lu	—	—	164	1 : 2

* ($\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$).

** > Nichtelektrolyte: λ_M ist höher, als dem Nichtelektrolyten entspricht, aber niedriger, als der vollen Dissoziation in die 1. Stufe entspricht.

werden: $[\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3] \rightleftharpoons [\text{LnL}_2\text{NO}_3]_2^+ + \text{NO}_3^-$). Man kann also voraussetzen, daß alle drei NO_3^- -Gruppen in diesen Komplexen kovalent gebunden sind, was auch ihre IR-Spektren belegen (Tab. 3), in denen Absorptionsmaxima nur von kovalent gebundenem NO_3^- nachgewiesen wurden, wogegen das Maxima von NO_3^- -Ionen nicht gefunden wurden.

Komplexe, in denen sich $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$ und Sc als Elektrolyte vom Typ 1 : 1 verhalten: In den IR-Spektren dieser Präparate wurden sowohl koordinierte NO_3^- -Gruppen als auch NO_3^- -Ionen nachgewiesen. Die λ_M -Werte von Nd, Sm und Eu-Komplexen bewegen sich im Bereich vom 52—56 $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ und nähern sich den in der Literatur⁴ für Elektrolyte vom Typ 1 : 1 angeführten Werten. Diese auffallende Erhöhung der Leitfähigkeit ist offensichtlich Folge

einer teilweisen Dissoziation des Komplexes in einem Lösungsmittel, aber es wird hier nötig sein, auch partiell-ionische NO_3^- -Gruppen anzunehmen. Diese Annahme wird auch durch die IR-Spektren dieser Komplexe unterstützt, in denen in der Nähe von 1380 cm^{-1} mittelstarke Absorptionsmaxima des ionischen NO_3^- erscheinen. Die Zuordnung von Absorptionsmaxima der ionischen und der koordinierten

Tabelle 3. Charakteristische IR-Werte der Substanzen des Typs $\text{LnL}_2(\text{NO}_3)_3$ (in *Nujol*)

<i>bpyO</i> ₂	Sc	Pr	Nd	Sm	Eu	Zuordnung
	816 (2)	818 (1)	820 (1)	820 (1)	819 (1)	$\nu_6 \text{NO}_3^-$ koord.
840 (3)	840 (3)	838 (3)	837 (3)	837 (3)	837 (3)	$\delta \text{N—O}$
853 (3)	852 (3)	852 (3)	851 (3)	857 (3)	853 (3)	
1256 (3)	1212 (3)	1217 (3)	1216 (3)	1217 (3)	1218 (3)	$\nu \text{N—O}$
1264 (3)	1227 (3)	1239 (3)	1233 (3)	1232 (3)	1232 (3)	
	1263 (3)	1260 (3)	1240 (3)	1252 (2)	1260 (3)	
			1259 (3)			$\nu_1 \text{NO}_3^-$ koord.
	1314 (3)	1301 (3)	1310 (3)			
			1328 (3)	1331 (3)	1322 (3)	
	1395 (3)		1385 (1)	1380 (2)	1381 (2)	$\nu_3 \text{NO}_3^-$ ion.
	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	
	820 (1)	820 (1)	820 (1)	818 (1)	817 (1)	$\nu_6 \text{NO}_3^-$ koord.
	840 (2)	840 (2)	840 (2)	839 (3)	838 (3)	$\delta \text{N—O}$
	855 (2)	852 (3)	855 (2)	853 (3)	853 (3)	
	1222 (3)	1221 (3)	1222 (3)	1218 (3)	1217 (3)	$\nu \text{N—O}$
	1239 (3)	1237 (3)	1240 (3)	1238 (3)	1232 (3)	
					1242 (3)	
	1265 (3)	1265 (3)	1258 (3)	1261 (3)	1261 (3)	

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

NO_3^- -Gruppe wurde auf Grund der Lit.⁵⁻⁷ durchgeführt. Es scheint, daß die Struktur von Komplexen der drei angeführten Elemente einen Übergang zwischen der Struktur von La-, Ce- und Pr-Komplexen und denjenigen von Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y und Sc bildet.

Eine ähnliche Strukturänderung ist auch bei den Komplexen vom Typ $\text{LnL}_3(\text{NO}_3)_3$ ersichtlich, wo sich die La- und Ce-Komplexe auf Grund der λ_M -Werte als Elektrolyte vom Typ 1 : 1 zeigen, wogegen die Komplexe Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y und Sc zu den Elektrolyten vom Typ 1 : 2 gehören. Die Pr- und Nd-Komplexe wei-

sen weit höhere λ_M -Werte auf, als es dem Elektrolyten des Typs 1 : 1 entspräche.

In den IR-Spektren (Tab. 4) wurden bei allen Präparaten Absorptionsbanden koordinierter wie auch ionischer NO_3^- -Gruppen nachgewiesen. Im Falle des Absorptionsmaximums von ν_1 (koord. NO_3^-) kann

Tabelle 4. *Charakteristische IR-Werte der Substanzen des Typs $\text{LnL}_3(\text{NO}_3)_3$ (in Nujol)*

Sc	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Zuordnung
818 (1)	820 (1)	822 (2)	820 (1)	819 (1)	820 (1)	$\nu_6 \text{NO}_3^-$ koord.
838 (3)	838 (3)	839 (3)	837 (3)	838 (3)	837 (3)	$\delta \text{N—O}$
853 (3)	851 (3)	852 (3)	851 (3)	852 (3)	852 (3)	
1213 (3)	1215 (3)	1215 (3)	1215 (3)	1219 (3)	1217 (3)	$\nu \text{N—O}$
1231 (3)	1232 (3)	1234 (3)	1231 (3)	1239 (3)	1239 (3)	
1262 (3)	1250 (2)	1259 (2)	1238 (3)	1262 (3)	1251 (3)	$\nu_1 \text{NO}_3^-$ koord.
	1310 (3)	1308 (3)	1260 (3)			
1331 (3)	1335 (3)	1336 (3)	1331 (3)	1329 (3)	1335 (3)	$\nu_3 \text{NO}_3^-$ ion.
1395 (3)	1382 (3)	1384 (3)	1385 (3)	1388 (3)	1387 (3)	
Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
819 (1)	821 (1)	820 (1)	820 (1)	818 (1)	819 (1)	$\nu_6 \text{NO}_3^-$ koord.
839 (3)	840 (3)	840 (3)	838 (3)	837 (3)	837 (7)	$\delta \text{N—O}$
854 (3)	856 (3)	856 (3)	852 (3)	853 (3)	853 (3)	
1217 (3)	1215 (3)	1218 (3)	1217 (3)	1215 (3)	1216 (3)	$\nu \text{N—O}$
1235 (3)	1238 (3)	1230 (3)	1232 (3)	1233 (3)	1232 (3)	
1261 (3)	1258 (3)	1263 (3)	1262 (3)	1263 (3)	1241 (3)	$\nu_1 \text{NO}_3^-$ koord.
					1261 (3)	
1330 (3)	1325 (3)	1320 (3)	1335 (3)	1330 (3)	1325 (3)	$\nu_3 \text{NO}_3^-$ ion.
1389 (3)	1396 (3)	1388 (3)	1395 (3)	1390 (3)	1375 (3)	

man zwischen den beiden Strukturtypen gewisse Unterschiede feststellen. Bei den Komplexen von La, Ce, Pr, Nd, in deren Molekül koordinativ gebundene NO_3^- offensichtlich überwiegen, weist die angeführte Absorptionsbande zwei Scheitel auf: der erste liegt in der Nähe von 1310 cm^{-1} , der zweite um 1330 cm^{-1} . Bei den Komplexen von Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y und Sc, bei denen man das Übergewicht ionischer NO_3^- annehmen kann, weist diese Bande nur einen, in der Nähe von 1330 cm^{-1} auftretenden Scheitel auf. Hieraus folgt, daß die aus den IR-Spektren wie auch von der Molarleitfähigkeit abgeleiteten Schlußfolgerungen verhältnismäßig gut mit den Resultaten des röntgenographischen Studiums übereinstimmen.

Aus Tab. 2 ist auch bei den Komplexen $LnL_3(NO_3)_3$ eine höhere Molarleitfähigkeit als bei den $LnL_2(NO_3)_3$ -Komplexen ersichtlich, was ganz deutlich durch eine räumliche Enge der Liganden in der Umgebung des Ln^{3+} -Zentralatoms bei den Komplexen von $LnL_3(NO_3)_3$ verursacht wird. Diese Raumenge hat die Verdrängung der NO_3^- -Ionen von der inneren in die äußere Sphäre des Komplexes zur Folge. In den IR-Spektren sämtlicher untersuchter Komplexe wurde mit Bezug auf nichtgebundenes $bpyO_2$ eine Verschiebung des Absorptionsmaximums der Valenzvibration $\nu N-O$ zu niedrigeren Wellenzahlen festgestellt. Diese Verschiebung wird von der Aufspaltung in 3—4 Komponenten begleitet, was die Koordination von $bpyO_2$ auf das Zentralatom Ln über Sauerstoffatome beweist und durch Veränderung der π -Bindung in eine $N-O$ -Bindung herbeigeführt wird. Die Werte der durchschnittlichen Wellenzahlerniedrigung $\Delta \nu$ eines Maximums der Valenzvibration von $\nu N-O$ -Komplexen mit bezug auf $bpyO_2$ charakterisieren die Festigkeit der $Ln-bpyO_2$ -Bindung⁸. Aus der Tab. 1 kann man sehen, daß beide Sc-Komplexe höchste $\Delta \nu$ -Werte aufweisen. Die Verfestigung der Bindung $Ln-bpyO_2$ ist bei diesem Element wahrscheinlich als Folge seines niedrigeren Ionenradius gegeben. Aus dieser Tabelle ist ferner ersichtlich, daß höhere Werte von $\Delta \nu$ bei den $LnL_3(NO_3)_3$ -Komplexen nachgewiesen sind, was offensichtlich durch Verfestigung der $Ln-bpyO_2$ -Bindung mit einer Mehrzahl von Chelatgruppen verursacht wird.

Experimenteller Teil

Die benutzten Oxide der Seltenerdelemente hatten folgenden Reinheitsgrad: Sc_2O_3 , Lu_2O_3 rein (Lachema), Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Tm_2O_3 99,9% (BDH England), Tb_4O_7 , Yb_2O_3 99,9%, Ho_2O_3 spektral rein, Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 rein, Dy_2O_3 97% (alle Sojuzchimexport). Nitrate wurden durch Auflösung der entsprechenden Oxide in verdünntem HNO_3 hergestellt. 2,2'-Bipyridyl-N,N'-dioxid wurde nach *Haginiwa*⁹ gewonnen.

Der Ln -Gehalt wurde komplexometrisch gegen Xylenolorange¹⁰ bestimmt. Sonstige analytische und physikalisch-chemische Methoden waren mit den früher¹ angeführten identisch.

Literatur

- ¹ R. Pastorek, Collect. Czechosl. Chem. Commun. **41**, 3256 (1976).
- ² R. Pastorek, Mh. Chem. **108**, 743 (1977).
- ³ R. Pastorek, Chem. zvesti, im Druck.
- ⁴ W. J. Geary, Coord. Chem. Rev. **7**, 81 (1971).
- ⁵ K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, S. 93. New York: Wiley. 1964.
- ⁶ F. Kátek und B. Dušek, Collect. Czechosl. Chem. Commun. **27**, 1967 (1972).

- ⁷ P. B. Bertan und S. K. Madan, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 3081 (1972).
⁸ A. Vinciguerra, P. G. Simpson, V. Kagiuti und J. V. Quagliano, Inorg. Chem. **2**, 286 (1963).
⁹ J. Haginiwa, J. Pharm. Soc. Japan **75**, 731 (1955); Chem. Abstr. **50**, 3435 (1956).
¹⁰ R. Příbil, Chem. listy **50**, 1440 (1956).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*RNDr. Richard Pastorek, Csc.
Institut für Anorganische Chemie
Palacký-Universität
Křížkovského 10
CS-77 147 Olomouc
ČSSR*