

Koordinationsverbindungen von Yttrium(III)-Salzen mit 2,2'-Bipyridyl-*N,N'*-dioxid

R. PASTOREK

Lehrstuhl für Anorganische und Physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Palacký-Universität, 771 47 Olomouc

Eingegangen am 21. März 1977

Zur Publikation angenommen am 15. September 1977

Es wurden Komplexe der Zusammensetzung $YL_4Cl_3 \cdot 3H_2O$, $YL_2Cl_3 \cdot 3H_2O$, $YLCl_3 \cdot 4H_2O$, $YL_4Br_3 \cdot 2H_2O$, $YL_3Br_3 \cdot 2H_2O$, $YL_2Br_3 \cdot 6H_2O$, $YLBr_3 \cdot 8H_2O$, $YL_4I_3 \cdot 3H_2O$, $YL_4(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $YL_3(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $YL_2(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $YL(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $YL_4(SCN)_3 \cdot 2H_2O$, $YL_3(SCN)_3 \cdot 4H_2O$ isoliert. Diese wurden mittels thermischer Analyse, mit Hilfe von Infrarotabsorptionsspektren, der molaren Leitfähigkeit und von Pulver-Debyeogrammen näher studiert.

A new series of yttrium complexes of the composition $YL_4Cl_3 \cdot 3H_2O$, $YL_2Cl_3 \cdot 3H_2O$, $YLCl_3 \cdot 4H_2O$, $YL_4Br_3 \cdot 2H_2O$, $YL_3Br_3 \cdot 2H_2O$, $YL_2Br_3 \cdot 6H_2O$, $YLBr_3 \cdot 8H_2O$, $YL_4I_3 \cdot 3H_2O$, $YL_4(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $YL_3(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $YL_2(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $YL(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $YL_4(SCN)_3 \cdot 2H_2O$, $YL_3(SCN)_3 \cdot 4H_2O$ ($L = 2,2'$ -bipyridyl-*N,N'*-dioxide) have been prepared. New complexes have been identified and characterized by means of thermal analysis, infrared absorption spectroscopy, electrolytic conductivity, and X-ray powder diffraction method.

Были изолированы комплексы состава: $YL_4Cl_3 \cdot 3H_2O$, $YL_2Cl_3 \cdot 3H_2O$, $YLCl_3 \cdot 4H_2O$, $YL_4Br_3 \cdot 2H_2O$, $YL_3Br_3 \cdot 2H_2O$, $YL_2Br_3 \cdot 6H_2O$, $YLBr_3 \cdot 8H_2O$, $YL_4I_3 \cdot 3H_2O$, $YL_4(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $YL_3(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $YL_2(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $YL(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, $YL_4(SCN)_3 \cdot 2H_2O$, $YL_3(SCN)_3 \cdot 4H_2O$. Они были более подробно изучены при помощи термического анализа, ИК абсорбционных спектров, молярной проводимости и порошковых штрих-рентгенограмм.

Das Studium der Komplexe des Yttriums mit dem zweizähligen *O,O*-Liganden 2,2'-Bipyridyl-*N,N'*-dioxid (L , $bpyO_2$) wurde im Rahmen eines systematischen Studiums der Komplexe der übrigen Seltenerdelemente mit diesem Liganden aufgenommen. Vor Beginn der experimentellen Arbeit wurde in der Literatur nur eine Publikation von *Mehs* und *Madan* [1] aufgefunden, die die Isolierung des Perchloratkomplexes der Zusammensetzung $YL_4(ClO_4)_3$ anführt. Ziel der vorlie-

genden Arbeit ist der Versuch, Komplexe anderer Yttriumsalze mit dem angeführten Liganden herzustellen, und diese mit zugänglichen physikalisch-chemischen Methoden eingehender zu studieren.

Experimenteller Teil

Die als Ausgangssubstanz dienenden Yttrium(III)-Salze wurden durch Reaktion des 99,5%igen Y_2O_3 (Sojuzchimexport) mit den entsprechenden verdünnten Säuren hergestellt. Jodwasserstoff- und Thiozyansäure wurden aus wäßrigen Lösungen des Kaliumjodids bzw. Ammoniumthiozyanats unter Verwendung eines Kationenaustauschers (Dowex 50, Fluka), der vorher mittels 20%iger HCl in den H-Zyklus überführt worden war, hergestellt. 2,2'-Bipyridyl-*N,N'*-dioxid wurde nach *Haginiwa* [2] bereitet. Das Trocknen der benutzten Lösungsmittel wurde nach [3] vorgenommen.

Die thermische Zersetzung wurde am ungarischen Gerät Derivatograph (Typ OD 102, der Fa. MOM, Budapest) durchgeführt. Der Temperaturzuwachs betrug $2,4 \pm 0,1^\circ C/min$, Einwaagen waren 115 ± 3 mg. Die Zusammensetzung der thermisch stabilen Zwischenprodukte und der Endprodukte der Zersetzung wurde einerseits anhand des Massenverlustes aus den GTA-Kurven, andererseits analytisch ermittelt. Die Endprodukte (Y_2O_3) wurden meist röntgenographisch durch Vergleich ihrer Debyeogramme mit denen des Handelsproduktes (99,5% Y_2O_3) nachgewiesen. Die IR-Spektren wurden am Spektrometer UR-20 (Zeiss, Jena) mittels Nujol- bzw. KBr-Technik in einem Wellenzahlenintervall von $400-4000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die molare Leitfähigkeit wurde an einem Konduktoskop des Typs Kondu 4 bei einer Temperatur von $25 \pm 0,2^\circ C$ gemessen. Die Pulver-Debyeogramme wurden am Gerät Mikrometa 2 (Chirana) unter Verwendung einer Cu-Anode mit Ni-Filter angefertigt. Der Kammerquerschnitt betrug 57,4 mm, der benutzte Strom 24 mA und die Spannung 30 kV. Die Auswertung der Linien erfolgte mit Hilfe eines Negatoskops (Chirana) mit einer Ablesgenauigkeit von $\pm 0,1$ mm.

Der Yttriumgehalt wurde komplexometrisch bestimmt [4], die Chloride ebenfalls [5]. Die Bromide wurden gravimetrisch als AgBr bestimmt. Jodide als AgI, Thiozyanate als AgSCN, Nitrate mit Nitron [6], Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mit Methoden der organischen Analyse am Gerät Perkin—Elmer Elementar Analyser 240 bestimmt.

Die Komplexe (Tabelle 1) wurden durch Auflösen des festen 2,2'-Bipyridyl-*N,N'*-dioxids unter gleichzeitigem Mischen in warmer methanolischer Lösung der Yttriumsalze in den entsprechenden molaren Verhältnissen $Y^{3+} : bpyO_2$ bereitet. Die Komplexe *I, IV, VIII, IX, XIII* (1 : 4); *V, X, XIV* (1 : 3); *II, VI, XI* (1 : 2); *III, VII, XII* (1 : 1). Die Verwendung anderer molarer Verhältnisse führte zum Entstehen von Gemischen. Die gewonnenen Reaktionslösungen wurden filtriert. Die Präparate *IX—XIV* fielen von allein aus den Lösungen aus, für die Ausscheidung der übrigen Komplexe war die Verwendung von Azeton notwendig (nach vorangegangener Einengung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens). Am nächsten Tag wurden die ausgefallenen Substanzen abgesaugt, mit Azeton (die allein aus Methanol ausgefallenen Substanzen) und Äther gewaschen und bei $40^\circ C$ unter der Infralampe getrocknet. Die Bereitung des Komplexes $YL_4(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ wurde zwecks höherer Ausbeute ebenfalls in Äthanol durchgeführt.

Tabelle 1

Analyseergebnisse der studierten Substanzen

Komplex	Berechnet/gefunden				
	% Y	% X	% N	% C	% H
I $YL_4Cl_3 \cdot 3H_2O$	8,87	10,61	11,18	47,94	3,82
	9,23	10,93	10,97	47,53	3,63
II $YL_2Cl_3 \cdot 3H_2O$	14,22	16,50	8,96	38,40	3,87
	14,14	16,88	9,47	37,82	3,65
III $YLCl_3 \cdot 4H_2O$	19,52	23,35	6,15	26,37	3,54
	19,42	23,05	6,22	26,65	3,40
IV $YL_4Br_3 \cdot 2H_2O$	7,97	21,49	10,04	43,07	3,25
	8,24	21,63	9,92	42,45	3,01
V $YL_3Br_3 \cdot 2H_2O$	9,59	25,82	9,06	38,86	3,04
	9,76	26,06	8,67	38,25	2,73
VI $YL_2Br_3 \cdot 6H_2O$	10,95	29,53	6,90	29,59	2,73
	10,76	28,93	6,84	29,11	2,42
VII $YLBr_3 \cdot 8H_2O$	13,50	36,38	4,25	18,23	3,67
	13,40	36,86	3,78	18,80	3,40
VIII $YL_4I_3 \cdot 3H_2O$	6,91	29,59	8,71	37,35	2,98
	6,92	30,13	8,90	36,73	2,65
IX $YL_4(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	8,22	17,19	14,24	44,41	3,54
	8,23	17,85	14,62	44,15	3,18
X $YL_3(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	9,95	20,81	14,11	40,34	3,38
	10,36	20,54	13,84	39,73	3,04
XI $YL_2(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	12,59	26,34	13,89	34,02	3,14
	12,15	25,74	13,74	34,70	2,65
XII $YL(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	17,19	35,14	13,54	23,23	2,71
	16,94	35,73	13,47	23,83	2,44
XIII $YL_4(SCN)_3 \cdot 2H_2O$	8,45	16,56	14,65	49,10	3,45
	8,49	17,02	14,13	48,58	3,12
XIV $YL_3(SCN)_3 \cdot 4H_2O$	9,88	19,36	14,01	44,05	3,58
	9,73	19,66	14,29	43,85	3,28

X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, SCN⁻; L = 2,2'-Bipyridyl-*N,N'*-dioxid = C₁₀H₈N₂O₂.

Ergebnisse und Diskussion

Die Dehydratation der Komplexe (Tabelle 2) beginnt bei Temperaturen um 60°C und wird auf den DTA-Kurven (mit Ausnahme des Präparates III) von einem (aus der GTA-Kurve ist ersichtlich, daß das Wasser kontinuierlich abgespalten wird) oder zwei Endoeffekten (Wasser wird in zwei Stufen abgespalten) mit Gipfeln im Bereich von 80—180°C begleitet. Bei den Präparaten III, VII und XIV

Tabelle 2

Ergebnisse des Studiums mittels thermischer Analyse und der molaren Leitfähigkeit

Komplex	E (°C)	P (°C)	K (°C)	$\lambda_m, \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$		Elektrolyt des Typs
				CH ₃ NO ₂	CH ₃ CN	
YL ₄ Cl ₃ ·3H ₂ O	100 (-H ₂ O), 180 (-2H ₂ O)	180—220	740	220	351	1:3
YL ₂ Cl ₃ ·3H ₂ O	120	220—280	770		unlös.	
YLCl ₃ ·4H ₂ O	125, 165, 200	—	780	219	345	1:3
YL ₄ Br ₃ ·2H ₂ O	80 (-H ₂ O), 140 (-H ₂ O)	160—220	680		unlös.	
YL ₃ Br ₃ ·2H ₂ O	80 (-H ₂ O), 155 (-H ₂ O)	180—250	685		unlös.	
YL ₂ Br ₃ ·6H ₂ O	100 (-4H ₂ O), 160 (-2H ₂ O)	180—260	685		unlös.	
YLBBr ₃ ·8H ₂ O	120	—	695		unlös.	
YL ₄ I ₃ ·3H ₂ O	80	145—250	640	248	396	1:3
YL ₄ (NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	100	125—220	540	236	372	1:3
YL ₃ (NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	115	140—225	560	150	229	1:2
YL ₂ (NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	110	120—230	640	102	170	1:1
YL(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	140	180—260	650		unlös.	
YL ₄ (SCN) ₃ ·2H ₂ O	90	130—205	N	257	413	1:3
YL ₃ (SCN) ₃ ·4H ₂ O	95	—	N	218	347	1:3

E — Gipfel des Endoeffekts; P — Plateau (wasserfreie Substanz); K — Ende der Zersetzung (Entstehen von Y₂O₃); N — Zersetzung nicht abgeschlossen.

wird das Dehydratationsende durch die Zersetzung des organischen Bestandteiles des Komplexes verdeckt. Bei den übrigen Komplexen befanden sich auf den GTA-Kurven ausdrucksvolle Plateaus, die der Existenz wasserfreier Substanzen entsprechen. Die bei Temperaturen von höher als 200°C beginnende Zersetzung des organischen Bestandteiles wird auf den GTA-Kurven von großen Massenverlusten und auf den DTA-Kurven von einem oder mehreren Exoeffekten begleitet. Als Endprodukt der Zersetzung wurde bei den meisten Präparaten Yttriumoxid nachgewiesen. Bei den Komplexen des Thiozyanats war die Zersetzung wahrscheinlich infolge des Entstehens des thermisch sehr stabilen Sulfids auch bei Temperaturen von 900°C nicht ganz abgeschlossen (bei höherer Temperatur konnte das Studium nicht durchgeführt werden). Aus einem Vergleich des Zersetzungsbeginns des organischen Bestandteiles der Komplexe (Ende des Plateaus) ist ersichtlich, daß die thermische Stabilität der dehydratisierten Komplexe ein und desselben anorganischen Anions mit sinkender Zahl der 2,2'-Bipyridyl-*N,N'*-dioxid-Moleküle im Komplexmolekül wächst. Vergleichen wir die Temperaturen, bei welchen es zum Entstehen von Y_2O_3 kommt, können wir die Schlußfolgerung ziehen, daß die Zersetzung der organischen Komponente des Komplexes durch die anwesenden Anionen anorganischer Säuren in der Reihenfolge $NO_3^- > I^- > Br^- > Cl^- > SCN^-$ beschleunigt wird.

Tabelle 3a

Charakteristische IR-Daten der Komplexe I—VIII (in KBr)

bpyO ₂	I	II	III	IV	Zuordnung
842 st	840 st	840 st	840 st	840 st	δ(N—O)
853 st	855 st	856 st	856 st	856 st	
1253 sst	1216 sst	1218 sst	1218 sst	1216 sst	ν(N—O)
1253 sst	1243 sst	1241 sst	1242 sst	1233 sst	
	1262 st	1264 st	1265 st	1240 sst	
				1260 st	
	3400 sst	3300 sst	3340 sst	3400 sst	ν(O—H) [9]
	V	VI	VII	VIII	
	841 st	841 st	842 st	841 st	δ(N—O)
	855 st	852 st	857 st	855 st	
	1216 sst	1220 sst	1222 sst	1216 sst	ν(N—O)
	1238 sst	1246 sst	1248 sst	1243 sst	
	1260 st	1260 st	1265 st	1261 st	
	3200 sst	3220 sst	3400 sst	3430 sst	ν(O—H)

sst — sehr stark; st — stark; m — mittel; s — schwach; ss — sehr schwach.

Die in 10^{-3} M Lösungen von Nitromethan bzw. Methylcyanid (Tabelle 2) durchgeführte Messung der molaren Leitfähigkeit zeigte, daß sich Komplexe mit vier Molekülen bpyO_2 wie Elektrolyte des Typs 1:3 verhalten [7]. Ebenso verhalten sich auch beide Komplexe des Thiozyanats. Bei den Nitratkomplexen mit drei bzw. zwei Molekülen bpyO_2 kann aufgrund der λ_M -Werte vorausgesetzt werden, daß ein Teil der NO_3^- -Gruppen in der inneren Komplexsphäre gebunden ist. Diese Vermutung wurde auch durch Ergebnisse des Studiums mit Hilfe von IR-Spektren (Tabelle 3a und 3b) bestätigt. Im Spektrum des Komplexes $\text{YL}_4(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Elektrolyt des Typs 1:3) wurden nur sehr starke Absorptionsmaxima der NO_3^- -Ionen gefunden, während in den Spektren der Komplexe $\text{YL}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Elektrolyt des Typs 1:2) und $\text{YL}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Elektrolyt des Typs 1:1) daneben noch Absorptionsmaxima einer koordinativ gebundenen NO_3^- -Gruppe beobachtet werden konnten. Beim Komplex $\text{YL}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden dagegen nur Absorptionsmaxima koordinierter NO_3^- -Gruppen gefunden,

Tabelle 3b

Charakteristische IR-Daten der Komplexe IX—XIV (in Nujol)

bpyO_2	IX	X	XI	XII	Zuordnung
			817 ss	820 ss	$\nu_6(\text{NO}_3^-)$ koordin.
840 st	838 m	842 st	839 m	840 st	} $\delta(\text{N—O})$
853 st	853 st	857 st	852 st	850 st	
1256 sst	1217 sst	1218 sst	1220 sst	1222 sst	} $\nu(\text{N—O})$
1264 sst	1239 sst	1235 sst	1243 sst	1245 sst	
	1258 st	1260 st	1261 st	1263 st	
		1316 m	1320 st	1310 sst	$\nu_1(\text{NO}_3^-)$ koordin.
	1374 sst	1360 sst	} 1375 sst		$\nu_3(\text{NO}_3^-)$ Nitration
	1386 sst	1375 sst			
	3440 st	3430 st	3400 st	3350 st	$\nu(\text{O—H})$
			XIII	XIV	
			837 st	837 st	} $\delta(\text{N—O})$
			853 sst	857 st	
			1216 sst	1219 sst	} $\nu(\text{N—O})$
			1242 sst	1243 sst	
			1250 st	1262 st	
			2060 sst	2055 sst	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ [9]
			3340 st	3400 st	$\nu(\text{O—H})$

Die Zuordnung der Absorptionsmaxima der ionischen und koordinierten NO_3^- -Gruppen erfolgt nach Arbeit [9—11].

während Maxima der NO_3^- -Ionen im IR-Spektrum dieser Substanz vollständig fehlen. Die Leitfähigkeit, die endgültig beweisen könnte, daß es sich um einen komplexen Nichtelektrolyten handelt, konnte leider wegen der geringen Löslichkeit nicht gemessen werden. Die Tatsache, daß gleichzeitig mit steigender Zahl der bpyO_2 -Moleküle im Molekül des Nitratkomplexes die Werte der molaren Leitfähigkeit anwachsen, findet ihre Erklärung in einer zunehmenden räumlichen Bedrängung der Liganden in der Nähe des Yttriumatoms, die zu einer Verschiebung der NO_3^- -Gruppen aus der inneren in die äußere Sphäre des Komplexes führt. Bei allen studierten Komplexen wurde in den IR-Spektren mit Hinblick auf das freie 2,2'-Bipyridyl- N,N' -dioxid eine Verschiebung des Absorptionsmaximums der Valenzschwingung $\nu(\text{N—O})$ zu niedrigen Wellenzahlen hin beobachtet, die von einer Aufspaltung in drei bis vier Komponenten begleitet wurde. Nach Literaturangaben [8] bestätigt dies die Koordination des bpyO_2 an das Zentralatom Yttrium über die Sauerstoffatome infolge einer Abschwächung des Charakters der π -Bindung in der Bindung N—O . Als Beweis für die Koordination kann auch die Deformation der Schwingung $\delta(\text{N—O})$ angeführt werden, allerdings sind die durch uns beobachteten Verschiebungen wesentlich niedriger als im Falle $\nu(\text{N—O})$.

Das Studium mit Hilfe der Pulver-Debyeogramme zeigte, daß die Präparate *III*, *VII*, *IX*, *XIII*, *XIV* röntgenographisch amorph sind. Die übrigen sind kristallin, eine gegenseitige Isomorphie wurde aber nicht beobachtet.

Literatur

1. Mehs, D. M. und Madan, S. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 3017 (1968).
2. Haginiwa, J., *J. Pharm. Soc. Jap.* **75**, 731 (1955); *Chem. Abstr.* **50**, 3435 (1956).
3. Pitra, J., Veselý, Z. und Kavka, F., *Laboratorní úprava chemikálií a pomocných látek*. (Laboraufbereitung von Chemikalien und Hilfsstoffen.) S. 54, 75. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1969.
4. Přibil, R., *Chem. Listy* **50**, 1440 (1956).
5. Přibil, R., *Komplexony v chemické analýze*. (Komplexe in der chemischen Analyse.) S. 301. Nakladatelství Československé akademie věd. (Verlag der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften.) Prag 1957.
6. Tomiček, O., *Kvantitativní analýza*. (Quantitative Analyse.) Státní zdravotnické nakladatelství. (Staatlicher Verlag für Gesundheitswesen.) Prag 1958.
7. Geary, W. J., *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81 (1971).
8. Vinciguerra, A., Simpson, P. G., Kagiuti, V. und Quagliano, J. V., *Inorg. Chem.* **2**, 286 (1963).
9. Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, S. 93. J. Wiley, New York 1964.
10. Bertan, P. B. und Madan, S. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 3081 (1972).
11. Kůtek, F. und Dušek, B., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **37**, 2569 (1972).