

Ln[Co(CN)₆]·nH₂O (Ln=La^{III}~Lu^{III})の脱水過程

横林 洋子

(平成2年4月23日受理)

Thermal Dehydration of Ln[Co(CN)₆]·nH₂O (Ln=La^{III}~Lu^{III})

Hiroko Yokobayashi

(Received April 23, 1991)

Thermal dehydration of lanthanide hexacyanocobaltate (III) hydrates Ln[Co(CN)₆]·nH₂O where Ln=La~Lu except Pm, n=5 for La and Ce, n=4 for Pr~Lu was investigated by TG-DTA, X-ray powder diffraction analysis and IR spectroscopy. The dehydration of the complexes occurred in multiple steps. The coordinated water were lost first, followed by the dehydration of lattice waters.

The features of the dehydration modes, which were very characteristic of Ln, was explained by a proper combination of two factors (changes in size and effective charge of Ln) coming from the lanthanide contraction.

1. はじめに

一般に、M_I[M_{II}(CN)_m]·nH₂O型のシアノ錯塩の場合、M_I、M_{II}の固有の性質、およびM_IとM_{II}相互の関係など複数の要素が作用し、複雑な熱的挙動を示す¹⁻⁴⁾。

希土類のシアノ錯塩Ln[M(CN)₆]·nH₂O(M=Cr^{III}, Fe^{III}およびCo^{III}など)の結晶学的性質は相互によく類似している。結晶構造解析の結果によれば、これらの軽希土類(原子番号:Z<61)の錯塩の結晶は多くの場合、Hexagonalの5水塩(Lnの配位数:C.N.=9)であり(Fig. 1) Z≥62の重希土類の錯塩は、orthorhombicもしくはmonoclinicの4水塩(C.N.=8)である⁵⁻⁸⁾。こうしたLn[M(CN)₆]·nH₂O型錯塩の結晶構造や、水和数、配位数などにみられるわずかな差異は、主として希土類の結晶イオン半径のサイズ

が影響しているため、これらの錯塩の熱的挙動には、希土類の種類に起因する結晶学的類似性と差異が反映されるものと期待され興味深い。著者は、このような観点から、一連のLn[M(CN)₆]·nH₂O型錯塩について系統的な熱分析を行ってきた。ここでは、Pmを除くLa(Z=57)からLu(Z=71)までの希土類のLn[Co(CN)₆]·nH₂O錯塩の2種類の水分子(配位水と格子水)の挙動をTG-DTA、高温X線回折およびIRスペクトル解析により研究した結果を報告し、脱水過程におけるランタニド収縮の影響について検討する。

2. 実験

2.1 試料

Ln[Co(CN)₆]·nH₂O (n=5<La, Ce>, n=4<Pr~Lu>)はK₃[Co(CN)₆]の水溶液に当量のLnCl₃水溶液を加え、約80℃で反応させ生成した沈澱をさらに熟成させて得た。これらの試料は、淡黄色ないしそれぞれの希土類に特有の色を帯びた結晶でX線回折パターンは類似している。

2.2 測定条件

合成した試料のそれぞれについて空气中、昇温速度

東北大学教養部：仙台市青葉区川内〒980
College of General Education,
Tohoku University
Kawauchi, Aoba-ku, Sendai 980, Japan

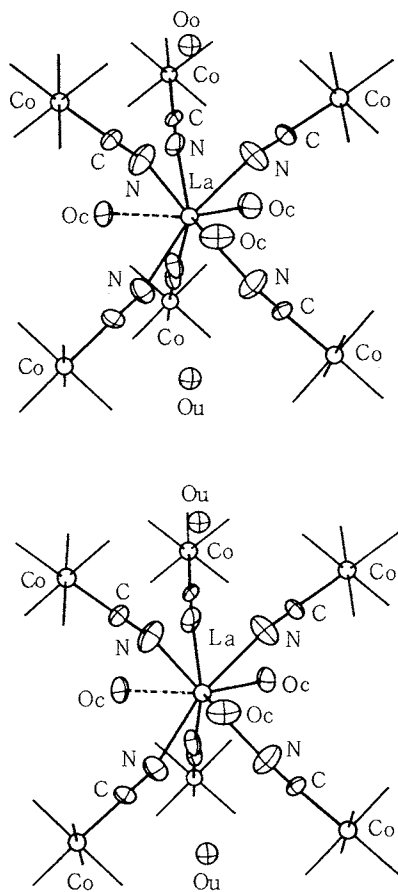


Fig. 1 Stereoscopic view of $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
: O_c , coordinated water ; O_u , uncoordinated water.

2 °C/min, 試料の量約20mg の条件で TG-DTA の測定を行なった。昇温 X 線回折には高温試料室を取り付けた X 線回折装置リカク RAD-IC を用いた。昇温速度は約 5 °C/min, 温度保持時間 5 min の条件で、室温からは 250 °C までの温度範囲を 25 °C ごとに、 $2\theta = 10^\circ \sim 50^\circ$ まで測定した。加熱試料の IR スペクトルは日立 270-30 により、任意の温度に試料を加熱した直後に KBr 錠剤法により測定した。

3. 結果および考察

空気中の測定で得られた La~Lu の試料の TG-DTA 曲線を Fig. 2 および Fig. 3 に示した。TG 曲線によれば、La の 5 水分子は 60 °C ~ 100 °C までに 1 分子の H_2O に相当する減量を示し、引き続き 170 °C 位までに

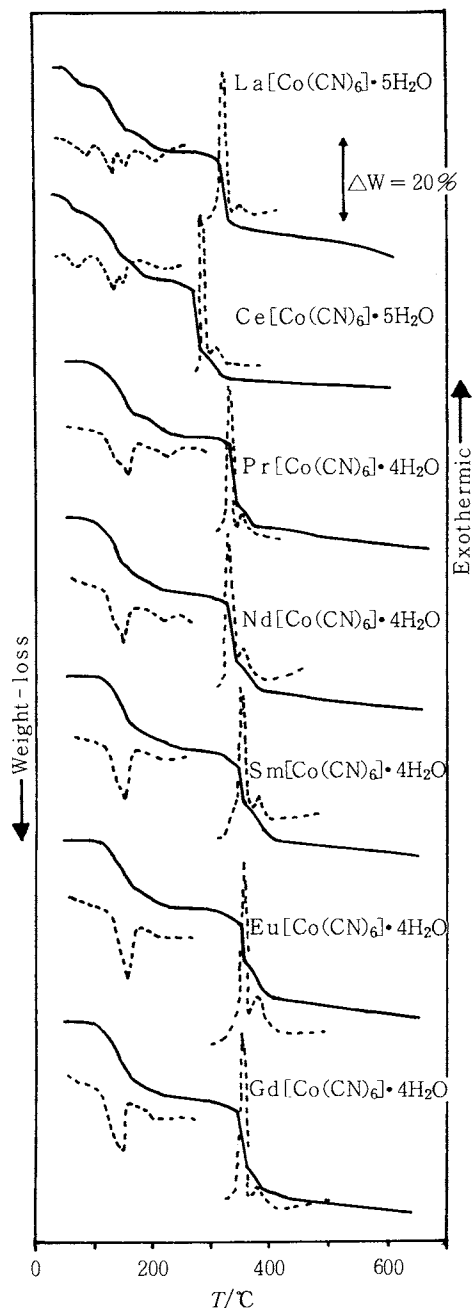


Fig. 2 TG-DTA curves of $\text{Ln}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in static air : —, TG ; - - -, DTA.

3 分子の H_2O に当たる減量を示す。さらに 250 °C までに 1 分子の H_2O に当たる減量を示す。3 分子の H_2O の脱離過程には 2 個の DTA ヒックがみられ、この過程は $2\text{H}_2\text{O}$ 、続いて H_2O を放出する 2 つの段階がオー

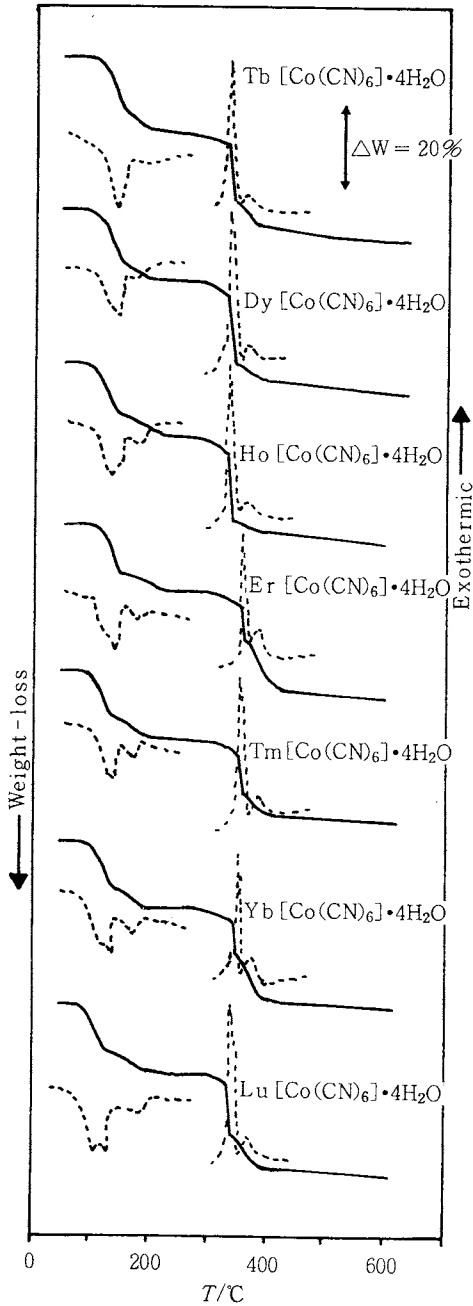


Fig. 3 TG-DTA curves of $\text{Ln}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in static air : —, TG ; ---, DTA.

オーバーラップしていることを示している。Ceの塩ではLaの塩に比較して第1段階は低温へ移動し、逆に第2段階は高温へ移動して、第3段階と重複してくる。さらに最終の段階は分解反応と重複して不明瞭である。

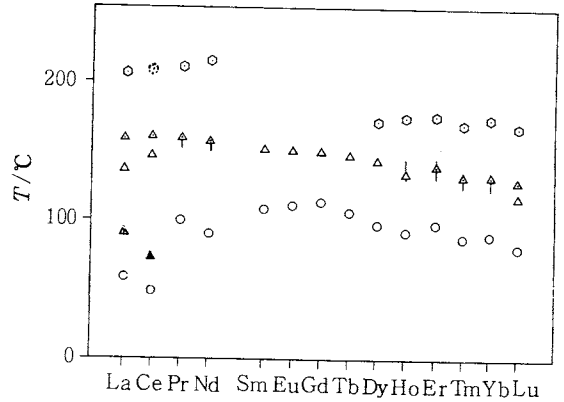


Fig. 4 Onset temperatures of the dehydration (○) and DTA peak temperatures corresponding to each step.

PrおよびNdの4水塩はLaやCeの5水塩の第2段階目から反応が進行し、脱水開始温度は原子番号Zの増加につれて次第に高温側に移動し、PrおよびNd塩では第1、第2段階が重複し、Sm~Tbの4水塩はほぼ1段階で $4\text{H}_2\text{O}$ すべてを失う。脱水開始温度はGdの4水塩で最高に達しそれ以降はZの増加とともに低くなる。その結果、最終の1分子の脱水が明瞭に観測できるようになった。Dyの4水塩のTG曲線には $3\text{H}_2\text{O}$ に相当する減量の段階と、更に、高温側に残りの $1\text{H}_2\text{O}$ に相当する段階が認められる。それぞれの段階に対応するDTAピークも現われる。最初の3分子の H_2O を脱離する段階はさらにDy→Luの増加につれて低温側に移り、対応するDTAピークはブロードになり次第に2つのピークがわかれてくる。Luの4水塩では $85^\circ\text{C}\sim 140^\circ\text{C}$ に2個のDTAピークが現われ、3分子の H_2O が2段階に脱離する。このようにTG-DTAの結果は脱水過程が希土類の原子番号とともに規則的に変化することを示している (Fig. 4)。

出発試料の粉末X線回折パターンはLnによって結晶性や主なピークの強度に差異が認められるものの、基本的には類似しており、各塩の主なピークのd値はLa→LuへとZの増加とともに減少する (Fig. 5の○)。また同一の塩では脱水が進行するにつれてd値が減少する。LaおよびCe塩の場合、5水塩→4水塩の変化に相当する室温および 100°C におけるX線回折パターンは類似しており、結晶構造には大きな変化が起こらないことを示している。一方、 100°C で観測された主なピークのd値はそれぞれ対応する室温のもの

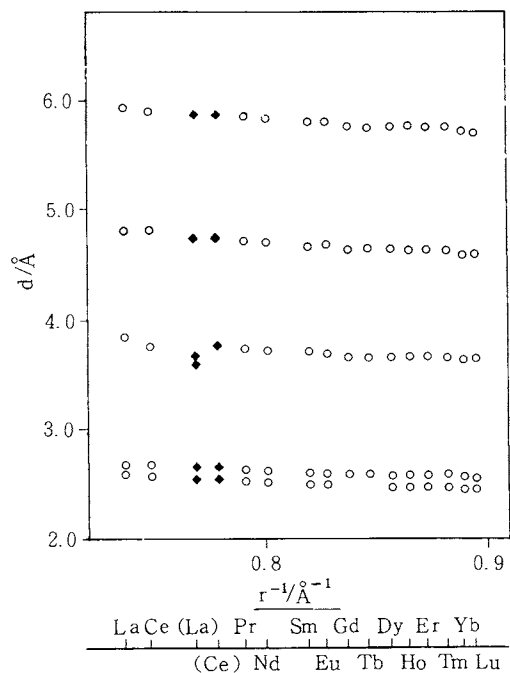


Fig. 5 Relationship between the d values obtained from X-ray power diffractions of $\text{Ln}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and the reciprocal of ionic radii (r) of Ln. The \blacklozenge symbol indicates the d values observed for the La and Ce Complexes at 100°C.

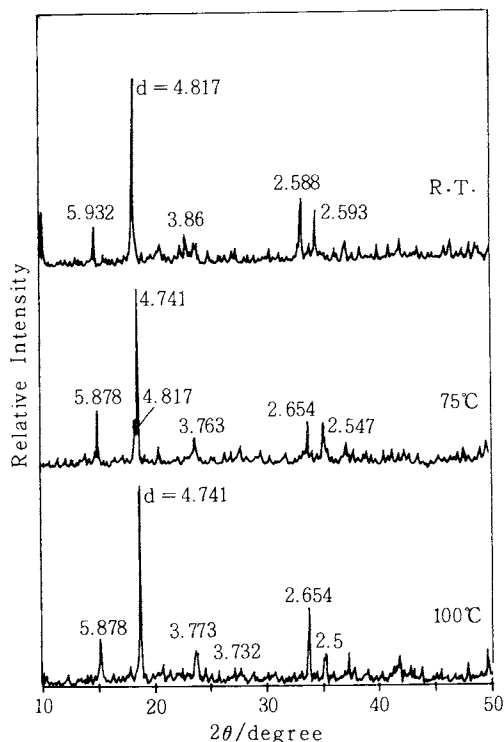


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of $\text{La}_2[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at various temperatures.

のより減少し、この過程において、温度の上昇にもかかわらず結晶は収縮することを示している (Fig. 6)。TG-DTA 曲線と対応して、150°C、175°Cおよび225°Cにおける X 線回折パターンにも同じような変化が認められる。Sm 塩では100°C~200°Cで X 線パターンが変化して行き、225°C~250°Cでは新たな X 線パターンが得られた (Fig. 7)。Lu 塩でも TG-DTA の各段階に応じた X 線パターンの変化が見られた (Fig. 8)。X 線回折結果は、温度上昇による膨張を相殺して余りある結晶の収縮が脱水の過程で起こることを示している。

一方、これらの出発塩の IR スペクトルには、希土類の種類による本質的な違いは認められず、いずれも、 $3600 \sim 3200\text{cm}^{-1}$ 、 $1700 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ および $700 \sim 600\text{cm}^{-1}$ 付近に H_2O による吸収が見られ、 2160cm^{-1} 、 440cm^{-1} 付近に CN による吸収が観測された。 H_2O による吸収スペクトルの波数やそれらの波形は試料に 2 種類の水分子 (配位水、格子水) が含まれることを示している。脱水過程の進行にともなうスペクトルの変化

は La 塩では観測できなかったが、Z の増加につれてスペクトルの変化は明瞭になった。Lu 塩ではそれぞれの脱水の段階に対応した変化が観測された (Fig. 9)。 $3650 \sim 3200\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収には強度、形状に変化が見られ、 $1700 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 付近の高波数側の吸収帯および $700 \sim 600\text{cm}^{-1}$ 領域のブロードな吸収帯は次第に消滅する。 3700cm^{-1} 付近および 1600cm^{-1} 付近の鋭い形状の吸収は最終の段階まで残る。250°C に加熱した Lu 塩では水による吸収はほとんど消失し、 2180cm^{-1} および 445cm^{-1} の強い鋭い吸収が残る。Lu 塩における IR のスペクトルの変化は、配位水、格子水の順序で脱水が起こることを示唆している。また無水の $\text{Lu}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ が生成することも確かめられた。

一旦加熱脱水した試料を大気中に放置すると、IR スペクトルおよび X 線回折パターンはそれぞれ出発塩のものに戻るから脱水物は空気中の水分を吸収して水和物にもどることがわかった。この逆過程は Lu 塩では非常にゆっくりと進行するが、Z の減少にともない次第に早くなる傾向が見られた。La では直ちに

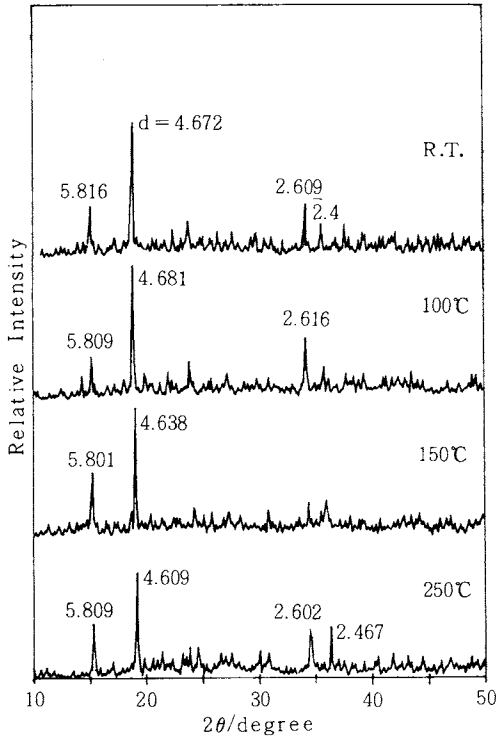


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of $\text{Sm}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at various temperatures.

の5水塩に戻る。Fig. 1に図示したように、LaやCeなど比較的イオン半径の大きい軽希土類では常温で3分子のH₂Oを配位した5水塩を形成している。Zが増加（イオン半径が減少）すると1つの配位水（図の…部分のO_c）が脱離し易くなる。このことはSm以降の希土類の場合は、始めから2分子のH₂Oを配位した4水塩を生成する事実によく対応している。PrやNdの場合は5水塩の存在も知られているが、今回用いた試料は一旦生成した5水塩が常温で1分子のH₂Oを放出して4水塩となったものと考えられることができる。LaやCeの5水塩も比較的低温（50℃～）で1分子のH₂Oを失い中間生成物として4水塩ができる。温度の上昇にもかかわらずd値が減少するというX線回折の結果は、この過程で配位数の減少をともなう変化が起こったことを裏付けるものである。

この結果は、Ln [Fe(CN)₆]_n·nH₂Oの熱分析⁹⁾およびLa[Fe(CN)₆]₅·5H₂O → La[Fe(CN)₆]₄·4H₂Oの変化についての詳細な結晶構造解析の報告^{10,11)}とも一致する。

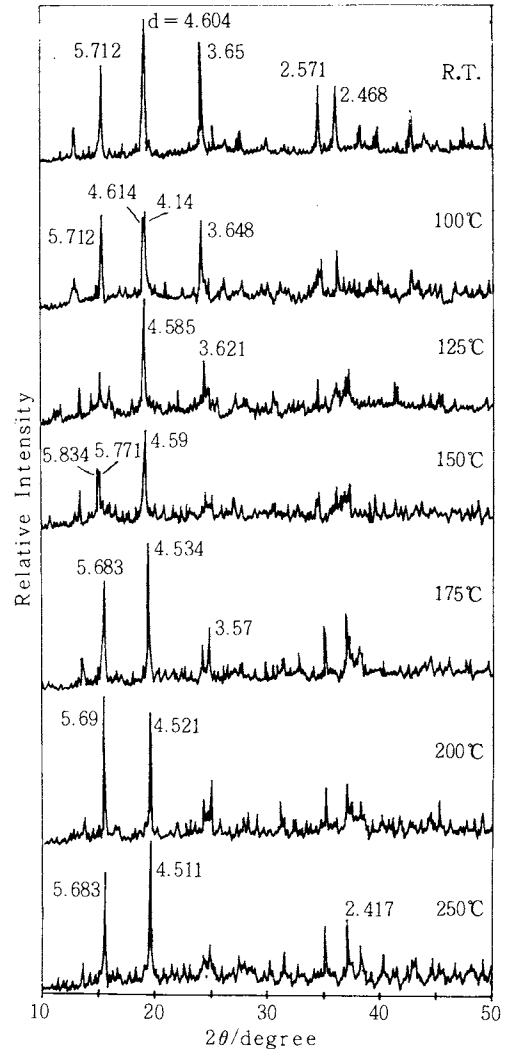


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of $\text{Lu}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at various temperatures.

また、加熱試料のIRスペクトルの変化およびX線回折の結果によれば、4水塩は最初の段階で配位水を脱離するものと考えられ、これらの配位水の脱離開始温度はLaからGaへと上昇し、またLuへと下降する。

一方、より高温側で起こる格子水の脱離の場合、最初の格子水の脱離温度は、DTAピーク温度から推察すると、おおよそLaからLuへと下降する。最後の格子水については、軽希土類の脱水温度は重希土類より高い。

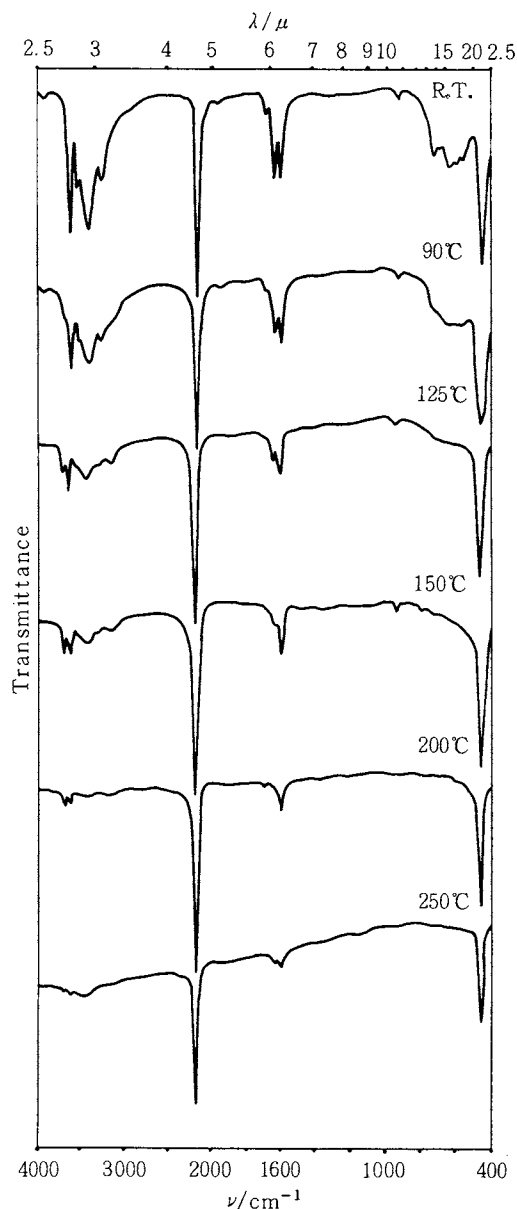


Fig. 9 IR spectra of Lu [Co(CN)₆]·4H₂O at room temperature and the samples heated at various temperatures.

イオン半径が減少するという現象の影響によるものとして説明できる。

(1) 希土類の結晶イオン半径が減少するにつれて H₂O を引き付ける力が強くなる, (2) 一方では, 配位圏が縮小し, 配位水が弾き出され易くなるという, 互いに逆の作用をしよう 2 つの効果および (3) イオン半径の変化による配位水と N-C-Co のネット中に位置する水との間の水素結合の有無や強弱 (H-O…H の距離が 3.0 Å ~ 2.6 Å 程度の範囲で水素結合がみられ 2.7 Å くらいが最も強力になるといわれ, La·5 水塩の O_c…O_w の contact distance は 2.974 Å⁵⁾) の影響の組み合わせによって, 配位水の脱水開始温度の変化は説明できる。また, 格子水はその位置からみて (1) の効果はそれほど働かず, ランタニド収縮の直接的な効果が Ln-N-C-Co のネットの広さに影響を及ぼすためとみることができる。

また, 逆過程も希土類の配位圏の広さを考慮することによって説明できる。すなわち, La は 9 配位 (5 水塩) の場合, そのイオン半径は 1.356 Å であり, 6 配位 (無水塩) の場合でも, 1.172 Å と, 8 配位 (4 水塩) の Tb のイオン半径 (1.18 Å) なみのサイズである。配位圏の広い軽希土類では大気中の H₂O を吸収する逆反応が起こり易く, Z の増加, すなわち, ランタニド収縮につれて逆の過程は起こり難くなる。

4. まとめ

Ln[Co(CN)₆]·nH₂O 系の脱水はまず配位水が先行し, La および Ce の 5 水塩は中間体として 4 水塩を生成する。Sm, Eu, Gd および Tb 以外の 4 水塩では 2 水塩が中間体として生成する。また後続する格子水の脱離過程では, 1 水塩が中間に生成することが確かめられた。

脱水過程の測定から求められた脱水温度と希土類の原子番号との間に興味ある周期性がみられ, ランタニド収縮からもたらされる 2 つの要因により得られた周期性を合理的に説明した。

文 献

- 1) P. K. Gallagher and J. P. Luongo, *Thermochim. Acta* **12**, 159 (1975).
- 2) A. S. Brar, H. S. Sandhu and S. S. Sandhu, *J. Therm. Anal.* **26**, 7 (1983).
- 3) D. De Marco, A. Marchese, P. Migliardo and A. Bellomo, *J. Therm. Anal.* **32**, 927 (1987).

いずれの塩においても配位水がより低温で離脱するのは N-C-Co のネットにかこまれた格子水が非常に安定であるためと考えられる。

La~Lu まで Ln[Fe(CN)₆]·nH₂O の脱水過程で観測された希土類の種類による差異は, Z の増加につれて

- 4) Domenico De Marco, *Thermochim. Acta* **128**, 127 (1988).
- 5) W. E. Bailey, R. J. Williams, and W. O. Milligan, *Acta Cryst.* **B29**, 1365 (1973).
- 6) F. Hulliger, M. Landolt, and H. Vetsch, *J. Solid State Chem.* **18**, 307 (1976).
- 7) D. F. Mullica, W. O. Milligan and W. T. Kouba, *J. Inorg Nucl. Chem.* **41**, 967 (1979).
- 8) D. F. Mullica, H. O. Perkins, E. L. Sappenfeld and D. Leschnitzer, *Acta Cryst.* **C45**, 330 (1989).
- 9) 横林洋子, 長瀬賢三, 第24回熱測定討論会講演要旨集156 (1988).
- 10) D. F. Mullica, W. O. Milligan and R. L. Garner, *Acta Cryst.* **B36**, 2561 (1980).
- 11) F. H. Herbestein and R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **B38**, 1051 (1982).

要 旨

Pmを除くLaからLuまでの希土類の $\text{Ln}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (LaおよびCeの場合 $n=5$, Pr~Luまでの塩では $n=4$)の脱水過程についてTG-DTA, 粉末X線回折およびIRスペクトル解析により研究した。基本的にはこれらの錯塩の脱水は数段階に起こり, まず配位水が脱水し, ついで格子水が失われた。これら錯塩の脱水過程の特徴的なモードを, ランタニド収縮をもたらす2つの要因(Lnのサイズと有効荷電)の組み合わせによって説明することができた。