

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

ESTUDIO TERMICO DE LA DESCOMPOSICION DE COMPLEJOS DE TRICLORUROS DE LANTANIDOS CON TRIETILFOSFATO.

M. D. Reinoso López y S. González García.

RESUMEN

Compuestos cristalinos, de fórmula $C_3Ln.3TEP$, previamente caracterizados por análisis químico, microscopía electrónica, rayos X e IR, se estudian en su estabilidad térmica por ATD, TG y DTG.

La distribución térmica transcurre en cuatro procesos sucesivos, ocurriendo el de temperatura más baja a velocidad máxima de $65^{\circ}C$ y correspondiendo a pérdidas de peso de un 8% en Eu(III) y Lu(III) y a la mitad en Ho(III). Se adscribe el hecho a la eliminación de dos radicales etilo en Eu(III) y uno en Ho(III) y Lu(III), siempre de un grupo P-O-C (alquilo) coordinado y formando puentes Ln(III)-O-Ln(III) lo que debilitaría el enlace O-C por fenómenos de polarización. En el compuesto de Lu(III) deben darse tensiones derivadas del pequeño radio catiónico que, en contra de lo que sucede en las otras sustancias, dan al proceso, consistente en la eliminación de C1-Et, un carácter exotérmico. Se observa una diferencia lineal de la temperatura de pérdida con el radio catiónico recíproco y se concluye sobre un cambio de 8 y 7 en el índice de coordinación.

El proceso anterior, va seguido de un cataclismo estructural a temperatura que crece con el radio recíproco con pirólisis de los radicales orgánicos (efecto exotérmico en curvas de ATD) en cantidad de 7 Et, 6 Et, y 7 Et para Eu(III), Ho(III) y Lu(III).

El tercer proceso solapa con el anterior, es independiente del radio y se adscribe a la eliminación de $1/2 C_1_2$ en Eu(III), 2 Et + $1/2 C_1_2$ en Ho(III) y 1 Et + $1/2 C_1_2$ en Lu(III). En todos los casos, implica, junto con los procesos anteriores, la separación completa de las cadenas carbonadas.

Por encima de $300^{\circ}C$ y hasta $600^{\circ}C$ ocurre una lenta pérdida de peso que representa la separación de Cloro y tal vez agua acompañando a la formación de fosfatos condensados.

SUMMARY

Previously characterized by chemical analysis, electronic microscopy, X-ray and IR techniques, crystalline compounds of general formula $\text{Cl}_3\text{Ln}_3\text{TEP}$ are now search by ATD-TG-DTG methods. Their thermal decomposition take place thorough four consecutive steps. The lowest temperature step has its maximum rate at 65°C and correspond to a wight loss of 8% for Ho(III) adduct. These weight are assigned to the loss of two ethyl radicals form the Eu(III) compound and one of them from the Ho(III) and Lu(III) complexes. The ethyl groups came out from coordinated P-O-C (alkyl) entities which cause the weakening of the O-C bonds by polarization effects. In the Lu(III) compounds, the small radius of the cation must creates strain and the loss of a EtCl molecule gives to the process a exothermic character, against of the observed behaviour in the other complexes. A linear dependence of the weight loss temperature versu the reciprocal cation radius is noted and a change from 8 to 7 in the coordination number is deduced for these compounds.

Following the first step, a break down of the structure occurs in a second one to such a temperature that increase against the reciprocal ionic radius involving the pyrolysis of 7, 6 and 7 Et organic radicals (exothermic effects in ATD plots) for the Eu(III), Ho(III) and Lu(III) compound respectly. The third step overlaps with the above end it is no-dependent of the cation radius, corresponding to the loss of $1/2 \text{Cl}_2$ for Eu(III); $2 \text{Et} + 1/2 \text{Cl}_2$ for Ho(III) and $1 \text{Et} + 1/2 \text{Cl}_2$ for Lu(III) compound. In addition, every case involve the entire-removal of the organic chains and between 300 and 600°C slow weight loss occur which correspond to evolution of chlorine and perhaps water, leading to the formation on condensed phosphates.

INTRODUCCION

En los trabajos anteriores se han descrito y estudiado los complejos cristalinos formados por cloruros de lantánidos trivalentes y de Ytrio con fosfatos de alquilo (1,2). Estas sustancias consideradas hasta ahora como productos líquidos o sólidos cereos amorfos, pueden aislarse, desde disoluciones de LnCl_3 en el fosfato líquido, tras largos periodos de cristalización, resultando compuestos que forman series isomórficas a lo largo de todo el grupo de tierras raras y que tienen acusado carácter cristalino, puesto de manifiesto por estudios de microscopio electrónico y Rayos-X. Con el fosfato de trietilo, los compuestos aislados responden a la fórmula empírica $\text{Cl}_3\text{Ln}_3\text{TEP}$, con el fosfato unido por el oxígeno de agrupaciones P-O-C (alquilo) a juzgar por los desplazamientos de las absorciones relativas a ambas agrupaciones frente a las correspondientes al fosfato libre. Sin embargo, y en base a los desplazamientos indi-

cados, se marcan diferencias en la naturaleza de ambas uniones, debiendo de ser la primera muy fuerte y la segunda más débil y posiblemente con un carácter de puente entre dos iones Ln(III) de diferentes poliedros de coordinación. Esta adscripción al grupo fosfato de un carácter bidentado haría posibles números de coordinación superior al valor de seis, debido a la fórmula empírica encontrada para los compuestos investigados.

Se pensó que la intervención en la formación de puentes de algunos grupos P-O-C (alquilo) pudiera influir en su estabilidad frente a procesos de descomposición térmica, por lo que se abordó el estudio de las sustancias por análisis TG, DTG y ATD.

En el presente trabajo se discuten los resultados obtenidos en algunos compuestos con TEP y cloruros de lantánidos con iones de la primera y segunda mitad de la serie. Por falta de muestra no se pudo extender la investigación a la serie completa de sustancias.

MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

Se investigaron los siguientes compuestos: $\text{Cl}_3\text{Eu} \cdot 3\text{TEP}$; $\text{Cl}_3\text{Ho} \cdot 3\text{TEP}$ y $\text{Cl}_3\text{Lu} \cdot 3\text{TEP}$, obtenidos tras largos períodos de cristalización a vacío de disoluciones concentradas del tricloruro en fosfatos de trietilo. Los sólidos se separan por filtración, se lavaron con éter anhidro (3) y se pasó aire seco hasta constancia de peso.

El estudio térmico se realizó en un aparato marca METTLER modelo TA2, con termopar de Pt (100%)-Pt (90%)/Rh(10%) existente en la Sección de Mineralogía de Arcillas de la Estación Experimental del Zaidín del C.S.I.C. (Granada). Se operó en atmósfera de aire y a velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las curvas obtenidas en el proceso de descomposición térmica de los compuestos de Eu, Ho y Lu se incluyen en las figuras 1, 2 y 3, respectivamente. De su análisis se han deducido una serie de datos y observaciones que se resumen en la Tabla I.

En todos los compuestos se diferencian claramente cuatro procesos: Uno, que en términos relativos denominamos de temperatura baja, acompañado de una lenta pérdida de peso, que según muestra la curva TG, importa 7-8% en $\text{Cl}_3\text{Eu} \cdot 3\text{TEP}$ y $\text{Cl}_3\text{Lu} \cdot 3\text{TEP}$ y aproximadamente la mitad en $\text{Cl}_3\text{Ho} \cdot 3\text{TEP}$. En todos los casos, su velocidad máxima, se alcanza a unos 65°C (curva DTG) pero finaliza a temperatura que crece con la contracción del radio catiónico del ión lantánido Eu(III), 190°C ; Ho(III), 215°C ; Lu(III) 245°C . Esta variación es de hecho lineal con el radio recíproco del ión lantánido como se obser-

TABLA I.- Características principales deducidas del estudio térmico de aductos de Cl₃Ln con TEP.

| Aducto | Técnica | Observaciones deducidas de las curvas TG,DTG y de ATD | | | | | | | |
|--------|---------|---|-------|------------------------------------|-------|--|--------|-----------------------------------|-------|
| Eu | TG | Pérdida del hasta 190°C | 7.0% | Pérdida rápida de entre 210-240°C. | 23.8% | Pérdida de entre 240-285°C | 8.5% | Pérdida final de entre 285-600°C | 4.2% |
| | | Teórico para" 2Et | 7.2% | Teórico para" 7Et. | 25.2% | Teórico para" Cl ₂ | 8.8% | Teórico para" 1/2 Cl ₂ | 4.4% |
| | DTG | Veloc. lenta (max) | 65°C | Veloc. rápida (max) | 225°C | Veloc. rápida (max) | 280°C | - | |
| | ATD | Efecto endo. débil | 90°C | Efecto exo. fuerte | 220°C | Efecto endo. medio | 275°C | Efecto endo. muy débil | 425°C |
| | | Efecto endo. débil | 120°C | | | | | | |
| Ho | TG | Pérdida de hasta 215°C | 3.2% | Pérdida de entre 215-250°C | 19.8% | Pérdida de entre 250-270°C | 11.2% | Pérdida final | 6.0% |
| | | Teórico para: 1Et | 3.5% | Teórico para:6Et. | 21.3% | Teórico para: 2Et. más 1/2 Cl ₂ | 11.4% | Teórico para: 1Cl ₂ | 8.6% |
| | DTG | Veloc. lenta (max) | 60°C | Veloc. rápida (max) | 240°C | Veloc. rápida (max) | 260°C | - | |
| | ATD | Efecto endo. débil | 90°C | Efecto exo. fuerte | 240°C | Efecto endo débil | 280°C | Efecto endo muy débil | 415°C |
| | | | | | | Efecto endo débil | 300°C | | |
| Lu | TG | Pérdida del hasta 245°C | 8.2% | Pérdida del entre 245-255°C | 23.8% | Pérdida del entre 255-275°C | 9.4% | Pérdida final entre 275-425°C | 4.0% |
| | | Teórico para 1 ClEt. | 7.3% | Teórico para" 7Et. | 24.5% | Teórico para" 1Et. más 1/2 Cl ₂ | 8.6% | Teórico para 1/2 Cl ₂ | 4.2% |
| | DTG | Veloc. lenta (max) | 70°C | Veloc. rápida (máx) | 250°C | Veloc. rápida (max) | 310°C | - | |
| | ATD | Efecto exo. débil ensanchado | 175°C | Efecto exo. fuerte | 255°C | Efecto endo. débil | 280°C | - | |
| | | | | | | Efecto endo. débil | 310°C. | - | |

va en la curva de trazos de la figura 4. La pérdida se manifiesta en las respectivas curvas de ATD por débiles efectos endotérmicos a 90° y 120°C en el compuesto Eu(III), un sólo efecto, también débil, pero mejor definido en el de Ho(III) y por un ensanchado efecto exotérmico desde el comienzo del calentamiento, alcanzando su máximo valor a unos 175°C en Lu(III). Este comportamiento radicalmente distinto del compuesto de Lu(III) hace pensar que pese a tratarse de una pérdida de peso, la naturaleza del proceso que tiene lugar en la sustancia a estas temperaturas, es completamente diferente.

Al objeto de establecer alguna hipótesis sobre el origen y mecanismo de los fenómenos causantes de estos hechos experimentales, se procedió a comparar en cada caso, los porcentajes de pérdida con los cálculos teóricamente, para posibles fenómenos que puedan esperarse del calentamiento de dichas sustancias. Entre ellos cabe pensar en la eliminación de radicales etilo que por razones de la coordinación, se encuentren en situación, especialmente favorables para su separación, debiendo ser especialmente lábiles los unidos a átomos de oxígeno del grupo P-O-C que intervienen en la formación de puentes. Esta situación debe llevar, en efecto, a una importante polarización del oxígeno por el ion Lu(III) con la debilitación consiguiente del enlace al grupo de metileno.

En el comportamiento de Eu(III) los porcentajes de pérdida de peso se corresponden muy aproximadamente con los que cabría esperar para la eliminación de dos de estos radicales etilo que se eliminarían en dos etapas diferentes, aunque a temperaturas próximas (90°C y 120°C). Todo parece apoyar la existencia en la formación de esta sustancia de una proporción de dos grupos puente por ion lantánido, lo que llevaría a un índice de coordinación 8, frecuente en iones del subgrupo del Cerio.

Por el contrario, en el compuesto de Ho(III) el porcentaje de pérdida se corresponde con el teórico para la eliminación de un solo grupo etilo. Existe además un solo efecto endotérmico, por lo que puede pensarse en la presencia de solo un grupo puente y en un cambio a siete, en el índice de coordinación.

El especial comportamiento del compuesto de Lu(III) con pérdida de peso que es algo superior a la teórica para dos grupos etilo, pero que se registra con liberación lenta de calor en un proceso que transcurre en un amplio margen de temperatura puede estar relacionado con el pequeño radio catiónico de este ion, hasta el extremo, que implique la creación de serias tensiones e impedimentos de tipo estérico para la adopción del índice de coordinación siete. La situación puede conducir a una asimetría en los poliedros de coordinación, con algún ligando cloruro en acusada distorsión y a mayor distancia de la correspondiente a una distribución simétrica, lo que puede ocasionar su liberación junto con el radical etilo en forma de C1Et. De hecho, la separación del cloruro de etilo importaría una pérdida de 7'8%, próxima al valor 8'2% experimental.

La desaparición de las tensiones iniciales puede dar cuenta de la tonalidad térmica positiva que acompaña al fenómeno. Este razonamiento contrasta

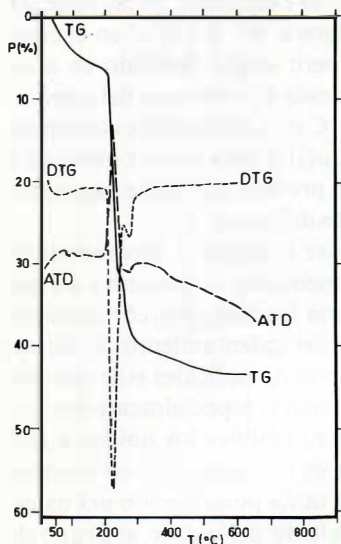


FIGURA -1-
Espectros de ATD, TG y DTG de $\text{EuCl}_3(\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3)_3$

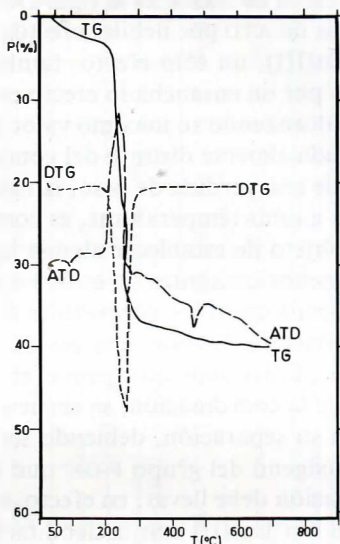


FIGURA -2-
Espectros de ATD, TG y DTG de $\text{HoCl}_3(\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3)_3$

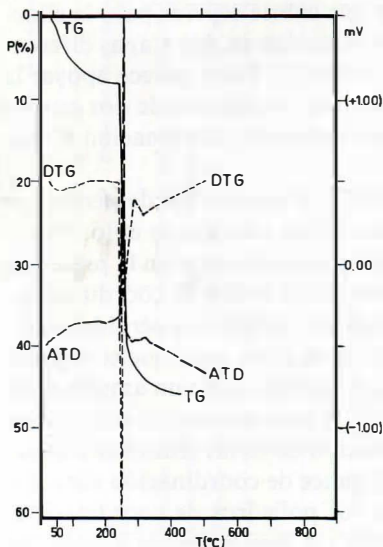


FIGURA -3-
Espectros de ATD, TD y DTG de $\text{LuCl}_3(\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3)_3$

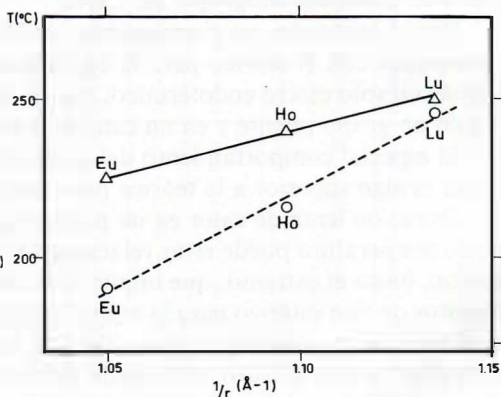


FIGURA -4-

aparentemente con la mayor temperatura a la que se registra la pérdida de peso. Hay que tener presente sin embargo, que la dificultad en la coordinación que acompaña al crecimiento del radio catiónico debe conducir a un alargamiento paralelo en la longitud del puente formado por el grupo PO-éster implicado en el mismo y, en consecuencia, a una menor polarización del átomo de oxígeno y de su enlace con el carbono metilénico. Esta situación llevaría a una mayor dificultad para la separación del radical del etilo al pasar del Eu(III) al Lu(III), justificando así la variación creciente y lineal de la temperatura de pérdida con el radio catiónico recíproco.

En el tratamiento térmico de los compuestos, se registra además un segundo proceso, que sigue de forma súbita a la separación del radical o radicales etilo y que representa pérdidas de peso que oscilan alrededor de un 20%. El fenómeno se acusa por fuertes efectos exotérmicos a 220.°C en $C_{13}Eu_{3TEP}$, 240°C en $C_{13}Ho_{3TEP}$ y 255°C en $C_{13}Lu_{3TEP}$ siendo sus velocidades muy rápidas, con máximos a 225°C, 240°C y 250°C, temperaturas que guardan también una variación lineal con el radio catiónico recíproco (línea continua de la figura 1, 2 y 3). Los hechos indican, que al alternarse el índice y forma de coordinación, se produce un cataclismo estructural en el compuesto que se traduce en pérdidas de peso, acompañadas de fenómenos de pirolisis (efectos exotérmicos) de los radicales orgánicos. Los porcentajes de pérdida experimentales se aproximan a los esperados para la separación de 7 Et, 6 Et y 7 Et para Eu(III), Ho(III) y Lu(III) respectivamente.

Un tercer proceso, que se registra en una etapa casi solapada a la anterior (entre 240-285°C) va acompañada de pérdidas de peso entre 8 y 11% y aparece a temperaturas medias de 265°C, 260°C y 267°C para los respectivos compuestos de Eu(III), Ho(III) y Lu(III) acompañados de efectos endotérmicos suaves. Su independencia del radio catiónico es explicable, dado que en estas condiciones térmicas es difícil esperar una observable influencia de la contracción en la energía de los enlaces residuales.

Los porcentajes de pérdida, se corresponden con los valores teóricos esperados para la eliminación de $1/2 C_{12}$ en el Eu(III) + 2 Et + $1/2 C_{12}$ en el Ho(III) y Et + $1/2 C_{12}$ en el Lu(III).

Si se tiene en cuenta que el número de grupos etilo por ion Ln(III) es 9, las pérdidas reseñadas en los tres procesos anteriores representarían en todos los casos la total separación de los nueve radicales por ion Ln(III).

(Eu(III): 2 + 7; Ho(III): 1 + 6 + 2; Lu(III): 1 + 7 + 1)

La aparición de un solo efecto endotérmico para el tercer proceso en el Eu(III) y de dos en Ho(III) y Lu(III) está de acuerdo con adscripción dada a cada una de las pérdidas reseñadas.

Por encima de 300.°C tiene lugar en los tres compuestos una lenta pérdida de peso, hasta estabilización a temperaturas altas próximas a 600.°C

El proceso es de muy difícil interpretación, no se acusa en las curvas de DTG, aunque las pérdidas pueden atribuirse a la eliminación de $1/2 C_{12}$ en Eu(III) + $1 C_{12}$ en Ho(III) y $1/2 C_{12}$ en Lu(III). No obstante, hay que tener pre-

sente que en esta última fase pueden ocurrir procesos de condensación de los fosfatos de los lantánidos originados como productos finales, con la separación de agua entre grupos OH formados en las etapas anteriores.

Las curvas de ATD de Eu(III) y Ho(III) registran sendos efectos endotérmicos, muy débiles a 245° y 415°C, respectivamente, y ningún efecto en el compuesto Lu(III).

En una etapa actualmente en marcha del trabajo, se trata de confirmar la hipótesis sentada para interpretar la descomposición térmica por el análisis de los gases desprendidos mediante un cromatógrafo acoplado al aparato de análisis térmico diferencial.

BIBLIOGRAFIA

- (1) REINOSO LOPEZ, M.D. y GONZALEZ GARCIA, S. "Aislamiento y estudio de los complejos cristalinos de tricloruros de lantánidos con fosfato de tributilo". Facultad de Farmacia de Granada. Remitido a Ars Pharmaceutica.
- (2) REINOSO LOPEZ, M. D. y GONZALEZ GARCIA, S. "Complejos cristalinos de los tricloruros de lantánidos con fosfato de tributilo". Facultad de Farmacia de Granada. Aceptado en Ars Pharmaceutica.
- (3) VICTORIA, E. "Prácticas Químicas". Edit. "Tip. Cat. Casals". Barcelona, página 498.