

CCA - 103

546.631.2-86

Über die Darstellung von Additionsverbindungen des wasserfreien Scandiumchlorids und Scandiumbromids mit Alkoholen*

F. Petru, B. Hájek und F. Jošt

Institut für anorganische Chemie, Chemisch-technologische Hochschule in Prag,
Technická 1905, Prag 6, Tschechoslowakei.

Eingegangen am 3. Juni 1957

Es wird gezeigt, dass das wasserfreie Scandiumchlorid bzw. Scandiumbromid mit verschiedenen Alkoholen ROH wohldefinierte Additionsverbindungen von der Zusammensetzung $ScX_3 \cdot n ROH$ bilden, wobei n bis auf Ausnahmen ganzzahlig und höchstens gleich 5 ist. Die Darstellung der höchsten Additionsverbindungen erfolgte durch die Einwirkung von Alkoholdämpfen auf das wasserfreie Scandiumhalogenid, während die niederen Additionsverbindungen durch den stufenweisen Abbau erhalten werden.

In der Literatur findet man einige Angaben über die Additionsverbindungen, welche verschiedene Metallhalogenide, besonders Magnesium — und Calciumhalogenide¹, mit Alkoholen bilden. Bei den Metallen der IIIa-Untergruppe wurde die Bildung derartiger Additionsverbindungen beim Yttrium und Lanthan festgestellt. Es wurden beispielsweise die Verbindungen $YCl_3 \cdot C_2H_5OH^2$ und $LaCl_3 \cdot 2 C_2H_5OH^3$ beschrieben.

Da das Verhalten des Scandiums in dieser Hinsicht bisher nicht untersucht wurde, versuchten wir die Darstellung von Additionsverbindungen des wasserfreien Scandiumchlorids bzw. des Scandiumbromids mit verschiedenen Alkoholen. Die Isolierung der Additionsverbindungen erfolgte jedoch nicht durch Kristallisation aus den entsprechenden alkoholischen Lösungen, wie es bei den oben angeführten Verbindungen der Fall war, sondern bedienten wir uns einer Methode, die in verschiedenen Abänderungen bei der Untersuchung von Kristallhydraten gute Dienste geleistet hatte⁴.

Das von uns verwendete Verfahren beruhte auf der Einwirkung des Alkohols im dampfförmigen Zustande auf das Scandiumhalogenid und darauffolgendem isothermischen Abbau der höchsten erhaltenen Additionsstufe. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen lässt sich die Zerfallsgeschwindigkeit v_n der Additionsverbindung A_n durch folgende Formel ausdrücken:

$$v_n = D \cdot S (p_n - p_0).$$

In dieser Formel bedeutet D die Diffusionskonstante, S die Grösse der Berührungsfläche A_n — Gasphase, p_n den Zersetzungsdruck von A_n und p_0 den dem verwendeten Trockenmittel entsprechenden Gleichgewichtsdruck. Vernachlässigt man die letztgenannte Grösse, so ergibt sich, dass bei konstan-

* Beiträge zur Chemie der seltenen Elemente IV. Mitteilung. III: *Chem. Listy* 51 (1957) 672.

ten äusseren Druck und konstanter Temperatur die Zerfallsgeschwindigkeit v_n dem Zersetzungsdrucke p_n proportional ist. Durch eine geeignete Einstellung der Diffusionskonstante D lässt sich erzielen, dass die Zerfallsgeschwindigkeit v_{n+1} der Additionsverbindung A_{n+1} merklich von Null verschieden ist, während die Zerfallsgeschwindigkeit v_n der nächsten niederen Additionsstufe A_n noch vernachlässigt werden kann. Die Grösse der Diffusionskonstante lässt sich bei unveränderter Temperatur am einfachsten durch eine passende Druckeinstellung in der Apparatur beeinflussen. Der zeitliche Verlauf des Abbaues wird durch Gewichtsbestimmungen der untersuchten Probe verfolgt. Die Beendigung des Vorganges $A_{n+1} \rightarrow A_n$ zeigt sich an der Gewichtskonstanz oder an einer Verlangsamung der Gewichtsabnahme.

Die Additionsverbindungen, die auf diese Weise dargestellt und identifiziert werden konnten, sind aus Tab. I zu ersehen.

TABELLE I.

a. Zusammensetzung der Additionsverbindungen $ScCl_3 \cdot n ROH$.

Alkohol:	n			Alkohol:	n		
Methanol	4	3	2	n-Hexanol	—	3	2
Aethanol	(3,5)	3	2	Benzylalkohol	—	3	2
n-Propanol	—	3	2	Allylalkohol	4	—	2
n-Butanol	—	3	2	Isopropylalkohol	—	—	1
n-Pentanol	—	3	2	Cyklohexanol	—	—	2

b. Zusammensetzung der Additionsverbindungen $ScBr_3 \cdot n ROH$.

Alkohol:	n		
Methanol	5	4	
Aethanol	—	4	3

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Präparate

Das wasserfreie Scandiumchlorid wurde durch die Chlorierung eines Gemisches von $Sc_2O_3 + C$ dargestellt und durch wiederholte Sublimation gereinigt⁵. Auf eine ähnliche Weise wurde auch das wasserfreie Scandiumbromid gewonnen⁶. Die verwendeten Alkohole, meistens Präparate p. a., wurden, bis auf das Methanol, durch die azeotropische Destillation über eine Kolonne entwässert.

Darstellung und Abbau der Additionsverbindungen

Etwa 0,2—0,3 g Scandiumhalogenid wurde in einem Wägegläschen mit Schliffstopfen genau abgewogen und nach Entfernen des Stopfens in einen Vakuumexsikkator gebracht. Im Exsikkator befand sich ein Schälchen mit einigen ml des untersuchten Alkohols und ein Schälchen mit etwa 0,5 g Phosphorperoxyd, zur Entfernung der Feuchtigkeit. Nach dem Evakuieren auf den gewünschten Druck wurde der Exsikkator in einen Kastenthermostaten gebracht, dessen Bau eine gleichzeitige Aufbewahrung von mehreren Exsikkatoren ermöglichte.

Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Alkohole mit den untersuchten Scandiumhalogeniden hing von der Flüchtigkeit der Alkohole ab. Die Reaktion äusserte sich durch die Gewichtszunahme der Probe, die durch Wägungen in regelmässigen, 24-stündigen Zeitabständen ermittelt wurde.

Das Überschreiten der höchsten, bei der gegebenen Temperatur noch festen Additionsstufe, machte sich durch allmähliches Aulfösen der Additionsverbindung im überschüssigen Alkohol bemerkbar. Nun wurde das Schälchen mit Alkohol aus dem Exsikkator entfernt und das Produkt bei passend gewählten Druck und in Anwesenheit des Trockemittels (P_2O_5) aufbewahrt. Nach dem Einstellen des konstanten Gewichtes wurde der Druck im Exsikkator erniedrigt, um den Abbau zu der niederen Additionsstufe zu bewirken. Dieser Vorgang wurde wiederholt bis zum Erreichen der niedrigsten Additionsstufe, deren Zersetzungsdruck gerade noch grösser als p_0 ist.

Die Gewichtsänderungen bei den Abbauversuchen wurden ebenfalls in regelmässigen, 24-stündigen Zeitabständen bestimmt, wobei gleichzeitig das Trockenmittel erneuert wurde. Die Temperatur im Kastenthermostaten wurde bei 20–25°C gehalten. Der Anfangsdruck in Exsikkatoren betrug 150 mm Hg. Für den Abbau zu niederen Additionsstufen genügte in den meisten Fällen eine Druckerniedrigung auf 80 mm Hg, selten auf 15 mm Hg.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Es wurde gefunden, dass das wasserfreie Scandiumchlorid bzw. Scandiumbromid mit verschiedenen Alkoholen feste, wohldefinierte Additionsverbindungen bilden, deren Zusammensetzung sich durch die allgemeine Formel $ScX_3 \cdot n ROH$ ausdrücken lässt, wo n bis auf Ausnahmen ganzzahlig und höchstens gleich 5 ist. Die Zusammensetzung der einzelnen identifizierten Additionsverbindungen ist aus der Tab. I ersichtlich.

Der zeitliche Verlauf der Anlagerung des Alkohols an das wasserfreie Scandiumhalogenid, bzw. der stufenweise Abbau der gebildeten Additionsverbindungen, lässt sich allgemein durch die Kurven I und II (Abb. 1) ver-

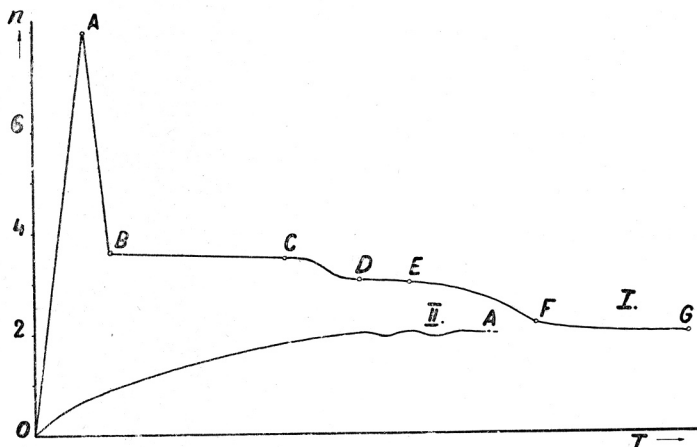


Abb. 1. Der zeitliche Verlauf der Bildung und des Abbaues der Additionsverbindungen $ScX_3 \cdot n ROH$.

Kurve I (Aethanol): O-A: Anlagerung von Alkohol; A-B: Absaugen des überschüssigen Alkohols; B-C: höchste Additionsstufe; C-D: Abbau; D-E: niedrigere Additionsstufe; E-F: Abbau; F-G: niedrigste Additionsstufe. Druck: O-C: 150 mm Hg; C-E: 80 mm Hg; E-G: 15 mm Hg.
Kurve II (Cyclohexanol): Die Addition geht nur langsam vor sich und die Kurve nähert sich asymptotisch einem Grenzwert.

anschaulichen. Die Kurve I gibt das Verhalten flüchtigeren Alkohole wieder, während die Kurve II sich auf weniger flüchtige Alkohole bezieht.

LITERATUR

1. Siehe z. B. P. Pascal (édit.), *Traité de Chimie Minérale*, VI, Paris 1931, S. 1001 u. f.
2. C. Matignon, *Ann. chim. et phys.* [8] 8 (1906) 437.
3. J. Meyer und M. Koss, *Ber.* 35 (1902) 2625; W. Biltz, *Ann.* 331 (1904), 348.
4. Siehe z. B. B. G. Tschermak, *Monatsh. Chem.* 33 (1912) 1087; A. Benrath, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 235 (1937) 42; K. H. Ide, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 235 (1937) 305.
5. F. Petrů, B. Hájek, V. Procházka und J. Vít, *Chem. Listy* 50 (1956) 1696.
6. W. Fischer, R. Gewehr und H. Wingchen, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* 242 (1939) 170.

IZVOD

**O priređivanju adicijonih spojeva bezvodnog skandijeva klorida
i skandijeva bromida s alkoholima**

F. Petrů, B. Hájek i F. Jošt

Ustanovljeno je, da bezvodni skandijev klorid, odnosno skandijev bromid daje s alkoholima (ROH) dobro definirane adicione spojeve sastava $\text{ScX}_3 \cdot n \text{ROH}$, gdje je n — osim kod nekih iznimki — cijeli broj i to najviše 5. Priređivanje najviših adicijonih spojeva uspjelo je djelovanjem para alkohola na bezvodni skandijev halogenid; niži adicijoni spojevi dobiveni su postepenim odgrađivanjem.

INSTITUT ZA ANORGANSKU KEMIJU,
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKA VISOKA ŠKOLA
PRAG

Primljeno 3. lipnja 1957.