

Über Salze und Doppelsalze der Seltenen Erden, 3. Mitt.*

Cäsium-bis-sulfato-triaquo-metallate(III)-monohydrate

Von

Nataša Bukovec, Peter Bukovec, Ljubo Golič und Jože Šiftar

Laboratorium für anorganische Chemie, Universität Ljubljana,
Jugoslawien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Januar 1977)

The Salts and Double Salts of Rare Earths, III: Cesium Bis-sulfato-triaquo-metallates(III) Monohydrates

Complexes of the type $\text{Cs}[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$, ($\text{Ln} = \text{La}$, Ce , Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb , Lu) were prepared from aqueous solution. The compounds are all isomorphous and crystallise monoclinic, space group $\text{P}2_1/c$, $Z = 4$. Unit cell parameters were determined by the single crystal technique and correlated to the ionic radii of Ln^{3+} .

IR spectra were recorded in the range $4000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ and tentatively assigned. The number of observed bands exceeds the predicted number by site symmetry selection rules, indicating coupling in the layer structure.

Über die Synthese der Doppelsulfate der Seltenen Erden mit der Zusammensetzung $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurde in der Literatur einige Male berichtet. *Zambonini* und *Restaino*² haben im System $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3\text{—Cs}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ durch isothermes Eindampfen die erste Verbindung dieser Reihe synthetisiert. Später wurden die entsprechenden Salze bei Praseodym³ und bei Europium, Gadolinium und Terbium⁴ erhalten; schließlich wurden alle Vertreter dieser Gruppe ($\text{Ln} = \text{La} \text{—} \text{Lu}$) hergestellt⁵. Aus Röntgenpulveraufnahmen wurde die Isomorphie der ganzen Reihe sichergestellt.

Vor kurzem untersuchten wir die Kristallstruktur der Verbindung mit Praseodym¹. Es zeigte sich dabei, daß es sich um kein Doppelsulfat, sondern um einen Bis-sulfato-tri-aquo-Komplex handelt, der noch ein Kristallwasser hat und als $\text{Cs}[\text{Pr}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zu formulieren ist.

* 2. Mitt.: ¹.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir über die strukturellen Daten und IR-Spektren der Cäsium-bis-sulfato-tri-aquo-metallate(III)-monohydrate aller Seltenen Erden (außer Scandium und Yttrium) berichten.

Experimenteller Teil

Als Ausgangsstoffe verwendeten wir die Lösungen der Sulfate von Seltenen Erden, deren Herstellung in unserer 1. Mitt.⁶ beschrieben wurde. Zu 100 ml von jeder dieser Lösungen haben wir 1M-Cs₂SO₄ in Molverhältnis 1:1 zugegeben und die Lösungen mittels isothermer Eindampfung bei Zimmertemp. bis zur Kristallisation eingeengt. Die Kristalle wurden abfiltriert und getrocknet.

Um Deuterohydrate herzustellen wurden die Hydrate bei 300 °C entwässert, D₂O (BDH, minimale isotop. Reinheit 99,7%) zugegeben und die Proben einen Tag kristallisieren lassen. Das überschüss. D₂O wurde im Hochvak. abdestilliert.

Der Wassergehalt wurde thermogravimetrisch bestimmt. Eine detaillierte Analyse der Dehydratation ist im Gange und wir werden darüber später berichten.

Röntgenpulveraufnahmen wurden mit einer Guinier de Wolf-Kamera, Nonius (Delft), mit CuK α -Strahlung ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) aufgenommen.

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte mit Hilfe des Enraf-Nonius-CAD 4-Diffraktometers mit CuK α_1 -Strahlung ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$). Nach der Bestimmung der annähernden Gitterparameter wurden etwa 180 Reflexe gesammelt. Von diesen haben wir die 45 stärksten ausgewählt und ihre θ -Werte genau bestimmt. Die Parameter der Elementarzelle wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate erhalten. Die Berechnungen wurden mit einer CDC CYBER 72-Rechenanlage des Rechenzentrums Ljubljana durchgeführt.

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000—250 cm⁻¹ mit einem Perkin Elmer-Model 521-Gerät in Nujol aufgenommen.

Tabelle 1. *Gitterkonstanten der Cäsium-bis-sulfato-triaquo-metallat(III)-monohydrate*

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
La	6,755 (1)	19,095 (2)	8,897 (1)	94,501 (1)	1144,04
Ce	6,722 (1)	19,071 (2)	8,876 (1)	94,49 (1)	1134,33
Pr	6,671 (2)	19,054 (3)	8,839 (2)	94,55 (4)	1119,92
Nd	6,663 (1)	19,037 (2)	8,857 (1)	94,49 (1)	1119,97
Sm	6,576 (1)	19,059 (2)	8,837 (1)	94,06 (1)	1104,79
Eu	6,554 (0)	19,064 (2)	8,827 (1)	93,92 (1)	1100,36
Gd	6,536 (0)	19,065 (1)	8,820 (1)	93,84 (1)	1096,63
Tb	6,508 (1)	19,006 (4)	8,778 (2)	93,83 (2)	1083,37
Dy	6,490 (0)	19,017 (1)	8,773 (1)	93,70 (1)	1080,49
Ho	6,472 (0)	18,992 (2)	8,767 (1)	93,68 (1)	1075,34
Er	6,467 (0)	18,981 (2)	8,750 (1)	93,64 (1)	1071,91
Tm	6,668 (2)	18,585 (4)	8,668 (3)	94,47 (2)	1070,96
Yb	6,668 (1)	18,537 (2)	8,660 (1)	94,40 (1)	1067,31
Lu	6,670 (1)	18,497 (2)	8,637 (1)	94,23 (1)	1062,71

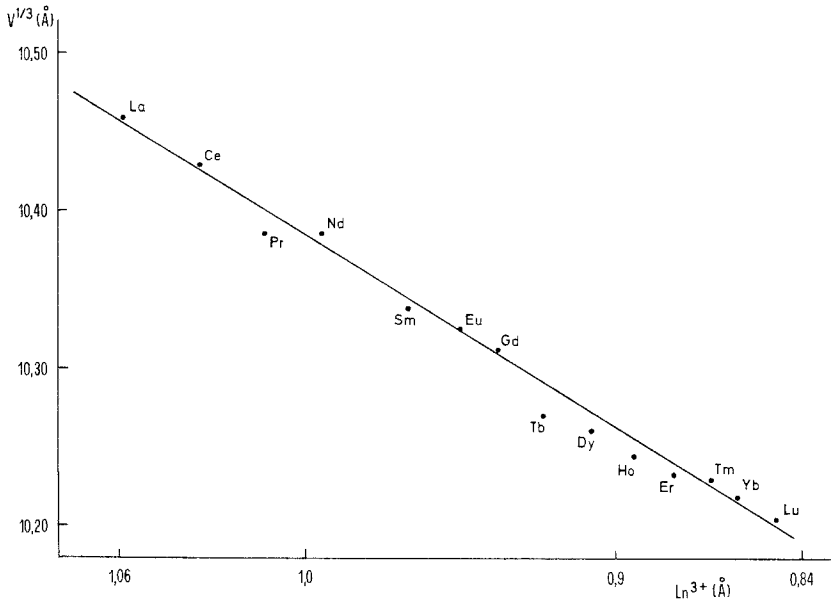


Abb. 1. Abhängigkeit des $V^{1/3}$ von den Ionenradien (V = Volumen der Elementarzelle)

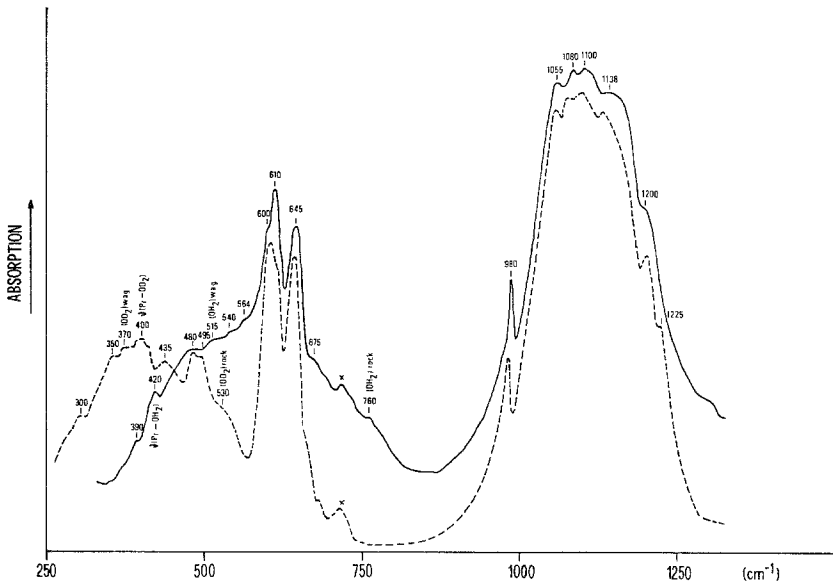


Abb. 2. IR-Spektren von $Cs[Pr(SO_4)_2(H_2O)_3] \cdot H_2O$ und $Cs[Pr(SO_4)_2(D_2O)_3] \cdot D_2O$

Tabelle 2. Gemessene Wellenzahlen (cm^{-1}), Intensitäten und Zuordnung

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
$\nu_1, \nu_3 (\text{H}_2\text{O})$	3575 m, sh 3535 m, sh 3370 s, b	3540 m 3305 s, b	3570 m, sh 3540 m 3300 s, b	3550 m 3300 s, b	3573 s 3312 vs, b	3568 s 3320 vs, b
$\nu_2 (\text{H}_2\text{O})$	1650 m, sh 1625 m	1680 m 1635 m	1680 m 1625 m	1680 m 1620 m	1680 m 1630 m	1665 m 1630 m
$\nu_3 (\text{SO}_4)$	1190 s, sh 1140 vs, sh 1100 vs 1085 vs 1060 vs	1200 s, sh 1140 vs, sh 1100 vs 1085 vs 1060 vs	1200 s, sh 1138 vs, sh 1100 vs 1080 vs 1055 vs	1200 s, sh 1138 vs, sh 1100 vs 1080 vs 1055 vs	1210 s, sh 1140 vs, sh 1100 vs 1080 vs 1055 vs	1200 s, sh 1138 vs, sh 1100 vs 1075 vs 1050 vs
$\nu_1 (\text{SO}_4)$	980 m	985 m	985 m	985 m	990 s	980 s
$\text{Ln-OH}_2 \text{ rock}$	762 w	765 w	760 w	765 w	765 w	760 w
$\nu_4 (\text{SO}_4)$	640 s 610 s 600 s	680 w 645 s 610 s 600 s	675 m 645 s 610 s 600 s, sh	675 m 645 s 610 s 598 s, sh	682 m 655 s 620 s 600 s, sh	687 m, sh 645 s 610 s 590 s, sh
$\text{Ln-OH}_2 \text{ wag}$	510 m, sh	520 m	515 m	520 m	520 m, sh	520 m, sh
$\nu_2 (\text{SO}_4)$	480 m	475 m	482 m	475 m	475 m	470 m
$\text{Ln-OH}_2 \text{ str}$	420 w	420 w	420 w	422 w	430 w	425 w

Resultate und Diskussion

Die Röntgenpulveraufnahmen der ganzen $\text{Cs}[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Reihe, außer jenen von Thulium, Ytterbium und Lutetium, sind gleich. Die *Guinier*-Daten dieser drei Verbindungen unterscheiden sich voneinander, so daß man auf diesem Wege nicht eindeutig auf die Isomorphie in dieser Reihe schließen kann. Bei der Arbeit mit Einkristallen hat sich aber gezeigt, daß alle 14 Verbindungen isomorph sind. Sie kristallisieren in der Raumgruppe $\text{P } 2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten sind in der Tab. 1 wiedergegeben. In der Abb. 1 sieht man eine lineare Abhängigkeit des $V^{1/3}$ von den Ionenradien. Es wurden die Werte für sechs-kordinierte Ln^{3+} -Ionen angewandt⁷, weil die entsprechenden Radien der Koordinationszahl neun nur teilweise bekannt sind. Es kann angenommen werden, daß die Ionenradien parallel mit der Vergrößerung der Koordinationszahl zunehmen⁸.

Wegen der vier Formeleinheiten in der primitiven kristallographischen Elementarzelle ist die Gesamtzahl aller Freiheitsgrade 288, von denen die Hälfte im IR erlaubt sind. Die Zahl der beobachteten Schwin-

der Banden für die Cäsium-bis-sulfato-tri-aquo-metallate(III)-monohydrate

Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
3560 m	3550 m, sh					3580 m	
		3545 s, sh	3535 s, sh	3540 s, sh	3390 s, sh	3480 s	
3320 s, b	3325 s, b	3320 vs, b	3330 vs, b	3350 vs, b	3255 s	3350 s	3340 s, sh
						3245 s	3195 s, b
1680 m	1675 m		1680 m				
1660 m	1655 m	1660 m	1660 m	1675 m	1670 m	1645 m	1662 m
1630 m	1532 m	1635 m	1640 m	1640 m	1625 m	1610 m	
1200 s, sh	1200 s, sh	1200 s, sh	1200 s, sh	1210 s, sh	1179 vs		
1140 vs	1162 vs	1150 vs	1150 vs	1155 vs	1140 vs	1180 vs, b	1142 vs
1100 vs	1140 vs	1105 vs	1110 vs	1115 vs	1090 vs	1080 vs, b	1075 vs
1080 vs	1100 vs	1075 vs	1080 vs	1085 vs	1055 vs		
1050 vs	1050 vs	1050 vs	1050 vs	1065 vs	1025 vs, sh		
980 s	980 s	980 s	980 s	985 s	990 s	980 vs	980 m
760 w	770 w	762 w	765 w	765 w	760 w		715 s
690 m, sh	690 m	680 m	675 m	685 m	665 m, sh	660 s	645 s
650 s	640 s	645 s	645 s	650 s	640 s	650 s	600 s
610 s	605 s	610 s	610 s	620 s	610 s	600 s, sh	
595 s, sh	585 s, sh	595 s, sh	590 s, sh	600 s, sh	600 s	590 vs	
520 m, sh	500 m	505 m	500 m	500 m	498 m, sh	528 m	500 m
470 m	460 m	470 m	470 m	470 m		485 m	
425 m	425 w	425 w	420 m	415 w	420 w	415 w	405 vw

gungen (Tab. 2) ist jedoch viel kleiner, deswegen ist die Korrelation von Punkt-, Lage- und Faktorgruppe (Tab. 3) nur für die inneren Schwingungen der Sulfationen gegeben. Die wahrscheinliche Zuordnung der Banden wurde durch Vergleich mit bekannten Spektren ähnlicher Verbindungen festgestellt^{9, 10}. Die ν_1 -Valenzschwingung von SO_4^{2-} zeigt in allen Fällen nur ein einziges Band. Die beiden dreifach entarteten Sulfatschwingungen (ν_3, ν_4) haben mehr Banden als auf Grund der Lagesymmetrie erwartet. Die zweifach entarteten Deformationschwingungen (ν_2), die gewöhnlich im Bereich $450\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ auftreten, wurden bei der Praseodym durch Deuterierung bestimmt (Abb. 2). Da die Spektren aller Verbindungen fast gleich sind, wurden die 480 cm^{-1} -Banden der ganzen Reihe dem ν_2 zugeschrieben. Höchstwahrscheinlich treten mehrere ν_2 -Banden auf, die aber mit H_2O -Schwingungen gekoppelt sind.

Die Elementarzelle enthält vier kristallographisch nichtäquivalente Wassermoleküle, von denen drei als Koordinations- und das vierte als Gitter-Wasser gebunden sind. Im Bereich der Valenz- und Deformations-Schwingungen des Wassers treten wenigstens zwei Banden

auf, die ebenfalls auf Unterschiede in der Kristallstruktur hinweisen. Außer den ν_2 -Sulfatschwingungen befinden sich unterhalb 800 cm^{-1} auch die Librationschwingungen des H_2O . *Postmus* und *Ferraro*⁹ haben in Spektren von $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ die Banden bei 750 cm^{-1} zu $(\text{H}_2\text{O})_{\text{rock}}$ und denen bei 490 cm^{-1} zu $(\text{H}_2\text{O})_{\text{wag}}$ zugeordnet. Diese Einteilung zwischen *wag* und *rock*, die von *Nakagawa* und *Shimanouchi* stammt¹¹, wurde von den meisten Autoren angenommen. *Adams* und *Lock*¹² haben aber gezeigt, daß diese Zuordnung nicht zweifelsfrei ist, weil sie von der Umgebung des Wassers abhängt. In unseren Ver-

Tabelle 3. Korrelationsschema für die inneren Schwingungen von Sulfat-Gruppen

Punktgruppe Td	Lagegruppe C ₁	Faktorgruppe C _{2h} ⁵ —P 2 ₁ /c
$\left. \begin{array}{l} \nu_1 \text{ A}_1(\text{R}) \\ \nu_2 \text{ E}(\text{R}) \\ \nu_3 \text{ F}_2(\text{IR}) \\ \nu_4 \text{ F}_2(\text{IR}) \end{array} \right\}$	A(IR, R)	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag}(\text{R}) \ 2 \nu_1, 4 \nu_2, 6 \nu_3, 6 \nu_4 \\ \text{Bg}(\text{R}) \ 2 \nu_1, 4 \nu_2, 6 \nu_3, 6 \nu_4 \\ \text{Au}(\text{IR}) \ 2 \nu_1, 4 \nu_2, 6 \nu_3, 6 \nu_4 \\ \text{Bu}(\text{IR}) \ 2 \nu_1, 4 \nu_2, 6 \nu_3, 6 \nu_4 \end{array} \right\}$

bindungen, wo die Wassermoleküle verschieden gebunden sind, ist die Zuordnung der höheren Frequenz zu *rock* und der niedrigeren zu *wag* nur eine der Möglichkeiten, welcher wir uns anschließen, weil die Spektren von $\text{Cs}[\text{Ln}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ denen von $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ nach Frequenz und Form sehr ähnlich sind. Die bei 435 cm^{-1} liegende Bande (Abb. 2) der deuterierten Verbindung kann man auch der Libration zuschreiben. Wenn man etwa die gleiche Verschiebung der Librationsbanden bei der Deuterierung annimmt, dann muß diese Schwingung in dem nichtdeuterierten Komplex ungefähr bei 600 cm^{-1} auftreten. Dabei ist sie aber durch die ν_2 -Sulfatschwingung verdeckt. Außerdem kann man noch einige undeutliche Banden sowohl in nicht-deuterierten (564, 540, 390) als auch in deuterierten (410, 350, 300) Verbindungen finden, die wahrscheinlichst zu H_2O -Schwingungen gehören.

Die Zahl der inneren Sulfatschwingungen, aber auch die breite Absorptionsbande zwischen 350 und 750 cm^{-1} weisen auf die Kopplung der Schwingungen in der Elementarzelle hin. Ein solches Spektrum ist im Einklang mit der Schichtstruktur dieser Verbindungen¹, wo die Auswahlregeln für die Lagesymmetrie nicht mehr gültig sein können.

Eine systematische Änderung der Sulfat- sowie der Wasser-Schwingungen tritt in der Lanthaniden-Reihe nicht auf. Die Hauptursache

dafür ist unserer Meinung nach die große Koordinationszahl der Seltenen Erden, die die Kraftkonstanten praktisch unempfindlich für die Abnahme der Ionenradien macht.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds „Boris Kidrič“.

Literatur

- ¹ P. Bukovec und L. Golič, Vest. Slov. Kem. Drus. **22**, 19 (1975).
- ² F. Zambonini und S. Restaino, Atti Accad. Lincei **9**, 131 (1929).
- ³ S. Restaino, Atti Accad. Lincei **20**, 192 (1934).
- ⁴ L. L. Zajceva, V. S. Pljaščenko, M. I. Konarev, L. V. Lipis und N. T. Čebotarev, J. Neorg. Chim. **12**, 677 (1967).
- ⁵ L. D. Iskhakova, V. E. Plyushev und N. D. Berlin, J. Neorg. Chim. [russ.] **18**, 694 (1973); Chem. Abstr. **78**, 131 506 c (1973).
- ⁶ N. Bukovec, P. Bukovec und J. Šiftar, Vest. Slov. Kem. Drus. **22**, 5 (1975).
- ⁷ R. D. Shannon und C. T. Prewit, Acta Cryst. **B 25**, 925 (1969); **B 26**, 1046 (1970).
- ⁸ B. Eriksson, L. O. Larsson, L. Niinisto und V. Skoglund, Inorg. Chem. **13**, 290 (1974).
- ⁹ C. Postmus und J. R. Ferraro, J. Chem. Phys. **48**, 3605 (1968).
- ¹⁰ J. A. Campbell, D. P. Ryan und L. M. Simpson, Spectrochim. Acta **26 A**, 2351 (1970).
- ¹¹ I. Nakagawa und T. Shimouchi, Spectrochim. Acta **20**, 429 (1964).
- ¹² D. M. Adams und P. J. Lock, J. Chem. Soc. **A 1971**, 2801.

Korrespondenz und Sonderdrucke:
Prof. Dr. J. Šiftar
Laboratorium für Anorganische Chemie
Universität Ljubljana
Murnikova 6
YU-61001 Ljubljana
Jugoslawien