

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

František Březina
Yttriummalatokomplexe II

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
10 (1969), No. 1, 337--346

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119915>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1969

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra anorganické chemie a metodiky chemie přírodovědecké fakulty
Vedoucí katedry: doc. Alois Přidal*

YTTRIUMMALATOKOMPLEXE II

FRANTIŠEK BŘEZINA

(Předloženo dne 15. června 1968)

Im Rahmen eines systematischen Studiums von Seltenerdmetalle-Elementen mit den Hydroxydikarbonsäuren wurde die Aufmerksamkeit an die Yttriummalatokomplexen gezielt. In der Literatur haben wir bis jetzt keine Auskunft über die Zubereitung von geforschten Substanzen gefunden und es liegt klar auf der Hand, dass auch jedwedes Studium einer festen Phase des angeführten Systems ausbleibt. In der Lösung wurden zwar schon einige Partialfolgerungen durchgeführt, dieser Problematik wird jedoch erst unsere nächste Mitteilung gewidmet.

Experimenteller Teil

Die benutzten Chemikalien hatten folgende Reinheitsstufen: der Yttrium-sauerstoff 100% (Sojuzchimexport), d, l-Äpfelsäure (Lachema) wurde mit zweimaliger Umkristallisierung gereinigt, nach dieser Umkristallisierung wurde ihr Schpt. kontrolliert und die Abwesenheit von optisch aktiven Fremdstoffen polarimetrisch begläubigt.

Das Kaliumhydroxid war frei vom Kohlendioxid, sämtliche andere benutzte Chemikalien waren analysenrein.

Das Yttrium wurde gravimetrisch und chelatometrisch (1) bestimmt, die HM^{-2} Ionen nach (2), ($\text{H}_3\text{M} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$), die Cl^- -Ionen chelatometrisch nach (3), Kalium gravimetrisch mittels Tetraphenylbornatrium. Der Wassergehalt wurde bis zu 100% gerechnet und in denjenigen Fällen, in denen sich die Dehydratation mit einer Zersetzung der organischen Komponente nicht überdeckte, wurde dieser Gehalt durch Trocknung der Probe bei 100 °C zum konstanten Gewicht ermittelt und die Kontrollablesung von Gewichtswertverlust nach den Thermogrammen durchgeführt.

Die Thermogramme wurden auf Thermowaagen (4) mit automatischem Schreiber durchgeführt (Schnelligkeit des Temperaturanstieges 2,5 °C/min). Die Totaldifferenz ΔM wurde mittels analytischer Waage nach Beendigung des thermischen Zerfalles kontrolliert. Die Temperatur wurde mit einer Genauigkeit von ± 2 °C abgelesen. Die Debyeogramme wurden mit dem Apparat Mikrometa 2 (Chirana) durchgeführt, Exposition 1 Stde, Cu-Röhre, Ni-Filter, 23 mA, 30 kV. Die Auswertung wurde visuell durchgeführt, die Intensität subjektiv wie 1–4 bewertet. Die Infrarotspektren wurden mittels eines Zeiss-Zweistrahlenspektrometers UR — 10 mit Nujol-Technik durchgeführt. Der mittlere Fehler bei der Registrierung der Wellenzahl betrug $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Schwa-

che Intensität der Absorptionsbanden wurde subjektiv mit 1, mittlere mit 2, starke mit 3 bewertet. Die Zuordnung von Absorptionsmaximen wurde auf Grund der üblich benutzten Literaturquellen (5–7) vollgeführt.

Resultate und Diskussion

Die Präparationen wurden in gegebenem System solcherweise durchgeführt, dass die 0,5M-Ausgangslösungen vom Yttriumchlorid, Äpfelsäure und Kaliumhydroxid in einer gegebenen Reihenfolge vermischt wurden, wobei das gegenseitige Komponentenverhältnis systematisch so geändert wurde, dass sämtliche Verhältnisse, die eine reale Bedeutung haben, aufgefangen wurden. Falls sich sogar nach der Verdickung die feste Phase nicht auszuscheiden begann, wurden die Lösungen mit Methanol, bzw. Äthanol ausgeschlagen. Die ausgeschiedene feste Substanz wurde immer auf einer Fritte mit Wasser, Äthanol und zuletzt mit Äther durchgewaschen und nachher bei 40 °C ausgetrocknet.

Die Ergebnisse der Analyse zeigen, dass die einzigen chemischen Individuen in dem System sind:

$\text{YH}_3\text{M}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	% Y	Ber.	21,78	Gef.	21,72
	%HM ²⁻		64,73		64,40

Dieses Präparat wurde durch Auflösung vom Hydroxid bzw. Yttriumoxid in überschüssiger Äpfelsäuremenge gewonnen. Von der Lösung beginnt es sich nach mehrstündigem Sieden im Wasserbad in der Form einer weissen, kristallinen, im Wasser nur wenig löslichen Substanz auszuscheiden. Das Debyeogramm einer isolierten Verbindung wird in der Tab. 1 angeführt, das Thermogramm zeigt die Abb. 1. An einer GTA-Kurve kommt kein sichtbares Plateau zum Vorschein, Anfang von der Dehydratation deckt sich mit dem Beginn der Zersetzung einer organischen Komponente über.

$\text{YH}_3\text{M}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	% Y	Ber.	20,86	Gef.	21,11
	%HM ²⁻		61,98		62,03

Dieses Hydrat wurde beim geforschten System in nachstehenden Verhältnissen gefunden: $\text{YCl}_3 : \text{H}_3\text{M} : \text{KOH} = 1 : 1 : 1, 1 : 2 : 2, 1 : 3 : 3$.

Von den präparativen Lösungen kommt es nach mehrtägigem Stehen zum Ausscheiden dieses Hydrats in der Form von weissen Kriställchen. Es bildete sich auch bei der Reaktion eines normalen $\text{Y}_2(\text{HM})_3$ mit einer Äpfelsäure im Molverh. 1 : 3. Dieses Präparat bietet kein Debyeogramm und von dem an der Abb. 1 gezeigten Thermogramm geht hervor, dass die sämtliche Wassermenge in der gleichen Zeit abgespaltet wird.

Weil man erwarten konnte, dass die beiden Präparate einen sauren Charakter haben werden, wurde ihr Verhalten gegen die Laugen verfolgt. Die Reaktion wurde einerseits unter Zimmertemperatur, andererseits unter einer erhöhten Temperatur vollgeführt. Im ersten Fall wurde das Reaktionsgemisch von der Struktur $\text{YH}_3\text{M}_2 : \text{KOH} = 1 : 1$ über eine Woche im Stillstand belassen, dann wurde die feste Phase abgetrennt und im zweiten Fall wurde das Reaktionsgemisch von derselben Struktur über zwei Std im Wasserbad erwärmt und dann liess man dieses Gemisch über eine Woche stillstehen. Die Analyseergebnisse haben gezeigt, dass es unter einer normalen Temperatur fast zu keinem Reaktionsverlauf kam, bei einer erhöhten Temperatur ist es gelungen unter

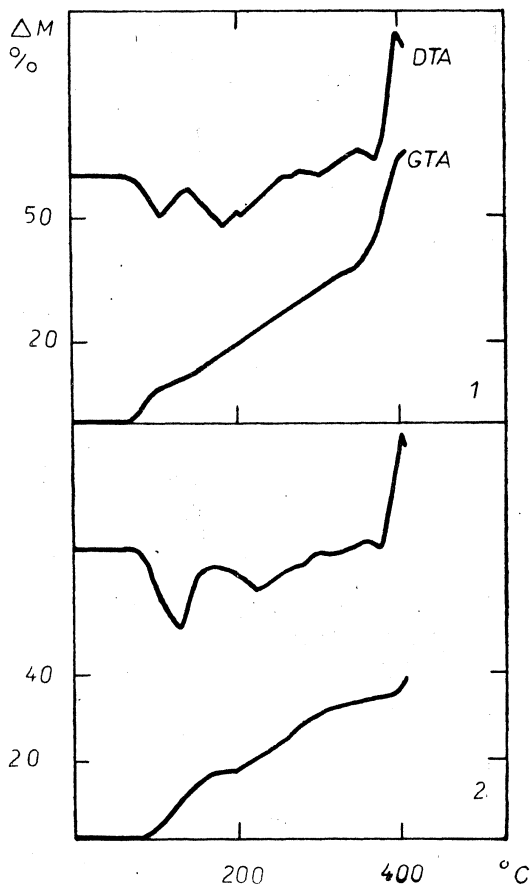


Abb. 1 Der thermische Zerfall des
 $\text{HY}(\text{HM})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1) und
 $\text{HY}(\text{HM})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2)

Laugeeinwirkung das Ausgangsprodukt zum Tetrahydrat vom $\text{Y}_2(\text{HM})_3$ zu überführen. Keinesfalls kam es aber zur Bildung eines erwarteten Kaliumsalz von einer Dimalatoyttriumsäure. Bei den systematischen Präparationen ist es aber gelungen eine Substanz von $\text{KY}(\text{HM})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Struktur in den Punkten von $\text{YCl}_3 : \text{H}_3\text{M} : \text{KOH} = 1 : 2 : 4$, sowie 1 : 2 : 6-Struktur in der Form von weissen wasserlöslichen Kriställchen zu isolieren.

$\text{KY}(\text{HM})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	% K	Ber.	8,76	Gef.	8,46
	% Y		19,92		20,12
	% HM^{2-}		59,20		59,47

Auf eine ähnliche Weise wurden auch Salze von übrigen alkalischen Metallen hergestellt. Von dem an der Abb. 2. angeführten Thermogramm kann man sehen, dass die Dehydratation kontinuierlich vor sich geht, und dass sie sich in ihrer Endphase mit dem Anfang der Zersetzung einer organischen Komponente überdeckt.

$\text{Y}_2(\text{HM})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	% Y	Ber.	27,52	Gef.	27,70
	% HM^{2-}		61,33		61,63

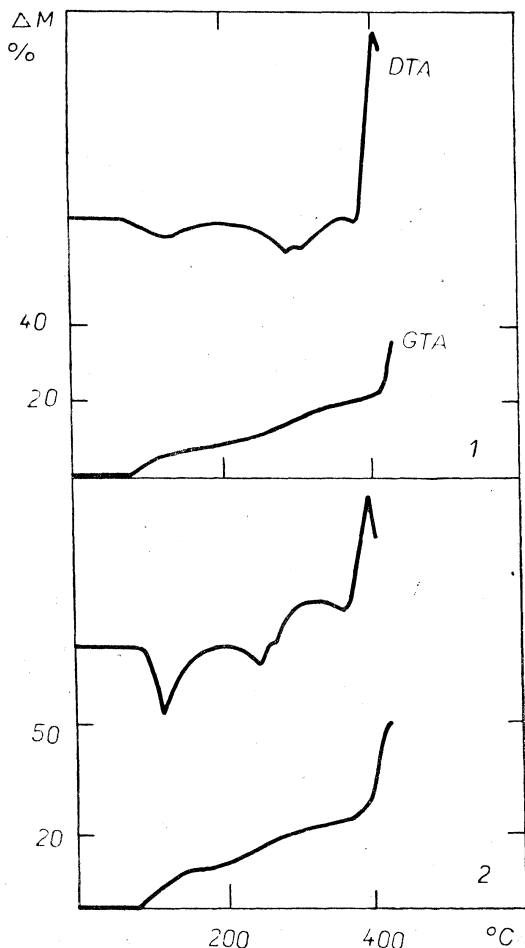


Abb. 2 Der thermische Zerfall des $Y_2(HM)_3 \cdot 4H_2O$ (1) und $KY(HM)_2 \cdot 3H_2O$ (2)

Diese Substanz wurde mit Hilfe einer obangeführten Reaktion von Dimalatoyttriumsäure mit Kaliumhydroxid in der Form von einer pulverigen Substanz erzielt. Sie scheidet sich auch als Niederschlag nach der Vermischung von 1 M-Yttriumchloridlösungen mit dem Kaliummalate im Molarverhältnis 1 : 1,5 aus. Das auf beide Arten gewonnene Präparat verhält sich als eine roentgenographisch amorphe Substanz. Das Thermogramm wird an der Abb. 2. angeführt.

Von den chemischen Eigenschaften des $Y_2(HM)_3$ wurde sein Verhalten gegen die Äpfelsäure verfolgt. Die Reaktion wurde so vorgenommen, dass das feste Salz unter Zimmertemperatur mit einer konz. Säurelösung übergossen wurde. Es hat sich gezeigt, dass auch der grosse Äpfelsäureüberschuss das Verschwinden einer festen Phase nicht herbeiführt. Darum wurde das Reaktionsgemisch wochenlang bei Zimmertemperatur belassen, und dann wurde

die feste Phase abgetrennt und nach der Austrocknung analysiert. Die Analyse hat gezeigt, dass unter Einwirkung von Äpfelsäure das normale Salz zu Dimalatoyttriumsäuretetrahydrat übergeht. Zugleich wurde auch die Reaktion vom $Y_2(HM)_3$ mit dem Kaliummalate verfolgt, auf diese Weise wurden aber keine neuen chemischen Individuen dargestellt.

YM . H ₂ O	% Y %M ³⁻	Ber.	Gef.
		37,35	37,12
		55,07	54,83

Diese Substanz wurde bei den systematischen Präparationen in den Lösungen mit Komponentenverhältnis $YCl_3 : H_3M : KOH = 1 : 1 : 3$ und $2 : 1 : 3$ gefunden. Ihre Zubereitung erfolgte in der Regel durch Vermischung von 1 M-Yttriumazetatlösungen mit Äpfelsäure und Kaliumhydroxid im Molarverhältnis 1 : 1 : 3. Die Lösungen von Ausgangsprodukten wurden in einer obangeführten

Reihenfolge vermischt und der ausgeschiedene Niederschlag den nächsten Tag abgesaugt.

Das Debyeogramm eines isolierten Präparats wird in der Tab. 1 angeführt, das Thermogramm wird der Abb. 3. Von diesem Thermogramm ist es ersichtlich, dass Wasser in der Probe sehr fest gebunden ist, da der Endpunkt der Dehydratation im Temperaturbereich von 250 °C liegt.

KYMOH . 2 H ₂ O	% K	Ber.	12,53	Gef.	12,65
	% Y		28,48		28,65
	% M ³⁻		42,00		41,63

Diese Substanz wurde bei den systematischen Präparationen in der Lösung von der Struktur YCl₃ : H₃M : KOH = 1 : 1 : 4 gefunden und durch Vermischung von YM . H₂O mit KOH im Verhältnis 1 : 1 zubereitet. Schon unter Zimmertemperatur kam es zum Verschwinden einer festen Phase und es wurde durch Äthanol von der Lösung eine weisse, pulverförmige, im Wasser sehr gut lösliche Substanz mit der obangeführten Struktur ausgefällt. Das isolierte Präparat verhielt sich als eine roentgenographisch amorphe Substanz. Vom

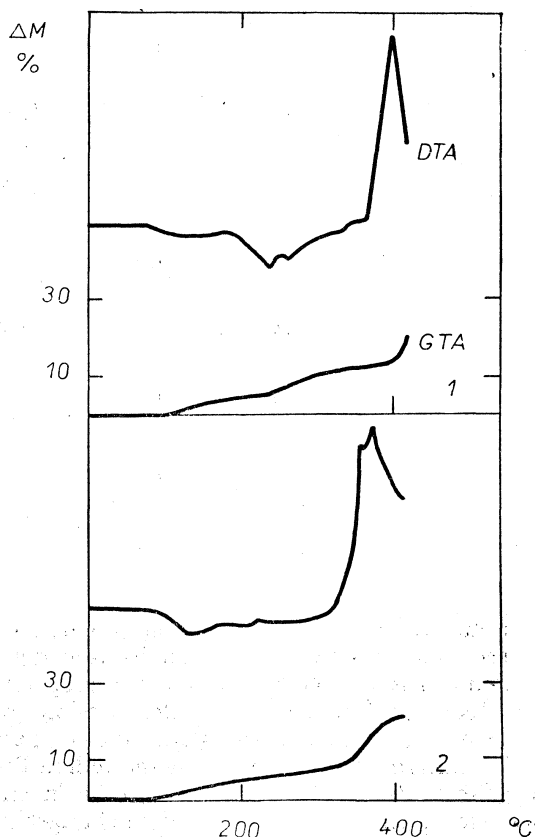


Abb. 3 Der thermische Zerfall des
YM . H₂O (1)
und KYMOH . 2H₂O (2)

Tabelle 1 Debyeogramme des $YH_3M_2 \cdot 3 H_2O$ und $YM \cdot H_2O$

$YH_3M_2 \cdot 3 H_2O$		$YM \cdot H_2O$	
d	I	d	I
5,81	4	6,19	4
5,14	2	4,95	3
4,50	3	4,09	4
4,04	4	3,68	2
2,88	3	3,19	4
2,76	1	2,74	1
2,64	2	2,46	3
2,34	1	2,06	1
2,25	1	1,89	2
2,06	1	1,82	1
1,99	1		
1,89	1		

Thermogramm (Abb. 3) geht es klar hervor, dass die in der Probe sich befindliche Wassermenge sehr fest gebunden ist und dass sie kontinuierlich in einem bedeutend weiten Temperaturintervall abgespaltet wird, wobei sich der Endpunkt der Dehydratation, der sich mit dem Anfangspunkt der Zersetzung einer organischen Komponente überdeckt, erst im Temperaturbereich von $345^\circ C$ befindet.

Die infraroten Spektren der hergestellten Präparaten werden in der Tab. 2. angeführt. Es ist selbverständlich, dass in einem Spektrum von sekundären sowie tertiären Äpfelsäureestern das bei ungefähr 1700 cm^{-1} liegende und einer

Tabelle 2 Wellenzahlen und Intensitäten der Absorptionsmaxima der untersuchten Substanzen

Verbindung	ν C-O Alkohol	ν C-O, δ O-H Alkohol und Carboxyl	ν COO-	ν_{as} COO - ν COOH	ν OHO, ν OH
$YH_3M_2 \cdot 3 H_2O$	1038;1055;1100 (1) (1) (2)	1193; 1260;1290; (2) (2)		1610 1725 (3) (2)	3225 (2)
$YH_3M_2 \cdot 4 H_2O$	1035;1098 (1) (1)	1202; 1253;1285;1317 (1) (2) (2) (1)	1410 (2)	1608 1715 (3) (1)	3240 (3)
$Y_2H_3M_3 \cdot 4 H_2O$	1044;1087 (1) (1)	1215;1260 (1) (1) (1)	1435 (2)	1595 (3)	3380;3420 (2) (2)
$YM \cdot H_2O$	1068; 1135 (1) (2)	1190;1220;1267; 1340 (1) (1) (1) (2)	1438 (3)	1610 (3)	3325;3350 (3) (3)
$KYMOH \cdot 2 H_2O$	1057;1098;1135 (1) (1) (2)	1208; 1268 (1) (1) (1)	1455 (3)	1580-90 (3)	3370-90 (3)
$KYH_2M_2 \cdot 3 H_2O$	1038;1088 (2) (3)	1210 1260;1293 1328 (1) (2) (3) (3)	1420-30 (3)	1590-1610 (3)	3220-30 (3)

Absorption vom nichtdissoziierten Carboxyl entsprechende Absorptionsmaximum nicht zum Vorschein kommt, es ist aber auffallend, dass auch in einem Spektrum vom $\text{YH}_3\text{M}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{YH}_3\text{M}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Präparat dieses Maximum nur sehr wenig aufgeprägt ist. Dadurch ändern sich die beiden angeführten Yttriumverbindungen von den analogen Lanthanverbindungen (8) ab, in deren Absorptionsspektren ein ganz deutliches Maximum bei der Wellenzahl von 1725 cm^{-1} erscheint. Der ähnliche Effekt wurde auch von Kolat und Powell (9) beim Studium von Chelaten des LnHEDTA-Typus ($\text{H}_4\text{EDTA} = \text{Ethyldiamintetraazetatsäure}$) registriert, und die Autoren haben diesen Effekt durch Koordinationszahlabänderung beim Koordinationspartner aufgeklärt. Einen deutlichen Unterschied kann man auch in der Wellenzahl eines je nach der Valenz der asymmetrischen Vibrationen vom dissoziierten Carboxyl entsprechenden Absorptionsmaximums finden. Indem sich z. B. im Falle eines LaH_3M_2 bzw. $\text{LaH}_3\text{M}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — Präparats das Absorptionsmaximum bei der Wellenzahl von 1595 bzw. 1585 cm^{-1} befindet, kann man im Falle von analogen Yttriumverbindungen dieses Maximum erst bei der Wellenzahl von 1610 bzw. 1608 cm^{-1} finden.

Im Falle von MeEDTA — Chelaten sind Sawyer und Mitarb. (10) der Ansicht, dass es mit der herabsinkenden Wellenzahl eines erwähnten Absorptionsmaximums zum Heranwachsen des Ionencharakters einer Bindung kommt und man kann auch ähnliche Resultate in der Mitteilung von Busche und Bailar (11) finden. Wenn wir auch diese Schlussfolgerungen auf die von uns geforschten Verbindungen nicht eindeutig applizierten wollen, haben wir dafür, dass die gefundene Verschiebung eines den valenzasymmetrischen Vibrationen von dissoziierten Carboxylen entsprechenden Absorptionsmaximums für bestimmte Differenzen in der Metall-Ligand-Verbindung unter den Lanthan- und Yttriumpräparaten spricht.

Im Falle von $\text{KY}(\text{HM})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{KYM}(\text{H}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ — Präparaten kann man sehen, dass es im Bereich um 1600 cm^{-1} zur Bildung bloss von einem einzigen scharfen Maximum kommt, was auch vermuten lässt, dass die Carboxyle in den angeführten Verbindungen nicht gleichwertig koordiniert werden.

Vergleichen wir jetzt die Präparationsresultate von Yttriummalatokomplexen mit einem analogischen im $\text{LaCl}_3 - \text{H}_3\text{M} - \text{KOH}$ — System (8) durchgeführten Studium, so finden wir, dass das letztgenannte System sich der präparativen Seite nach als ärmer zeigt. Es ist nämlich bis jetzt weder die Substanz vom $\text{KLa}(\text{HM})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ noch diejenige vom $\text{KLa}(\text{HM})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ — Typus zu isolieren gelungen. Hier macht sich offensichtlich der Unterschied in komplexbildenden Eigenschaften von Lanthan und Yttrium geltend und nicht geringe Rolle spielt hier auch der Löslichkeitsunterschied von Lanthan- und Yttriummalatokomplexen. Indem sich der sekundäre Yttriumäpfelsäureester in der Form eines Niederschlags nach dem Vermischen von Ausgangslösungen erst dann ausschied, nachdem die Konzentration von diesen Lösungen mehr als 1 M betrug, schied sich der Niederschlag vom $\text{La}_2(\text{HM})_3$ aus den mehr verdünnten Lösungen spontan aus. Darum fällt sich unter den der $\text{KLa}(\text{HM})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ — Bildung entsprechenden Bedingungen der Niederschlag vom $\text{La}_2(\text{HM})_2$ momentan aus. Man kann zwar diesen Niederschlag durch Einwirkung vom überschüssigen Kaliummalate zu einer Lösung überführen, von der man aber eine feste Phase bloss durch Dehydratation mit Methanol isolieren kann. Die gewonnene feste Substanz stellt — wie wir gefunden haben — ein Gemenge vor, dessen Komponente höchstwahrscheinlich das $\text{KLa}(\text{HM})_2$.

. mH₂O-Präparat bildet, die Versuche um Verteilung dieses Gemenges waren aber erfolglos. Ebenfalls die Bildung von KYMOH . 2 H₂O ist ganz offensichtlich dadurch erleichtert, dass sich das Yttriumion zu Hydroxokomplexbildung als mehr bereitwillig erweist.

LITERATUR

- [1] *Körbl J., Přibil R., Emr A.*: Chem. listy 50, 1440 (1956).
- [2] *Frei V.*: Českoslov. farm. 11, 397 (1962).
- [3] *Přibil R.*: Komplexony v chemické analýze, S. 300, NČSAV, Praha 1957.
- [4] *Blažek A.*: Hutnické listy 12, 1096 (1957).
- [5] *Bellamy L. J.*: Infrared Spectra of Complex Molecules. Methuen, London 1954; russische Übersetzung, Izd. Inostr. Lit., Moskau 1957.
- [6] *Ševčenko L. L.*: Uspechi chimii 32, 457 (1963).
- [7] *Ťuchněvič G. V.*: Uspechi chimii 32, 1397 (1963).
- [8] *Březina F.*: Monatsh. Chem. 97, 281 (1966).
- [9] *Kolat R. S., Powell J. E.*: Inorg. Chem. 1, 485 (1962).
- [10] *Sawyer D. T., Mc Kinie J. M.*: J. Am. Chem. Soc. 82, 4191 (1960).
- [11] *Busch D. H., Bailar J. C. Jr.*: J. Am. Chem. Soc. 78, 716 (1956).

SHRUTÍ

JABLEČNANY YTRIA II.

FRANTIŠEK BŘEZINA

Při systematickém studiu jablečnanů ytria byla připravena následující chemická individua: $\text{YH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{YH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{YC}_4\text{H}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KYOH}\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KY}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Izolované preparáty byly studovány rentgenograficky, byla sejmuta jejich infračervená absorpční spektra a pomocí GTA a DTA byla sledována jejich tepelná stálost. Závěrem bylo provedeno srovnání jablečnanů ytria s jablečnany lanthanu.

РЕЗЮМЕ

МАЛАТЫ ИТРИЯ

ФРАНТИШЕК БРЖЕЗИНА

При систематическом изучении малатов итрия были получены следующие соединения:

$\text{YH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{YH}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{YC}_4\text{H}_3\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KYOH}\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KY}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Снимались ИК-спектры поглощения, рентгенограммы порошкообразных веществ и изучена термическая устойчивость выделенных препаратов.