

Zwei neue basische Yttrium-Nitrate: $Y(OH)_x(NO_3)_{3-x} \cdot H_2O$ und $YO_{x/2}(NO_3)_{3-x}$ ($x = 1.5$)

Peter Unfried, Kurt Rossmanith* und Herbert Blaha

Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

Two New Basic Yttrium-Nitrates: $Y(OH)_x(NO_3)_{3-x} \cdot H_2O$ and $YO_{x/2}(NO_3)_{3-x}$ ($x = 1.5$)

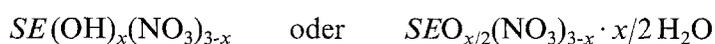
Summary. The intermediate precipitate, resulting by thermal decomposition and stepwise hydrolysis of yttrium-nitrate, was investigated by chemical analysis, TG, IR, and X-ray powderdiagrams and was found to be a definite hydroxynitrate $Y(OH)_{1.5}(NO_3)_{1.5} \cdot H_2O$. Thermal decomposition resulted in the oxynitrate $YO_{0.75}(NO_3)_{1.5}$, stable from 140–280°C, which was characterized in an analogous manner.

Keywords. Yttrium hydroxide nitrate; Yttrium oxide nitrate; Yttrium nitrate, thermal decomposition; Decomposition, thermal of yttrium nitrate.

Einleitung

Wie in vorangegangenen Arbeiten bereits ausführlich beschrieben wurde [1, 2], eignet sich die Methode der thermischen Zersetzung von Erdnitraten mit anschließender Hydrolyse der Zersetzungsprodukte vorzüglich zur präparativen Anreicherung schwerer Yttererden in großem Maßstab. Eine genaue Untersuchung dieser an sich klassischen Trennmethode lieferte nicht nur signifikante Verbesserungen bezüglich Durchsatz und Trennwirkung, sondern zeigte auch, daß der bisher als einstufig angenommene Hydrolyseschritt zweistufig verläuft. Führt man den Hydrolysevorgang stufenweise aus, so läßt sich ein stabiles Zwischenprodukt als kristalliner Niederschlag isolieren (Niederschlag-I, *Nd-I*, wasserlöslich), der mit Wasser zu einem weiteren Niederschlag wechselnder Beschaffenheit (Niederschlag-II, *Nd-II*, wasserunlöslich) und Erdnitrat reagiert („chemische Disproportionierung“). Wegen völliger Reversibilität der angeführten Hydrolyseschritte kann *Nd-I* analog dem klassischen „Oxydverfahren“, unter Umgehung der thermischen Zersetzung, auch durch Einengen einer Suspension von *Nd-II* und gelöstem Erdnitrat dargestellt werden („Komproportionierung“).

Naßchemische Analysen der Niederschläge *Nd-I* und *Nd-II* ergaben für diese zunächst folgende Zusammensetzungen (*SE* = Y bzw. Y-Konzentrat):



(*Nd-I*: x etwa 1.35; *Nd-II*: x etwa 1.6–2.5).

Da zum Zeitpunkt dieser Analysen noch keine geeignete Methode zur Verfügung stand, *Nd-I* vollständig von anhaftendem Erdnitrat zu befreien, konnte dessen Wert für x nur als untere Grenze angesehen werden; aus demselben Grunde wurde von einer exakten Bestimmung des Kristallwasseranteils überhaupt abgesehen. Die großen Schwankungsbreite von x für *Nd-II* ergab sich durch die experimentell bedingte Variationsmöglichkeit der Erscheinungsform des Niederschlages (kristallin, flockig, gallertig).

Nachdem sich gezeigt hatte, daß durch Waschen von *Nd-I* mit Eiswasser unter speziellen Bedingungen, besser jedoch mit wasserfreiem Aceton oder Ethylalkohol, weitgehend erdnitratfreie Produkte erhalten werden konnten, ergab sich nunmehr die Möglichkeit genauerer Analysen des derart behandelten *Nd-I*, um ihn eindeutig zu charakterisieren. Zu diesem Zwecke wurden die entsprechenden Niederschläge präpariert, naßchemisch analysiert und mittels TG, IR sowie Röntgenspektrum untersucht.

Die Vorversuche erfolgten mit definierten Yttererdgemischen, wie sie unter Realbedingungen auftreten, sowie mit verschiedenen reinen Yttererden. Genaue Untersuchungen zur Charakterisierung des für die Yttererdelemente charakteristischen *Nd-I* wurden an Verbindungen mit reinstem Yttrium (besser als 99.9%) durchgeführt. [Trotz zahlreicher durchgeführter Versuche gelang bisher keine Darstellung eines *Nd-I* von La, Ce(III), Pr, Nd, (Sm unsicher)].

Experimenteller Teil

Präparation kleiner Mengen Nd-I (g-Maßstab)

Die Präparation kleiner *Nd-I*-Mengen unterscheidet sich grundsätzlich von der im kg-Maßstab. So muß bei der Bestimmung des Endpunktes des Zersetzungsschrittes sowie beim 1. Hydrolyseschritt (Wahl der Wassermenge) besonders sorgfältig gearbeitet werden, um einerseits Überhitzung der Schmelze, andererseits die unerwünschte Bildung von wasserunlöslichem *Nd-II* zu vermeiden.

Zersetzung: Etwa 10 g Yttererd-oxid werden in etwas Wasser aufgeschlämmt und am Magnet-rührer (kleiner Rührkern) im 250 ml Becherglas (hohe Form, Spritzgefahr!) durch vorsichtige Zugabe von konzentrierter Salpetersäure vollständig gelöst. Sodann wird solange eingengt, bis die anfangs klare Lösung in eine braune, viskose Masse übergeht (Vol. der Schmelze ca. 10 ml) und sich unter Bildung nitroser Gase zu zersetzen beginnt (bei Yttrium soll die Zersetzung erst bei beginnendem Erstarren des Reaktionsgutes abgebrochen werden, bei allen übrigen Yttererden bereits bei der ersten Bildung eines feinen Häutchens an der Schmelzenoberfläche).

Hydrolyse: Nach Beendigung des Zersetzungsschrittes wird das Reaktionsgut im Becherglas erkalten gelassen, genau 20 ml Wasser zugegeben und am Magnet-rührer solange gerührt, bis sich eine milchig-weiße Suspension bildet (um die teilweise Umwandlung von *Nd-I* in unlöslichen *Nd-II* zu unterbinden, darf das Gesamtvolumen der Suspension 30 ml nicht überschreiten). Anschließend wird die Suspension am Magnet-rührer noch 1–2 Stunden am Sieden gehalten (Uhr-glas, Wasser laufend ergänzen) und noch heiß mittels Glasfritte (Nr. 2 od. 3) und Wasserstrahlpumpe gründlich abgesaugt.

Um partiell deuteriertes basisches Nitrat herzustellen (für IR-Spektren; s. u.), wurde Y-Nitrat durch vorsichtiges Erhitzen teilweise zersetzt und mit 5%iger Lösung von D₂O in H₂O zu *Nd-I* hydrolysiert. Die weitere Behandlung des Präparates erfolgte analog dem nichtdeuterierten Produkt.

Waschen: Die pulverisierte Substanz wird durch mehrmaliges Digerieren mit wasserfreiem Aceton bzw. Ethanol und Absaugen durch eine Glasfritte (G 2 oder G 3) von anhaftendem Erdnitrat befreit. Scharfes Trockensaugen und nachfolgendes Trocknen im Trockenschrank (3 h bei 40 °C) liefert *Nd-I* als sehr feinkristallines Pulver.

Prüfen des *Nd-I* auf Verunreinigung durch *Nd-II*: 1 Spatelspitze des Niederschlages muß sich in 2–3 ml Wasser sofort völlig klar lösen, um nach einiger Zeit zu einem neuerlichen Niederschlag

weiterzureagieren. Bleibt die instabile Lösung von Anfang an trüb, so ist das Produkt mit etwas *Nd-II*, der sich im Verlaufe des Präparations- bzw. Waschvorganges gebildet hat, verunreinigt. Bei Ausbleiben der Niederschlagsbildung genügt es u. U. etwas zu erwärmen bzw. muß der Versuch mit etwas mehr *Nd-I* bei gleichbleibender Wassermenge wiederholt werden.

Analysen

Die verwendeten Reinst-Yttererdoxide wurden durch Craig-Verteilung gewonnen, ihre Reinheitsbestimmung erfolgte mittels Emissionsspektralanalyse [3].

$Y\text{E}_2\text{O}_3$ -Anteil im *Nd-I*: Gravimetrisch durch Fällung als Oxalat und Glühen bei 1000 °C zum Oxid.

Bestimmung des Grammäquivalents von *Nd-I* für den Yttererdanteil: Durch komplexometrische Titration einer eingewogenen Menge *Nd-I* mit *EDTE* und Methylthymolblau als Indikator [4].

OH-Anteil im *Nd-I*: Eine beliebige Menge des in Wasser suspendierten Niederschlags wurde mit 0.1 M bzw. 1.0 M HNO_3 titriert; die heiße Suspension wurde im Laufe der Titration zusehends klarer, die Endpunktbestimmung erfolgte potentiometrisch mit der Glaselektrode (Titrationskurve vgl. Abb. 2 in [1]); hernach wurde der Y-Gehalt komplexometrisch bestimmt. Der OH-Anteil ergab sich außerdem durch thermogravimetrische Untersuchungen an *Nd-I*, in Übereinstimmung mit den naßchemisch gefundenen Werten (s. u.).

Thermogravimetrische (TG) Untersuchungen an *Nd-I*

Sämtliche TG-Untersuchungen wurden mit einem Gerät TA-1 der Fa. Mettler in Verbindung mit einem Quarzofen durchgeführt. Die Einwaage betrug jeweils etwa 100 mg Substanz. Vor der Aufheizung wurde die Substanz im Ar-Strom (4 Liter/h) bis zur Gewichtskonstanz bei 20 °C getrocknet. Die Erhitzung erfolgte mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1°/min im schwachen Ar-Strom (wie oben beschrieben). Die Probe befand sich dabei in einem Pt-Tiegel.

Ergebnisse und Diskussion

Vergleicht man die TG-Kurve von *Nd-I* des Yttriums (Abb. 1) mit der von Y-Nitrathydrat (Abb. 2), so lassen sich folgende signifikante Unterschiede feststellen:

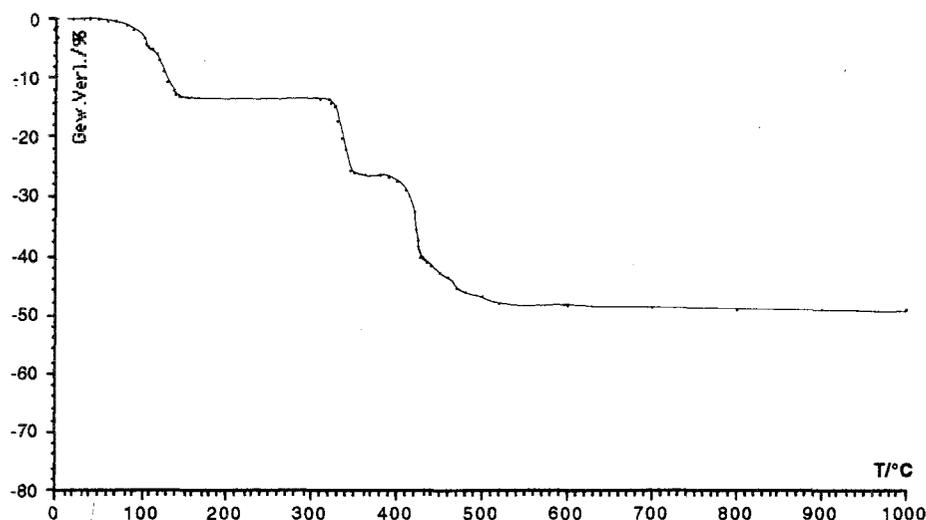


Abb. 1. TG von *Nd-I* (Y 99.9%)

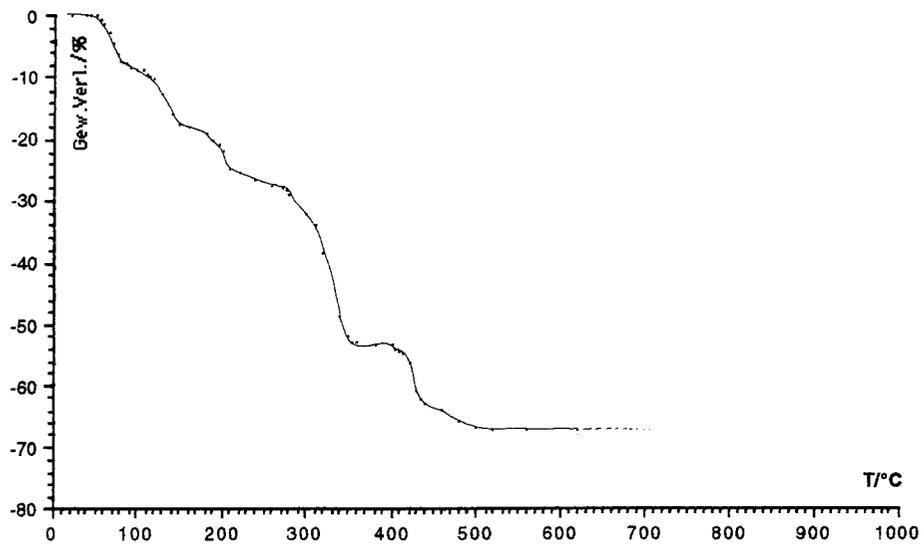


Abb. 2. TG von $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.8 \text{H}_2\text{O}$ (Y 99.9%) ($3 \times$ aus H_2O umkristallisiert)

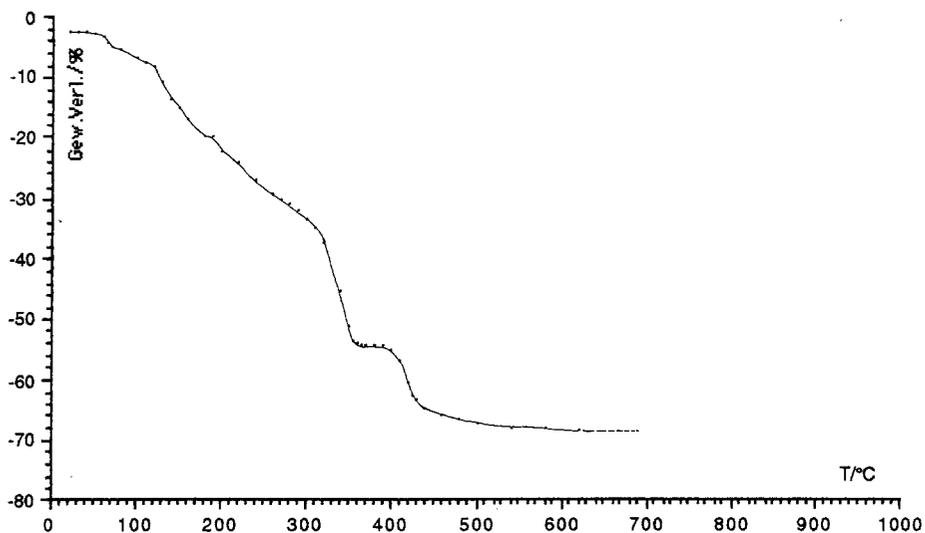


Abb. 3. TG von $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.8 \text{H}_2\text{O}$ (nicht umkristallisiert)

(1) Der Abbau von Wasser bewirkt beim *Nd-I* des Yttriums einen Gewichtsverlust von rund 13.3%. Dieser verläuft zweistufig (Haltepunkt bei etwa 5% gut erkennbar) und ist bei ca. 140 °C abgeschlossen (die vollständige Entwässerung an dieser Stelle wurde durch genaue Analyse des entstandenen Zwischenprodukts bestätigt gefunden, wie später noch ausführlich beschrieben wird.). Die Entwässerung des Yttrium-nitrathydrats erfolgt hingegen dreistufig mit Haltepunkten bei etwa 9% und 19% und einem Gesamtgewichtsverlust von ca. 24%. Zur vollständigen Entwässerung sind weiters mindestens 210 °C notwendig.

Wird das Y-Nitrathydrat nicht wie in vorliegendem Fall mindestens 2–3mal aus reinem Wasser unkristallisiert (jedesmal Animpfen der überstättigten Lsg. not-

wendig), um eingeschlossenes HNO_3 restlos zu entfernen, fehlen die 3 Entwässerungsstufen, und es erfolgt ein nahezu gleichförmiger Abbau des Nitrathydrats zum wasserfreien Nitrat (vgl. Abb. 3). Dies würde auch die weniger deutlichen Abbau-stufen des Kristallwassers in den von Wendtland und Bear veröffentlichten [5] Abbaukurven für die Nitrathydrate der reinen Yttererden erklären.

(2) Abb. 1 zeigt zwischen 140° und 280°C ein sehr ausgeprägtes Plateau der Gewichtskurve, woraus auf eine, in diesem Temperaturbereich sehr stabile Verbindung geschlossen werden kann.

(3) Die der völligen Entwässerung folgenden beiden Stufen des thermischen Abbaus sind der Zersetzung des Nitratanteils über das stöchiometrisch zusammengesetzte Oxidnitrat YONO_3 als stabiles Zwischenprodukt (Beständigkeitsbereich von ca. $355 - 390^\circ\text{C}$) zum Oxid zuzuordnen [5].

Wie zu erwarten, ist das Verhältnis der Stufenhöhen der beiden Nitratabbau-stufen [h(1) und h(2)] in Abb. 1 und 2 deutlich unterschiedlich: So verhält sich h(1) : h(2) in Abb. 1 wie 0.46 : 1, in Abb. 2 jedoch wie 2 : 1.

Aus den bei der TG auftretenden Gewichtsverlusten kann auf die Zusammensetzung des untersuchten *Nd-I* und der beim Abbau entstehenden, um $140 - 280^\circ\text{C}$ beständigen Zwischenverbindung geschlossen werden. Zur genaueren Bestimmung der Gewichtsverluste wurden ergänzende Versuche ausgeführt:

Zunächst wurde eine eingewogene Probe der zu untersuchenden Substanz, durch 1–2stündiges Glühen im Simon-Müllerofen bei 1000°C bis zur Gewichtskonstanz, vollständig in Yttriumoxid (FG = 225.82) umgewandelt. Der sich dabei ergebende Gewichtsverlust von 49.51% lag knapp über dem durch TG-Untersuchungen erhaltenen Wert und diente als Bezugspunkt für die weitere Berechnung des FG (Grammformelgewichts bezogen auf Y) der Ausgangssubstanz.

Der so ermittelte Wert für das FG von *Nd-I* (Y 99.9%) lag bei 223.63 und stimmte mit dem durch komplexometrische Titration einer genau eingewogenen und in etwas HNO_3 gelösten Menge *Nd-I* weitgehend überein (Abweichungen lagen mit 1% innerhalb der Fehlergrenzen).

Als weiterer Anhaltspunkt interessierte das FG jener Verbindung, die für das ausgeprägte Plateau in Abb. 1 zwischen 140° und 280°C verantwortlich ist. Zu diesem Zwecke wurde eine genau eingewogene Menge *Nd-I* (1 g) im Trockenschrank bis zu 10 h auf 150°C gehalten, wobei sich nach Erreichen weitgehender Gewichtskonstanz (Gewichtsverlust $-13.28\% \pm 0.06\%$) dessen Grammformelgewicht (bezogen auf Y) mit 193.93 ergab (vgl. TG).

Das so erhaltene feine, weiße Pulver ist hygroskopisch und in Wasser unter Wärmeentwicklung glatt löslich, wobei es zu einer gallertigen Masse (vermutlich *Nd-II*) weiterreagiert.

Es galt nun bei Kenntnis der Grammformelgewichte von *Nd-I* und der bei $140 - 280^\circ\text{C}$ stabilen Verbindung folgende Fragen zu klären:

(1) Liegt *Nd-I* als kristallwasserhaltiges, basisches Oxidnitrat oder Hydroxidnitrat vor? Wie groß ist der genaue Wert für x von *Nd-I*, da es nunmehr möglich war, diesen durch mehrfaches Waschen mit Aceton oder Ethanol von anhaftendem Nitrat zu befreien?

(2) Liegt das zw. $140^\circ - 280^\circ\text{C}$ stabile Zwischenprodukt als kristallwasserfreies Oxidnitrat oder als Hydroxidnitrat vor?

IR-Spektroskopische Untersuchungen gemeinsam mit vorangegangenen naß-chemischen und thermogravimetrischen Untersuchungen der zwischen 140° und 280°C beständigen Verbindung erhärteten die Annahme, daß es sich dabei um wasserfreies Oxidnitrat handelt (siehe unten). Somit ergibt sich bei Kenntnis dessen Grammformelgewichts (193.93) ein x von 1.51 und hieraus die Zusammensetzung

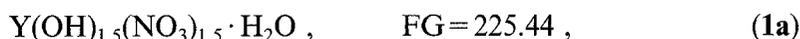
von *Nd*-I als kristallwasser-haltiges Hydroxidnitrat (dieser Wert von x wurde auch durch Neutralisationstiteration von gewaschenem *Nd*-I bestätigt).

Unabhängig vom Kristallwassergehalt des Ausgangsstoffes läßt sich x auch aus dem Verhältnis $h(1):h(2)$ nach der Beziehung

$$x = 2 - h(1)/h(2) \quad (0 < x < 2)$$

abschätzen (s. o.). (Die Abflachung der thermischen Abbaustufe vom Oxidnitrat zum Oxid ist einer Verbindung $Y_2O_3 \cdot YONO_3$ zuzuordnen [5].)

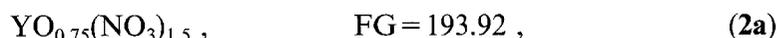
Unter Berücksichtigung aller möglichen Fehlerquellen wird also *Nd*-I des Y (99.9) am besten durch die Formel



bzw. mind.



und das zwischen 140 ° und 280 °C beständige Oxidnitrat durch die Formel



bzw. mind.



wiedergegeben. Dieses bisher nicht beschriebene Yttrium-Oxidnitrat **2 a** bzw. **2 b** ist unter den bisher bekannten dasjenige mit dem weitesten thermischen Stabilitätsbereich. Tabelle 1 faßt die Ergebnisse zusammen.

TG-Untersuchungen an *Nd*-I-Präparaten von reinem Gadolinium und Yttererd-Gemischen [$MG(YE) = 120$] brachten nahezu dieselben Ergebnisse wie bei Verwendung von reinstem Yttrium. So ergab sich z. B. für $Gd(OH)_{1.5}(NO_3)_{1.5} \cdot H_2O$ ein Grammformelgewicht von 290.70 (ber. 293.78) und für das zwischen 180 ° und 280 °C stabile thermische Abbauprodukt ein FG von 264.70 (ber. 262.26).

Tabelle 1. Berechnete und gefundene Gewichtsverluste beim thermischen Abbau der Verbindung **1 a** in % und Bereich der Temperaturstabilität der entstehenden Zwischenprodukte

Abbauprodukt	Gramm- Formelgew.	Gew.-Ver. (ber.) %	Gew.-Verl. (gef.) %	Beständigkeitsber. °C
$Y(OH)_{1.5}(NO_3)_{1.5} \cdot H_2O$	225.44	—	—	bis ca. 40 °C
$YO_{0.75}(NO_3)_{1.5}$	193.92	— 13.98	— 13.28 — 13.6 ^a	140 – 280 °C
$YONO_3$	166.91	— 25.96	— 25.36 — 26.3 ^a	335 – 390 °C
$\frac{1}{2}Y_2O_3$	112.91	— 49.92	— 49.51 — 49.2 ^a	ab etwa 800 °C

^a Durch TG gefundene Werte (vgl. Abb. 1). Thermogravimetrische Untersuchungen zeigten, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen bei 1000 °C völlige Gewichtskonstanz noch nicht erreicht war und darüber hinausgehende Temperaturerhöhung eine weitere, wenn auch nur sehr geringfügige Gewichtsabnahme zur Folge hätte

Die auf diesem Weg für den *Nd-I* des Yttriums ermittelte Zusammensetzung entspricht auch weitgehend dem von Feit nach der Auer'schen Oxidmethode hergestellten und zur Reindarstellung des Holmiums benutzten basischen Holmiumnitrat; dieses wurde von ihm als „ $5\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{Ho}_2(\text{NO}_3)_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ “ bzw. als „ $\text{Ho}_6\text{O}_5(\text{NO}_3)_8 + 18\text{H}_2\text{O}$ “ formuliert [6].

IR-Spektren der Verbindungen 1 a und 1 b

Alle Messungen wurden auf einem Perkin Elmer 1740 FT-IR-Spektrometer mit Nujol als Einbettungsmittel (NaCl-Scheiben) durchgeführt. Als Proben dienten die auch für TG- und naßchemische Untersuchungen verwendeten Yttrium-Präparate.

Um Aufschluß über den OH-Anteil in Verbindung 1 a durch IR-Spektroskopie zu erhalten, war wegen gleichzeitiger Anwesenheit von Kristallwasser in der Verbindung eine partielle Deuterierung des Produktes notwendig (siehe Exp. Teil).

Das IR-Spektrum von partiell-deutertem *Nd-I* des Yttriums (Abb. 4) zeigt neben breiter H_2O -Absorption (Schwerpunkt ca. 3400 cm^{-1}) eindeutig erkennbar die für $-\text{OH}$ bzw. $-\text{OD}$ charakteristischen, scharfen und hochfrequenten Absorptionen sowohl im ν_{OH} -Bereich (3559 cm^{-1} , 3513 cm^{-1}) als auch vor allem im ν_{OD} -Valenzschwingungsbereich (2625 cm^{-1} , 2695 cm^{-1}).

Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, daß IR-Aufnahmen eines *Nd-I* des Dysprosiums bis aufs kleinste Detail denen des Yttriums gleichen; offenbar ein Hinweis auf eine gleichartige Struktur der analogen Verbindung.

Auf demselben Wege, gemeinsam mit den bisherigen Erkenntnissen, läßt sich zeigen, daß die durch thermischen Abbau von *Nd-I* erhaltene und zwischen 140° und 280°C beständige Verbindung als wasserfreies Oxidnitrat und nicht als Hydroxidnitrat zu formulieren ist. Abb. 5 zeigt das IR-Spektrum des entsprechenden Y-Präparats.

100 mg des teilweise deutertem *Nd-I* wurden in der bereits verwendeten Thermowaage im schwachen Ar-Strom langsam auf 220°C aufgeheizt, ca. 2–3 h bei dieser Temperatur gehalten, im

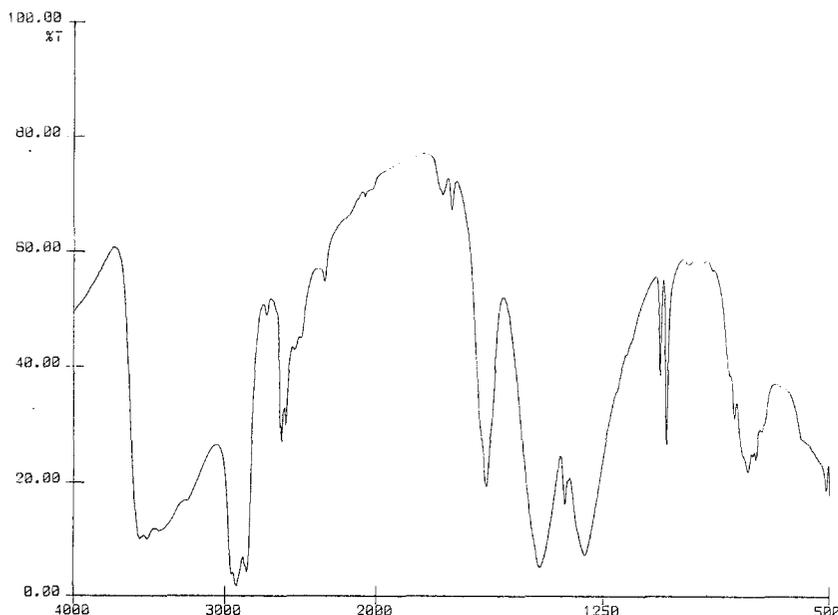


Abb. 4. IR-Spektrum von partiell-deutertem *Nd-I* (Y 99.9%)

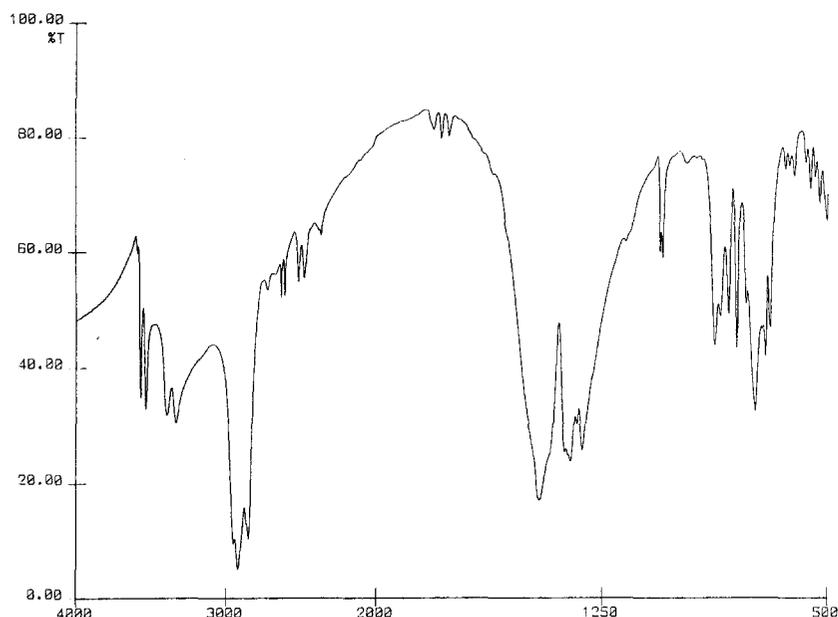


Abb. 5. IR-Spektrum des zwischen 140 und 280 °C stabilen thermischen Abbauproduktes von partiell-deuteriertem Nd-I (Y 99.9%)

Ar-Strom erkalten gelassen und unter weitgehendem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit im N₂-gespülten Handschuhkasten mit Nujol verrieben. Die IR-Aufnahme erfolgte unmittelbar danach (Abb. 5).

Vergleicht man Abb. 5 mit Abb. 4, bemerkt man das völlige Fehlen der Valenzschwingungsbande des Wassers bei 1637 cm⁻¹; auch die OH-Banden sind vergleichsweise schwächer und dürften durch unvollständige Umsetzung bedingt sein.

Gemeinsam mit den Informationen aus der Thermogravimetrie (s. o.) scheint somit die Formulierung der zwischen 140° und 280 °C beständigen Verbindung als wasserfreies Oxidnitrat **2a** bzw. **2b** gerechtfertigt.

Röntgenographische Untersuchungen der Verbindungen **1a** und **2a**

Von den bereits naßchemisch sowie mittels TG und IR untersuchten basischen Y-Nitraten **1a** und **2a** wurden Pulveraufnahmen gemacht (Guinier; Cu – K α 1; ca. 8 h Belichtungszeit), um die röntgenographische Unterscheidbarkeit dieser Verbindungen untereinander sowie vom Y-Nitrathydrat zu untersuchen. Korrekturen nach Ge-Standard.

Wie aus Tabelle 2 leicht ersichtlich, sind die Linienmuster der Verbindungen **1a**, **2a** und Y-Nitrathydrat völlig unterschiedlich. Damit ist die chemische Individualität der beiden neuen Verbindungen gesichert, von denen **1a** bei der Methode der thermischen Zersetzung und zweistufigen Hydrolyse im kg-Maßstab anfällt sowie **2a** bei deren thermischem Abbau. (Eine Strukturaufklärung der Verbindungen **1a** und **2a** wurde bisher noch nicht durchgeführt.)

Röntgenaufnahmen der entsprechenden Nd-I-Präparate von Er(80–90%; Rest Y), Er(99%; Rest Ho) und einem aus der präparativen Yttererd-Trennung stammenden Y-Konzentrat [MG(YE)=92] zeigen nahezu dasselbe Linienmuster wie Verbindung **1a**.

Tabelle 2. d (korr.)-Werte und Intensitäten der Verbindungen **1 a**, **2 a** und Y-Nitrathydrat. Es wurden die korrigierten d -Werte und geschätzten Intensitäten der wichtigsten Linien angeführt. Die Werte der stärksten Reflexe sind fett hervorgehoben (ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark)

Y(OH) _{1.5} (NO ₃) _{1.5} · H ₂ O (1 a)		YO _{0.75} (NO ₃) _{1.5} (2 a)		Y(NO ₃) ₃ · 4.8 H ₂ O ^a	
d (korr.)	Int.	d (korr.)	Int.	d (korr.)	Int.
9.4851	m	8.3297	st	9.5	10
9.2607	m	7.8975	st	8.4	100
8.9457	st	7.7282	m	5.76	90
8.1103	s	7.4954	st	5.73	95
3.4654	m	6.5346	st	5.37	90
3.4449	sst	4.7545	m	5.29	35
3.0734	m	4.5094	st	5.22	40
3.0244	st	4.2898	m	4.73	14
2.6671	st	4.1049	st	4.63	40
2.6430	st	3.8930	s	4.39	15
2.5691	ss	3.8670	s	4.32	45
2.5163	m	3.8234	s	4.17	60
2.4953	s	3.7422	m	3.93	50
2.3646	m	3.1690	m	3.89	18
2.2796	s	3.0825	s	3.23	20
2.2546	s	3.0393	ss	3.20	35
2.2279	s	3.0008	ss	3.05	15
2.1918	s	2.8711	sst	3.01	16
2.1563	m	2.7240	m	2.902	12
1.9872	ss	2.6072	ss	2.880	25
1.8687	ss	2.5860	ss	2.850	25
1.8201	ss	2.5642	ss	2.776	18
		2.4200	ss	2.602	30
		2.4731	m	2.532	18
		2.4063	m	2.518	35
		2.3585	s	2.405	10
		2.3437	ss	2.305	20
		2.3127	ss	2.289	15
		2.2884	st	2.272	10
		2.2393	m	2.196	16
		2.2109	m	2.139	15
		2.1957	m	2.118	40
		2.1395	st	2.113	45
		2.0967	m	2.094	12
		2.0829	s	2.082	25
		1.9413	s	1.9893	12
		1.9237	m	1.9713	20
		1.9024	ss	1.9619	25
		1.8755	s	1.9201	16
		1.8585	m	1.8944	25
		1.7623	st	1.6090	12
		1.7408	m		

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Y(OH) _{1.5} (NO ₃) _{1.5} · H ₂ O (1 a)		YO _{0.75} (NO ₃) _{1.5} (2 a)		Y(NO ₃) ₃ · 4.8 H ₂ O ^a	
d (korr.)	Int.	d (korr.)	Int.	d (korr.)	Int.
		1.7303	m		
		1.6075	s		
		1.5871	s		
		1.5742	m		
		1.5545	s		

^a Odent G., Autrusseau-Duperray (1976) Riv. Chim. Miner. **13**: 196

Hieraus, sowie aus den oben angeführten Untersuchungsergebnissen und aus der Tatsache, daß sich die schweren Yttererden bei der thermischen Zersetzung und Hydrolyse von Erdnitraten im *Nd*-I anreichern, scheint hervorzugehen, daß dieser für alle Yttererdelemente ab dem Gadolinium die analoge Zusammensetzung, thermischen Abbaueigenschaften und Struktur aufweist wie der des Yttriums. Dies gilt es noch näher zu untersuchen.

Dank

Wir danken Herrn Doz. Dr. W. Mikenda für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren und Herrn A. Hanninger für die Durchführung der Röntgenaufnahmen.

Literatur

- [1] Rossmannith K., Unfried P. (1989) Monatsh. Chem. **120**: 849
- [2] Rossmannith K., Unfried P. (1991) Monatsh. Chem. **122**: 247
- [3] Rossmannith K. (1982) Monatsh. Chem. **113**: 705
- [4] Rossmannith K. (1977) Monatsh. Chem. **108**: 681
- [5] Wendtland W. W., Bear J. L. (1959) J. Inorg. Nucl. Chem. **12**: 276
- [6] Feit W. (1940) Z. f. anorg. u. allgem. Chem. **243**: 276

Eingegangen 30. November 1990. Angenommen 17. Januar 1991