Zum Einbau von einigen Lanthaniden in Gd_2Cl_3

Incorporation of Some Lanthanides into Gd_2Cl_3

A. Simon*, Hj. Mattausch

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

N. B. Mikheev

Institut für Physikalische Chemie, Akademie der Wissenschaften der UdSSR,
Lenin-Prospekt 31, Moskau

C. Keller

Schule für Kerntechnik, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Postfach 3640,
D-7500 Karlsruhe 1

Z. Naturforsch. **42b**, 666–668 (1987); eingegangen am 9. Januar 1987

Lanthanides, Co-Crystallization, Radioactive Isotopes

Co-crystallization experiments with radioactive isotopes of lanthanides (Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm, Yb) show that only Tb is incorporated by Gd_2Cl_3 in a significant amount. The results are discussed in terms of the electronic configuration of Ln^{2+} ions as well as redox potentials $E^\circ(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^{2+})$.

Mit der Verbindung Gd_2Cl_3 [1, 2] wurde der Bereich bekannter Oxidationsstufen bei den Lanthaniden (+2 bis +4) signifikant erweitert. Eine isotype Verbindung existiert mit Terbium [3]; bei den beschriebenen, nur in geringen Ausbeuten erhaltenen Phasen La_2Cl_3 [4], Er_2Cl_3 , Tm_2Cl_3 und Lu_2Cl_3 [5] steht die endgültige Klärung ihres binären Charakters aus.

Die Struktur von Gd_2Cl_3 [2, 3] lehnt sich eng an die Strukturen metallreicher Verbindungen von 4d- und 5d-Metallen an, indem zu Ketten kondensierte Metallcluster auftreten. Für die Ausbildung der Gd–Gd-Bindungen spielen d-Elektronen eine entscheidende Rolle [6].

Es ist bekannt, daß die freien Atome der Lanthanide die Elektronenkonfigurationen $f^n s^2$ haben mit Ausnahme von La, Ce, Gd und Lu, die d-Elektronen besitzen [7]. Die s–d-Anregungsenergien nehmen in beiden Hälften des „kleinen Periodensystems der Lanthanide“ [8] mit steigender Ordnungszahl jeweils zu. Die einfach geladenen Ionen haben zwar sämtlich die Konfiguration $f^n d^1$, doch beträgt der Energieunterschied nach $f^n d^1$ nur 2,4 kilokaiser bei La und 9 kk bei Gd (13,7 kk bei Tm) [9]. Die zweifach geladenen Ionen besitzen nur für La und Gd die Konfi-

guration $f^{n-1} d^1$, in allen anderen Fällen dagegen $f^n d^0$, und die f–d-Anregungsenergie nimmt wieder in beiden Hälften des Periodensystems mit steigender Atomnummer zu. In Chlorid-Schmelzen besitzen La, Ce, Gd, Tb und Lu die Elektronenkonfiguration $f^{n-1} d^1$ [10]. Damit sind die Elemente La, Ce, Gd, Tb und Lu für die Bildung von Verbindungen mit Metall–Metall-Bindungen prädestiniert. In der Tat besitzen die genannten Elemente in der Reihe der Lanthanide die höchsten Werte für die Sublimationsenthalpie bzw. minimale Werte für $I_3 - \Delta H_{\text{subl}}$ und erfüllen damit die thermodynamischen Voraussetzungen, wie sie für die Ausbildung von M–M-Bindungen bei d-Elementen geltend gemacht wurden [11]. Vor diesem Hintergrund versteht man die leichte Bildung von Gd_2Cl_3 und Tb_2Cl_3 , allerdings nicht die Probleme bei Versuchen zur Darstellung von La_2Cl_3 , Ce_2Cl_3 oder Lu_2Cl_3 .

Co-Kristallisationsexperimente mit Gd_2Cl_3 als fester Phase sollten uns Auskunft darüber geben, ob einige weitere Lanthanide zur Bildung des reduzierten Zustands mit M–M-Bindungen in der Lage sind. Hierzu wurde die Verteilung radioaktiver Isotope der Lanthanide (Mikroelemente) zwischen fester und flüssiger Phase im System $\text{Gd}_2\text{Cl}_{3,f}/\text{GdCl}_{3,fl}$ (Makrokomponente) gemessen, welches sich mit Gadolinium und GdCl_3 nach $\text{Gd} + \text{GdCl}_3 = \text{Gd}_2\text{Cl}_3$ bei einem Edukt-Verhältnis 1:2 einstellte.

Da Gd_2Cl_3 bei dieser Reaktion langsam in wohlgeordneten Kristallen wächst, kann man zur Berech-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Simon.

nung des Co-Kristallisationskoeffizienten die Gleichung nach Doerner-Hoskins anwenden:

$$\ln \frac{a}{a-x} = \lambda \cdot \ln \frac{b}{b-y}$$

λ = Co-Kristallisationskoeffizient

a, b = Menge Mikro- bzw. Makroelement im System

x, y = Menge Mikro- bzw. Makroelement in der festen Phase

Es wurden drei Versuche durchgeführt, bei denen jeweils radioaktive Isotope von (a) Gd, Ce, Eu, (b) Gd, Nd, Tb, Yb und (c) Gd, Dy, Tm zugegen waren. Da die Abtrennung des GdCl_3 aus dem Reaktionsgemenge unterschiedlich vollständig war, sollen nur die jeweils aus einem Versuch stammenden Daten verglichen werden (vgl. Tab. I).

(a) Europium wird nicht in Gd_2Cl_3 eingebaut ($\lambda = 0$). Wegen der Stabilität der Oxidationsstufe +2 (f^7 -Konfiguration, große f-d-Anregungsenergie) kann Eu nicht in das M-M-gebundene Gerüst des Gd_2Cl_3 aufgenommen werden. Dagegen hat das in Chloridschmelzen vorliegende Ce^{2+} die Konfiguration $f^1 d^1$ [10]; dennoch erfolgt kein nennenswerter Einbau von Ce in Gd_2Cl_3 . Geht man davon aus, daß die Bildung der reduzierten festen Phase über Ln^{2+} in der Schmelze erfolgt, so ist das Ergebnis zu verstehen: Da $E^\circ(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{2+}) < E^\circ(\text{Gd}^{3+}/\text{Gd}^{2+})$, gilt auch $\lambda \ll 1$ für Cer [12].

(b) Tb^{2+} hat in Chloridschmelzen die Konfiguration $f^8 d^1$ [10] und $E^\circ(\text{Tb}^{3+}/\text{Tb}^{2+})$ entspricht nahezu dem Wert für Gadolinium [12]. Daher ist der Co-Kristallisationskoeffizient $\lambda \approx 1$ nicht unerwartet, zumal auch die binäre Phase Tb_2Cl_3 leicht darstellbar ist. Dagegen nehmen Nd und Yb an der Co-Kristallisation nicht teil. Insbesondere für Yb gelten die gleichen Argumente wie für Eu. Der etwas erhöhte Wert von λ gegenüber Eu ist auf eine unvollständige

Trennung der festen und geschmolzenen Phase zurückzuführen.

(c) Für Dy und Tm wurde ein Wert $\lambda = 0,21$ gefunden. Möglicherweise erfolgt ein Einbau dieser Elemente in Gd_2Cl_3 . Allerdings kann das Ergebnis auch von der unvollständigen Abtrennung der GdCl_3 -Schmelze herrühren. Die dreiwertigen Ionen beider Elemente werden durch Gd^{2+} in Chloridschmelzen reduziert [12], haben allerdings in der Oxidationsstufe +2 die Konfiguration $f^n d^0$. Bei Berücksichtigung von [5] läßt sich eine Co-Kristallisation nicht ausschließen.

Die bisher erhaltenen vorläufigen Ergebnisse zeigen, daß lediglich Gd und Tb in Gd_2Cl_3 mit $\lambda \approx 1$ kokristallisieren. Der geringe Einbau von Ce trotz vorliegender $f^1 d^1$ -Konfiguration des Ce^{2+} ist aufgrund des niedrigen Potentials $E^\circ(\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{2+})$ zu verstehen: Ce^{2+} liegt neben Gd^{2+} nur in niedrigerer Konzentration in der Schmelze vor. Das gleiche Ergebnis ist für La zu erwarten. – Eine Fortführung der Untersuchungen ist vorgesehen.

Experimentelles

Die jeweils in einigen mg vorliegenden Lanthanid-Oxide, markiert mit den Isotopen ^{139}Ce , ^{153}Gd , ^{147}Nd , ^{152}Eu , ^{160}Tb , ^{159}Dy , ^{170}Tm , ^{175}Yb , wurden in die Trichloride überführt (4–8 n HCl, Zugabe von 20 mg GdCl_3 , Fällung mit NH_3 , Lösung in HCl unter Zugabe von 200 mg NH_4Cl ; Eindampfen und langsames Erhitzen im Ar-Strom bis auf 400 °C). Einige mg des markierten GdCl_3 wurden dem Reaktionsgemenge $\text{Gd} + \text{GdCl}_3$ (1:2) beigemischt, das bei 630 ± 10 °C (14 d) zu $\text{Gd}_2\text{Cl}_3 + \text{GdCl}_3$ umgesetzt wurde (Ta-Kapsel in Quarzampulle [13]). Die Trennung beider Phasen erfolgte anschließend durch Extrahieren des GdCl_3 mit absolutiertem, O_2 -freiem Ethanol bis zur Bildung erster H_2 -Bläschen an Gd_2Cl_3 . Letzteres wurde in verdünnter Essigsäure gelöst. Alle Handhabungen erfolgten unter Ar. Die Radioaktivität der Lösungen wurde mit einem Ge/Li-Detektor (Auflösung besser als 2 keV für ^{60}Co) mit angeschlossenem 4000-Kanal-Analysator gemessen und jeweils auf die Aktivität des Mikroelements ^{153}Gd bezogen.

Wir danken Frau B. Krauter und Frau G. Grünwald, Herrn H. Sitter und Herrn R. Eger für experimentelle Hilfe.

Tab. I. Co-Kristallisationskoeffizient λ für einige Lanthanide mit Gd_2Cl_3 .

a)			b)			c)	
Ln	Eu	Ce	Tb	Yb	Nd	Tm	Dy
λ	0	0,15	1,18	0,08	0,08	0,21	0,21

- [1] D. A. Lokken und J. D. Corbett, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1799 (1970).
- [2] D. A. Lokken und J. D. Corbett, Inorg. Chem. **12**, 556 (1973).
- [3] A. Simon, N. Holzer und Hj. Mattausch, Z. Anorg. Allg. Chem. **456**, 207 (1979).
- [4] R. E. Aranjó und J. D. Corbett, Inorg. Chem. **20**, 3082 (1981).
- [5] A. Simon, Angew. Chem. **93**, 23 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 1 (1981).
- [6] G. Ebbinghaus, A. Simon und A. Griffith, Z. Naturforsch. **37a**, 564 (1982).
- [7] N. B. Mikheev, V. I. Spitzyn, G. V. Ionova und L. N. Auermann, Radiochim. Acta **37**, 181 (1984).
- [8] W. Klemm, Z. Anorg. Chem. **184**, 345 (1929).
- [9] K. L. Vander Sluis und L. J. Nugent, J. Opt. Soc. Am. **64**, 687 (1974).
- [10] N. B. Mikheev, Inorg. Chim. Acta **94**, 241 (1984).
- [11] H. Schäfer und H. G. Schnering, Angew. Chem. **76**, 833 (1964).
- [12] N. B. Mikheev, L. N. Auermann und I. A. Rumer, Inorg. Chim. Acta **109**, 217 (1985).
- [13] H. Mattausch, W. Schramm, R. Eger und A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. **530**, 43 (1985).