

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Jiří Mach

Chemie der Seltenerdmetalle, 25. mitt. Beitrag zum Studium des Ce(III)- Malonats

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol. 11 (1971), No. 1, 381--387

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119956>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1971

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

**CHEMIE DER SELTENERDMETALLE, 25. MITT.
BEITRAG ZUM STUDIUM DES Ce(III)-MALONATS**

JIŘÍ MACH

(Eingelangt am 17. 6. 1969)

Das normale Salz der Malonsäure mit dem dreiwertigen Cer wurde von Erdmann und Wirth (1) als kristallines Pentahydrat zubereitet. Holmberg (2) hat dasselbe Salz in Form des kristallinen Hexahydrats hergestellt. Rimbach und Kilian (3) haben die Verbindung von der Zusammensetzung $(\text{Ce}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 + \text{H}_4\text{C}_3\text{O}_4 + 6 \text{H}_2\text{O})$ beschrieben. Es war am Anfang des 20. Jahrhunderts. Später haben sich mit dem Studium des Ce(III)-Malonats in einer Garnitur der übrigen Salze von Seltenerdmetallen mit Dikarbonsäuren aliphatischer Reihe: Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutarsäure u.s.w. Azikov und Serebrennikov (4–6) befaßt.

In unserer Mitteilung beschäftigten wir uns mit den Entwicklungsbedingungen des hydratisierten Ce(III)-Malonats und mit dem physikalisch-chemischen Studium der hergestellten Verbindungen im festen Zustand.

EXPERIMENTELLER TEIL

In der Arbeit wurden die von Firma LACHEMA gelieferten Chemikalien gebraucht. Das mit 95–99% Reinheitsgrad Cers zur Verfügung stehende Ce(III)-Chlorid wurde unter Sieden mit 3% Hydroperoxid gereinigt und aus Äthylalkohol umkristallisiert. Die Malonsäure wurde als reines Präparat geliefert. Sämtliche benutzten Chemikalien waren analysenrein.

Analysen: Cer wurde an Hand der komplexometrischen Titration mit EDTA-dinatriumsalz auf Xylenorange (7) im Pyridinmedium bestimmt, wenn der pH-Wert mit dem Azetatpuffer auf pH 5 eingestellt wurde. Der Malonationen-Gehalt wurde gravimetrisch als neutrales Ag-Salz (8) bestimmt. Der in den Präparaten sich befindliche Wassergehalt wurde aus den GTA-Kurven abgelesen.

Apparatur: Debye-Gramme wurden mit Hilfe der Debye-Scherrer-Methode an der Apparatur MIKROMETA I der Firma CHIRANA Prag gewonnen. Man hat sich mit der mit Cu-Antikathode versehenen Rtg-Lampe bedient, wobei die Strahlung mittels der Ni-Blende monochromatisiert wurde. Die Strahlungsintensität betrug bei der Spannung von 30 kV den Wert von 22 mA.

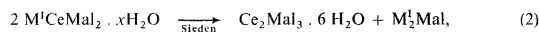
IR-Spektren wurden an Hand der KBr-Technik an der Apparatur INFRASCAN der Firma Higer & Watts im Bereich von $3500-600\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Spektrogrammanalysen sowie Zuordnung einzelner Vibrationen wurden nach den Literaturangaben (9, 10) durchgeführt und mit den Mitteilungen (6, 11) verglichen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das Ce(III)-Malonat wird als ein im Wasser unlösliches Reaktionsprodukt von dreiwertigen Ce^{3+} -Kationen mit Malonsäureanionen im neutralen eventuell schwach-sauren Medium (von pH 5–7) nach folgendem Schema



ausgefallen. Aus Wasserlösungen gegebener Reaktionskomponenten wird dieses immer in der Form eines vielfachen Hydrats gebildet. So z. B. bei der Reaktion des Kaliummalonats mit Ce(III)-Chlorid, die sich in der Kälte verlaufen läßt, bietet das Reaktionsprodukt einen weissen voluminösen Gelniederschlag mit undefiniertem Wassergehalt, ein $\text{Ce}_2\text{Mal}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Wird diese Fällung in der Hitze durchgeführt, so kommt es zur Ausscheidung des Ce(III)-Malonats unter Bildung der feinkristallinen Form mit der Zusammensetzung: $\text{Ce}_2\text{Mal}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nach mehrstündigem Sieden nehmen die Kristalle an ihrer Mächtigkeit zu. Das Ce(III)-Malonat-Hexahydrat wird auch bei der Hydrolyse der Dimalonato-Ce(III)-Salze (8) auf folgende Weise gebildet:



wo $\text{M}' = \text{Li, Na, K, NH}_4$ und $x = 2$ oder 3 . Nach mehrstündigem Sieden wird das Endprodukt in der groben Kristallform gewonnen. Unter der, bei normalen Bedingungen in wässriger Lösung verlaufenden Hydrolyse der Dimalonato-Ce(III)-Säure: $\text{HCeMal}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 2$ oder 3) wird das Ce(III)-Malonat als Oktahydrat erzielt. Bei dieser Hydrolyse erreicht die Azidität der Lösung den um pH 4 schwankenden Wert. Die Oktahydratkristalle werden aus der Lösung in der Ruhe allmählich binnen 14 Tage in der grobkristallinen Form ausgeschieden. Durch Umrühren kommt es zu ihrer Ausscheidung in Form feiner Kristalle schon binnen 30 Minuten. Beide von den definierten Kristallformen des Ce(III)-Malonats sind unter normalen Bedingungen an der Luft stabil. Im Wasser sind sie nur wenig löslich. Bei der Temperatur 25°C wurden in der 100 ml-Menge der Lösung 16,4 mg im Falle des Hexahydrats, und 8,2 im Falle des Oktahydrats enthalten – auf wasserfreies Salz umgerechnet.

Die hergestellten Substanzen wurden analysiert (siehe Tab. 1), ihre Debye-Gramme (Tab. 2) und IR-Absorptionsspektren (Tab. 3) aufgenommen. Mit Hilfe der gravimetrischen und differentiellen Thermoanalyse wurde die Stabilität in Abhängigkeit von zunehmender Temperatur (siehe Abbildung 1 und 2) untersucht. Von den Debye Grammen geht es klar hervor, daß es sich um kristallographisch unterschied-

*) $\text{Mal} = /(\text{CH}_2)(\text{COO})_2/^{2-}$

Tabelle 1

Analyse der hergestellten Verbindungen

Verbindung (Mol. Gew.)	Ce Gef. % (Ber.)	Malonat Gef. % (Ber.)	H ₂ O Gef. % (Ber.)
Ce ₂ Mal ₃ ·6H ₂ O (694,411)	40,35 (40,36)	43,45 (44,08)	16,12 (15,56)
Ce ₂ Mal ₃ ·8H ₂ O (730,441)	38,29 (38,37)	41,29 (41,91)	19,72 (19,72)

Tabelle 2

Pulverdiagramme von Hexa- und Oktahydrat des Ce (III)-Malonats

Ce ₂ Mal ₃ ·6H ₂ O		Ce ₂ Mal ₃ ·8H ₂ O		Ce ₂ Mal ₃ ·6H ₂ O		Ce ₂ Mal ₃ ·8H ₂ O	
d	I	d	I	d	I	d	I
7,067	4	7,371	5	2,429	1	2,241	3
5,500	5	5,065	4	2,304	4	2,212	5
4,312	2	3,706	3	2,246	2	2,048	3
3,524	2	3,300	3	2,139	2	1,971	2
3,218	5	2,957	2	2,060	4	1,851	2
2,847	2	2,830	2	1,453	3	1,732	1
2,676	4	2,598	4	1,297	1	1,595	1
2,569	1	2,428	2	1,729	1	1,478	1

d stellt den Abstand von Kristallebenen in Å vor.

I bedeutet die subjektiv beurteilte Intensität von den in Debye-Grammen: 1 = min., 5 = max. vorkommenden Interferenzmaximen.

liche Verbindungen handelt. Ihre IR-Spektren wurden mit denen bei Malonsäure und Natriummalonat aufgenommen verglichen (11). Die Spektren von allen drei Salzen (in der Tab. 3) sind – mit Ausnahme von kleinen Abweichungen in der Position ihrer Absorptionsbänder völlig übereinstimmend. Es ist bemerkenswert, daß in dem Spektrum des Hexahydrats ein bei $1\,692\text{ cm}^{-1}$ liegendes Absorptionsband in Erscheinung tritt; Schmelz und Mitarb. (11) haben dieses Absorptionsband ebenfalls vorgemerkt. In den Spektren Oktahydrats und Natriummalonats tritt diese Absorption überhaupt nicht in Erscheinung. Bei allen drei Salzen gibt es im Bereich von $1\,600\text{ cm}^{-1}$ eine starke der asymmetrischen Valenzvibration des gebundenen Karboxyls entsprechende Absorption. Beim Oktahydrat wird dieser Absorptionsband dreifach gespalten.

Tabelle 3

IR-Absorptionsspektren der hergestellten Verbindungen im Vergleich mit Absorptionsspektrum der Malonsäure und ihres Natriumsalzes

C ₂ Mal ₃ · 6 H ₂ O		C ₂ Mal ₃ · 8 H ₂ O		Na ₂ Mal ₃ · xH ₂ O		H ₂ Mal ₃		Zuordnung von Absorptionsbanden
3 340	sst	3 360	sst	3 420	m			
3 305	sst		(breit)					ν (H ₂ O)
2 920	m			2 970	st	2 980	st	ν (C—H)
						2 880	st	
						2 830	st	
						2 600	m	ν (O—H)
						2 490	m	
2 320	ss			2 230	ss			
						1 705	sst	ν (C=O)
1 692	st					1 675	sst	ν (C=O)
		1 620	sst	1 650	st			δ (H ₂ O)
1 565	sst	1 580	sst	1 600	sst			ν (OCO) asym.
		1 555	sst	1 562	st			
		1 525	sst					
		1 525	sst					
1 470	m	1 450	st	1 445	st			(CH ₂)
1 445	m	1 425	m	1 428	m			
		1 410	m			1 408	st	
1 377	sst	1 362	st	1 390	m	1 390	st	ν (OCO) sym.
				1 370	st	1 372	st	
						1 290	st	ν (CO) + δ (OH)
1 280	m	1 260	m	1 268	st	1 250	s	(CH ₂)
1 250	s					1 230	s	
1 186	s	1 187	ss	1 200	m	1 195	sst	ν (C—C) asym.
1 125	ss	1 175	ss	1 195	m	1 150	st	
990	s	976	s	973	s			
970	s							
950	s	950	ss	962	m			ν (C—C) sym.
940	s			936	s			(CH ₂)
				924	s			
						895	m	π (OH)
802	s			813	m			(OCO)
		763	s	790	m			
		715	m	705	st	745	s	δ (COOH)
								(OCO)

Wellenlängen sind in cm^{-1} angeführt. Intensität der Absorptionsbanden: ss — sehr schwach, s — schwach, m — mittel, st — stark, sst — sehr stark. ν Valenz-, δ Deformationsschwingung darstellt.

Bei der thermischen Zersetzung geht der Verlauf durch zwei Gewichtsplataeus vor sich: das erste Plateau tritt nach der Dehydratation, die im Falle des Hexahydrats im Temperaturbereich von 185 °C vollendet wird, in Erscheinung; im Falle des Oktahydrats dagegen wird die Dehydratation bei der Temperatur von 195 °C

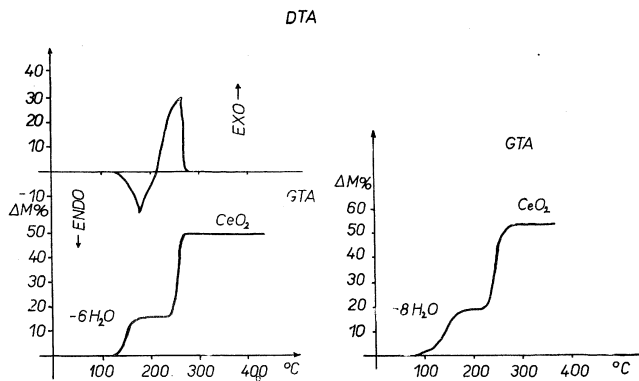


Abb. 1. Thermische Zersetzung des $Ce_2Mal_3 \cdot 6H_2O$; Einwaage 62,05 mg.

Abb. 2. Thermische Zersetzung des $Ce_2Mal_3 \cdot 8H_2O$; Einwaage 118,4 mg.

vollendet. Das zweite der Verbrennung der organischen Molekülkomponente entsprechende Plateau tritt bei der Temperatur von 270 °C wie beim Hexahydrat so auch beim Oktahydrat ganz übereinstimmend ein. Man kann konstatieren, daß das Hexahydrat gegenüber dem Oktahydrat eine höhere thermische Stabilität aufweist, was sich auch von dem Vergleich der Anfangspunkte ihrer thermischen Zersetzung ergibt: beim Hexahydrat wurde die erste der auftretenden Dehydratation entsprechende Abänderung bei der Temperatur von 125 °C vorgemerkt, indem es beim Oktahydrat schon im Temperaturbereich von 80 °C zur Wasserabspaltung gekommen ist. Dieser Umstand dient als Beweis dafür, daß weitere die Anzahl 6 übersteigende Molekeln mit den schwächeren Kräften gebunden sind. Indem sich die ersten sechs Wassermolekeln auf dem das dreiwertige Ceriumatom enthaltenden Komplexaufbau beteiligen, können die zwei übrigen (im Oktahydrat vorkommenden) Molekeln als sogenannte Kristallmolekeln bezeichnet werden. Ihr Eintritt ins Molekül des Ce(III)-Malonats ist mit dem gegebenen Reaktionsmedium – mit der höheren Azidität der Lösung bedingt.

ZUSAMMENFASSUNG

Ce(III)-Malonat wurde in der Form des Hexahydrats und Oktahydrats hergestellt. Die hergestellten Verbindungen wurden analysiert und an Hand der RTG-Debye-Scherrer-Methode, auf Grund der IR-Spektren und aus den Ergebnissen der gravimetrischen Thermoanalyse studiert. Die Stellung der Wassermolekeln in beiden Hydratformen des Ce(III)-Malonats wurde diskutiert.

LITERATUR

- [1] *Erdmann, Wirth*, Ann. Chem., **361**, 199, 208.
- [2] *Holmberg*: Z. anorg. Chem., **53**, 89.
- [3] *Rimbach, Kilian*: Ann. Chem., **368**, 111.
- [4] *Azikov B. S., Serebrennikov V. V.*: Trudy tomskogo gos. univ. imeni Kujbischev V. V., ser. chim., **185** (3), 111 (1965).
- [5] *Azikov B. S., Serebrennikov V. V.*: Zh. neorg. chim., XII (2), 445 (1967).
- [6] *Azikov B. S., Charzeeva S. E., Grankina Z. A., Serebrennikov V. V.*: Zh. neorg. chim., XIII (7), 1 831 (1968).
- [7] *Přibil R.*: Chem. listy, **50**, 1 440 (1956).
- [8] *Mach J.*: Mh. Chem., im Druck.
- [9] *Nakamoto K.*: "Infrared Spectra of Inorganic and Coordinated Compounds". J. Wiley, New York (1963); russ. Übersetzung: izd. MIR, Moskau (1966).
- [10] *Bellamy L. J.*: "The Infrared Spectra of Complex Molecules". Methuen, London (1954); russ. Übersetz., izd. inostr. lit. Moskau (1957).
- [11] *Schmelz M. J., Nagakawa J., Mizushima S., Quagliano J. V.*: J. Am. Chem. Soc., **81**, 278 (1959).

Summary

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF Ce(III)-MALONATE

JIŘÍ MACH

The Ce(III)-malonate was prepared in the form of hexahydrate and octahydrate. The prepared compounds were analysed and by means of X-ray powder method, IR spectra and thermogravimetry analysis studied. The water molecules bond in the both hydrates of the Ce(III)-malonate was discussed.

Shrnutí

CHEMIE PRVKŮ VZÁCNÝCH ZEMIN XXV PŘÍSPĚVEK KE STUDIU MALONANU CERITÉHO

JIRÍ MACH

Malonan ceritý byl připraven ve formě hexahydrátu a oktahydrátu. Připravené sloučeniny byly analyzovány a studovány pomocí rtg, na základě IR spekter a z výsledků váhové termické analýzy. Postavení molekul vody v obou hydrátových formách malonanu ceritého bylo diskutováno.

Резюме

СТАТЬЯ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ Ce(III)-МАЛОНАТА

ИИРЖИ МАХ

Ce (III)-малонат был подготовлен в форме гексагидрата и октагидрата. Подготовленные соединения анализировались и изучались при помощи рентгена, IR спектров и на основе результатов гравиметрического термического анализа. Положение молекул воды в обеих формах гидрата Ce (III)-малоната обсуждалось.