

Komplexverbindungen der Seltenerdmetalle mit Äpfelsäure

Von

František Březina

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Palacký-Universität, Olomouc
(Olmütz, ČSSR)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Juni 1963)

Es wurde die Entstehung von Lanthanidkomplexen mit Äpfelsäure im sauren Bereich verfolgt. Aus den Ergebnissen der pH-Messungen wurden Komplexkonstanten der komplexen Ionen $[\text{LnHMal}]^{2+}$ und $[\text{LnMal}]^+$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Y}, \text{Er}$; $\text{H}_2\text{Mal} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$) bestimmt.

Im Rahmen des systematischen Studiums der Komplexverbindungen der Lanthanide* untersuchten wir die Komplexe dieser Elemente mit der Äpfelsäure.

Den Komplexverbindungen der Lanthanide mit dieser organischen Hydroxysäure als Ligand wurde bisher nur wenig Aufmerksamkeit gewidmet und in der Literatur finden wir sehr wenig Nachrichten über diese Verbindungen. Es ist bekannt¹, daß aus der konzentrierten Lösung der Lanthanidnitratre durch Natrium-malat normale Lanthanidmalate ausfallen. Bei der Reaktion der Äpfelsäure mit Cer-carbonat entsteht saures Cer(III)-malat. Einen Vergleich der Fähigkeit einiger organischer Säuren, unter ihnen auch der Äpfelsäure, mit den Seltenerdmetallen Komplexverbindungen zu bilden, finden wir einerseits in einer Arbeit *M. Cefola et al.*², andererseits in einer von *A. I. Subbotina*³. Erst in letzter Zeit beschrieben *Saxena et al.*⁴ konduktometrische Studien über die Entstehung der elektroneutralen Komplexe nach

* Vorgehende Arbeit: *F. Březina* und *J. Rosický*, *Mh. Chem.* **94**, 306 (1963).

¹ *E. Rimbach* und *H. Kilian*, *Ann. Chem.* **364**, 110 (1909).

² *M. Cefola*, *A. S. Tompa*, *A. V. Celiano* und *P. S. Gentile*, *Inorg. Chem.* **1**, 290 (1962).

³ *A. I. Subbotina*, *Trudy po Chim. i Chim. Technol.*, Bd. 1, S. 72; Gorkij, 1958.

⁴ *M. C. Saxena* und *A. K. Bhattacharya*, *J. Scient. Industr. Research* **20 B**, 127 (1961).

der Formel $[\text{Ce}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5)(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ und bestimmten ihre Dissoziationskonstante $K_d = 2,733 \cdot 10^{-3}$. *Davidenko* beschreibt dagegen⁵ die Entstehung der Komplexe der Lanthanide mit dem Anion $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5^{2-}$ und unter gewissen vereinfachten Voraussetzungen errechnet er die Komplexkonstanten für LaMal^+ und YbMal^+ .

Wir begannen das systematische Studium der Lanthanidkomplexe mit der Äpfelsäure und beschreiben in der vorliegenden Arbeit die Entstehung der Komplexe im sauren Gebiet.

Ergebnisse und Diskussion

Das Studium der Äpfelsäurekomplexe mit den Lanthaniden wurde nicht mit allen Seltenerdmetallen durchgeführt. Wir wandten unser Augenmerk nur auf einige typische Repräsentanten, einerseits der Ceritgruppe, andererseits der Yttererden. Voruntersuchungen wurden auf den Ionenaustauschern Dowex 50 W—X 2 (Na) bzw. Dowex 1—X 2 (Cl) durchgeführt. Der Kationenaustauscher resp. Anionenaustauscher wurde 2 Tage im Kontakt mit der Lösung gelassen. Die Lösungen enthielten $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ resp. $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ und Äpfelsäure, in einigen Fällen wurde das pH mit 0,1 n NaOH eingeregelt. Die Konzentration und das gegenseitige Verhältnis der Komponenten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Nach 2 Tagen wurde der Ionenaustauscher abgesaugt und der Gehalt an Lanthanid⁶ und Äpfelsäure⁷ quantitativ bestimmt und zwar in der Lösung sowie im Eluat des Ionenaustauschers. Die Untersuchung mit dem Anionenaustauscher ergab, daß die ganze Menge des Lanthanides und der größte Teil der Äpfelsäure in der Lösung blieb; im Falle des Kationenaustauschers war das Lanthanid und fast die ganze Menge der Äpfelsäure im Austauscher gebunden.

Tabelle 1. Lösungen und Ionenaustauscher

Konzentration Ln^{3+}	Mol-Verhältnis $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{H}_2\text{Mal} : \text{NaOH}$	Ionenaustauscher
La 0,01 m	1:1:0	Dowex 50 W
	1:1:0	Dowex 1
La 0,005 m	1:1:0	Dowex 50 W
	1:1:0	Dowex 1
Y 0,005 m	1:1:0	Dowex 50 W
	1:1:2	Dowex 50 W
	1:5:0	Dowex 50 W
	1:5:10	Dowex 50 W

⁵ N. K. *Davidenko*, J. anorg. Chem. (UdSSR) **7**, 2709 (1962).

⁶ R. *Přibil*, Komplexony v chemické analýze, S. 277, Praha 1957; Komplexometrie, Vol. 1 (Leipzig 1962).

⁷ V. *Frei*, Čechosl. farm. **11**, 397 (1962).

Diese Resultate beweisen die Entstehung von Kationkomplexverbindungen. Dies bestätigt auch die Elektrolyse. Sie wurde in einem V-förmigen Gefäß durchgeführt, das auf beiden Seiten in gleicher Höhe 2 Hähne hatte; unter ihnen war ein Gemisch von Lanthannitrat mit Äpfelsäure (0,04 m: 0,04 m), über ihnen war eine Lösung von 0,04 m Apfelsäure eingefüllt. Als Elektroden wurden Pt-Drähte benützt. Bei

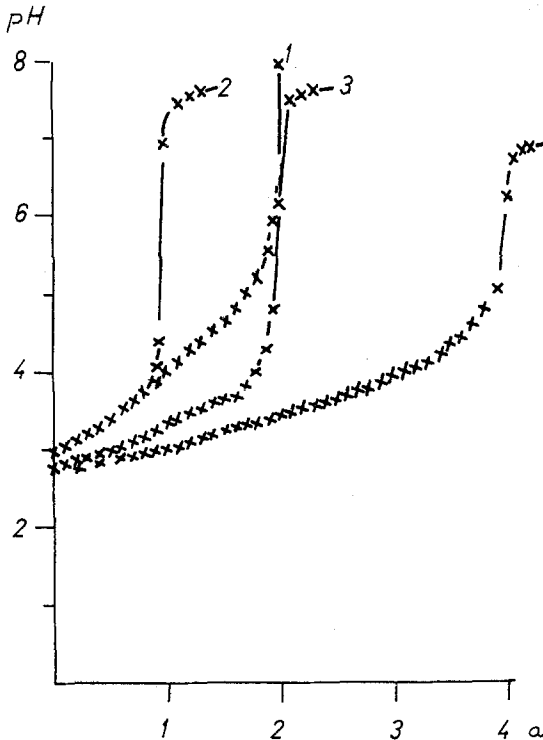


Abb. 1. pH-metrische Titration mit 0,11 n NaOH
 1 ... H₂Mal $t = 20 \pm 0,5^\circ \text{C}$
 2 ... La(NO₃)₃:H₂Mal = 1:0,5 $\alpha = \frac{\text{NaOH}}{\text{H}_2\text{Mal}}$
 3 ... La(NO₃)₃:H₂Mal = 1:1 $\mu = 0,11$
 4 ... La(NO₃)₃:H₂Mal = 1:2

teilweise geöffneten Hähnen wurde 2 Stdn. die Lösung durch Gleichstrom (140 V, 15 mA) zerlegt. Nach dieser Zeit war praktisch die ganze Menge des Lanthans im Kathodenraum (über dem Hahn) als Hydroxydform ausgeschieden, während es im Anodenraum nicht mehr nachweisbar war.

Um das Verhältnis der Komponenten zu bestimmen, wurde die Lösung des Lanthan- bzw. Yttriumnitrates und der Äpfelsäure pH-metrisch bei konstanter Ionenstärke $\mu = 0,11$ mit NaOH (0,11 n) titriert. In den titrierten Lösungen war die Konzentration des Lanthanids konstant

mit der Existenz einer ganzen Reihe von Komplexen rechnen müssen. Wir können also nicht mit einfachen Methoden die Komplexkomponenten bestimmen, sondern müssen quantitativ die Gleichgewichtssysteme mit Hilfe einer Reihe Gleichungen lösen¹⁰. In saurem Gebiet können wir, im Einklang mit unseren vorherigen Ergebnissen, die Existenz

Tabelle 2. pH-metrische Bestimmung im System
La(NO₃)₃—H₂Mal—NaOH

Mol-Verhältnis La(NO ₃) ₃ :H ₂ Mal: :NaOH	ΔpH*
3:1:0	0,47
2:1:0	0,43
1,5:1:0	0,39
1:1:0	0,42
1:1,5:0	0,30
1:2:0	0,30
3:1:0,5	0,80
2:1:0,5	0,73
1,5:1:0,5	0,72
1:1:0,5	0,72
1:1,5:0,5	0,61
1:2:0,5	0,60
3:1:1	1,24
2:1:1	1,18
1,5:1:1	1,18
1:1:1	1,15
1:1,5:1	1,09
1:2:1	0,94
3:1:1,5	1,32
2:1:1,5	1,24
1,5:1:1,5	1,23
1:1:1,5	1,23
1:1,5:1,5	1,01
1:2:1,5	0,90

* ΔpH = die Herabsetzung des pH-Wertes der Lösung der Äpfelsäure entsprechender Konzentration durch die Entstehung der Komplexe.

der Komplexionen LaHMal²⁺, LaMal⁺, La₂Mal⁴⁺ und La(HMal)₂⁺ voraussetzen. Bei der Lösung dieses Problems können wir nur diejenigen Komponenten in der Lösung beachten, deren Konzentration die gemessenen Eigenschaften stärker beeinflußt als die experimentellen Fehler. Das Kriterium, daß bei der Berechnung einzelne Punkte des Systems nur diejenigen Komplexe in Erwägung gezogen wurden, die die obige Bedingung erfüllen, ist die Konstanz der Werte der Gleichgewichts-

¹⁰ F. J. C. Rossotti und H. Rossotti, Determination of Stability Constants and other Equil. Const. in Solution, McGraw Hill, New York 1961.

konstanten der komplexen Komponenten bei der Reproduktion der Ausrechnung verschiedener Punkte des Systems. Die Ausrechnung wurde wie üblich in dem Punkt angefangen, in dem wir die minimale Menge der Komponenten voraussetzen können (meist in der Lösung mit dem Verhältnis $\text{Ln}^{3+}:\text{H}_2\text{Mal} = 1:1$)¹¹. Die gefundenen Werte wurden dann für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten weiterer Komponenten in anderen Punkten des Systems benützt. Bei der mathematischen Lösung berücksichtigten wir die Gleichung der Gesamtkonzentrationen $[\text{Ln}]$ bzw. $[\text{Mal}]$, die Dissoziationskonstanten der Äpfelsäure^{5, 12, 13} und die Bedingung der Elektroneutralität. Die Ausgangswerte für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten sind in Tab. 3 und 4 angegeben. Die gefundenen Werte der Dissoziationskonstanten und Komplexkonstanten für die Komponenten LnHMal^{2+} und LnMal^+ sind ebenfalls in Tab. 3 und 4 angegeben. Die Werte der anderen Komplexkomponenten werden zur Zeit studiert.

Tabelle 3. System $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{---H}_2\text{Mal}$
(Mol-Verhältnis 1:1)

Ln-	Konzentration Ln	pH	K_{Dis}	K_{St}
La	0,02 m	2,03	$6,69 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^3$
	0,015 m	2,14	$6,00 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^3$
	0,01 m	2,31	$6,05 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^3$
Ce	0,02 m	2,03	$6,69 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^3$
	0,015 m	2,15	$6,62 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^3$
	0,01 m	2,31	$6,05 \cdot 10^{-4}$	$1,65 \cdot 10^3$
Sm	0,04 m	1,72	$5,78 \cdot 10^{-4}$	$1,73 \cdot 10^3$
	0,02 m	2,02	$6,09 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^3$
	0,01 m	2,30	$5,48 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^3$
Y	0,04 m	1,70	$4,84 \cdot 10^{-4}$	$2,07 \cdot 10^3$
	0,02 m	2,00	$5,08 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^3$
	0,01 m	2,29	$4,95 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^3$
Er	0,04 m	1,68	$3,99 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^3$
	0,02 m	1,98	$4,09 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^3$
	0,01 m	2,28	$3,83 \cdot 10^{-4}$	$2,61 \cdot 10^3$

$$\left. \begin{array}{l} K_{\text{Dis}} = \text{Dissoziationskonstante} \\ K_{\text{St}} = \text{Stabilitätskonstante} \end{array} \right\} \begin{array}{l} [\text{LnHMal}]^{*+} \\ \mu = 0,40, t = 20 \pm 0,5^\circ \text{C} \end{array}$$

Experimenteller Teil

Die benützten Nitrats der Lanthanide waren größtenteils Handelspräparate der Reinheit „pur“, das Cer(III)-nitrat wurde aus Cerioxyd „p. a.“ hergestellt, die Äpfelsäure „pur“, (Firma Lachema) wurde zweimal um-

¹¹ V. Frei, Z. physik. Chem. im Druck.

¹² J. Čihalík, Potenciometrie, S. 707, Tab. 10, Prag 1961.

¹³ Spravočnik chimika Vol. 3, S. 505, Goschimizdat Moskau 1952.

kristallisiert. Das NaOH war „p. a.“. Die Konzentration der Lanthanidlösungen wurde chelatometrisch bestimmt⁶, die Lösung der Äpfelsäure wurde durch eine Neutralisationstiteration kontrolliert, die quantitative Bestimmung des Anions $[\text{Mal}]^{2+}$ wurde manganometrisch⁷ durchgeführt. Die pH-metrische Messung wurde mit dem „Acidimeter EK“ mit zweifacher

Tabelle 4. System $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{—H}_2\text{Mal—NaOH}$
(Konzentration $\text{Ln}^{3+} = 5 \cdot 10^{-3}$)

Ln	Molarverhältnis $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3:\text{H}_2\text{Mal}:\text{NaOH}$	pH	K_{Dis}	K_{St}
La	1:1:0,5	2,88	$2,93 \cdot 10^{-5}$	$3,41 \cdot 10^4$
	1:1:0,75	3,07	$2,78 \cdot 10^{-5}$	$3,59 \cdot 10^4$
	1:1:1	3,18	$3,26 \cdot 10^{-5}$	$3,07 \cdot 10^4$
	1:1:1,25	3,30	$2,75 \cdot 10^{-5}$	$3,63 \cdot 10^4$
	1:1:1,5	3,60	$3,40 \cdot 10^{-5}$	$2,94 \cdot 10^4$
Ce	1:1:0,5	2,86	$2,34 \cdot 10^{-5}$	$4,27 \cdot 10^4$
	1:1:0,75	3,04	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$4,35 \cdot 10^4$
	1:1:1	3,14	$2,42 \cdot 10^{-5}$	$4,13 \cdot 10^4$
	1:1:1,25	3,28	$2,09 \cdot 10^{-5}$	$4,79 \cdot 10^4$
	1:1:1,5	3,52	$2,36 \cdot 10^{-5}$	$4,24 \cdot 10^4$
Sm	1:1:0,5	2,84	$2,15 \cdot 10^{-5}$	$4,66 \cdot 10^4$
	1:1:0,75	3,03	$1,91 \cdot 10^{-5}$	$5,23 \cdot 10^4$
	1:1:1	3,10	$2,02 \cdot 10^{-5}$	$4,96 \cdot 10^4$
	1:1:1,25	3,27	$1,99 \cdot 10^{-5}$	$5,03 \cdot 10^4$
	1:1:1,5	3,48	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$4,92 \cdot 10^4$
Y	1:1:0,5	2,78	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$0,89 \cdot 10^5$
	1:1:0,75	2,88	$0,97 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^5$
	1:1:1	2,98	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^5$
	1:1:1,25	3,13	$0,86 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^5$
	1:1:1,5	3,38	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$0,89 \cdot 10^5$
Er	1:1:0,5	2,72	$6,84 \cdot 10^{-6}$	$1,46 \cdot 10^5$
	1:1:0,75	2,86	$5,93 \cdot 10^{-6}$	$1,69 \cdot 10^5$
	1:1:1	2,92	$6,56 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^5$
	1:1:1,25	3,08	$6,30 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^5$
	1:1:1,5	3,28	$6,37 \cdot 10^{-6}$	$1,57 \cdot 10^5$

$$\left. \begin{array}{l} K_{\text{Dis}} = \text{Dissoziationskonstante} \\ K_{\text{St}} = \text{Stabilitätskonstante} \end{array} \right\} \begin{array}{l} [\text{LnMal}]^+ \\ \mu = 0,11, t = 20 \pm 0,5^\circ \text{C} \end{array}$$

Stabilisierung der Spannung durchgeführt. Es wurden eine Glaselektrode und eine gesättigte Kalomelektrode benützt. Die Messungen wurden in einem Thermostat eigener Konstruktion bei $20 \pm 0,5^\circ \text{C}$ durchgeführt. Das Gesamtvolumen der Lösung bei jeder pH-metrischen Bestimmung war 30 ml. Die Konzentration an NaOH war 0,11 n, die Konzentration der anderen Lösungen ist in den Tab. angegeben. Der Apparat (Acidimeter) wurde mit Hilfe einer Reihe üblicher Puffer kontrolliert¹⁴.

¹⁴ D. I. Hitchcock und A. C. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1812 (1937); **60**, 2710 (1938).