

**Chemie der Seltenerdmetalle, 7. Mitt.\*:**  
**Tartratkomplexe des dreiwertigen Cers**

Von

**František Březina, Jaroslav Rosický\*\* und Richard Pastorek**

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Januar 1965)

Es wurde die systematische Untersuchung des Systems im sauren Bereich durchgeführt. Es wurden Stoffe der Zusammensetzung  $Ce_2(H_2T)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Ce_2(H_2T)_3 \cdot 2H_2O$ ,  $H[Ce(H_2T)_2] \cdot 2H_2O$  isoliert\*\*\*. Diese wurden röntgenographisch untersucht und es wurde ihre thermische Analyse durchgeführt. Auf Grund von pH-Messungen wurden die Dissoziationskonstanten bestimmt.

The systems were investigated in the acidic range. The compounds  $Ce_2(H_2T)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Ce_2(H_2T)_3 \cdot 2H_2O$  and  $H[Ce(H_2T)_2] \cdot 2H_2O$ \*\*\* were isolated. X-ray powder diagrams were taken, and a thermal analysis performed. The dissociation constants were determined, based upon pH-measurements.

Dem Studium der Tartratkomplexverbindungen des dreiwertigen Cers wurde bisher sehr wenig Aufmerksamkeit gewidmet. Arbeiten präparativen Charakters enthalten nicht stets nähere Beschreibungen der isolierten Stoffe. Manchmal sind sogar die Ansichten einiger Autoren verschieden.

*Czudnowicz*<sup>1</sup> bereitete als Erster Cer(III)-tartrat der Zusammensetzung:  $Ce_2(H_2T)_3 \cdot 9H_2O$ \*\*\*. *Holmberg*<sup>2</sup> beschrieb, daß sich dieses durch Erwärmen in

\* 6. Mitt.: *F. Březina, J. Rosický und R. Pastorek, Acta Univ. Palack., im Druck.*

\*\* Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Karls-Universität, Prag (ČSSR).

\*\*\*  $H_4T = C_4H_6O_6$ .

<sup>1</sup> *C. Czudnowicz, J. prakt. Chem.* **82**, 277 (1861).

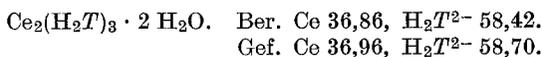
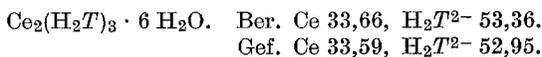
<sup>2</sup> *O. Holmberg, Z. Anorg. Allgem. Chem.* **53**, 83 (1907).

das Hexahydrat umwandelt. *Lortie*<sup>3</sup> gewann durch Lösen der Certartrate in Weinsäure einen Stoff der Zusammensetzung  $\text{H}[\text{Ce}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Wenn man zum Lösen anorganische Säuren benützte ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ), wurden nach den Angaben dieses Autors aus den viskosen Lösungen Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 3 \text{HCl} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  isoliert. Diese Stoffe wurden als sehr instabil charakterisiert; mit Wasser hydrolysierten sie sofort zu einem unlöslichen normalen Tartrat. *Zolotuchin* et al.<sup>4</sup> verfolgten das System  $\text{Ce}^{3+}-\text{H}_4\text{T}$ , in welchem das Verhältnis der Komponenten von 1:1 bis auf 1:25 geändert wurde. Das Dihydrat des Cer(III)-tartrates wurde mit Äthanol ausgeschieden. *Mironov*<sup>5</sup> erwähnt, daß ein Salz der Zusammensetzung  $\text{K}_3[\text{Ce}(\text{H}_2\text{T})_3]$  gefunden wurde. Alle diese Stoffe wurden nur analysiert, eine weitere Beschreibung fehlt. Als einzige physikalisch-chemische Studie des erwähnten Systems ist die Arbeit *Ramans*<sup>6</sup> zu nennen, der die gegenseitige Einwirkung der Ionen  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{H}_4\text{T}$  in der Lösung studierte und aus Messungen der optischen Aktivität ableitete, daß sich die genannten Ionen im Verhältnis 2:3 binden. In diesem System fehlt jedoch jeder Versuch die Gleichgewichtskonstanten zu bestimmen, mit Ausnahme der Arbeit<sup>7</sup>, in welcher das Studium der Entstehung der Cer-Komplexe mit *d,l*- und *meso*-Weinsäure verfolgt wurde, u. zw. mit Hilfe von Radioisotopen.

Unsere Arbeit befaßt sich mit dem Studium des Systems  $\text{Ce}^{3+}-\text{H}_4\text{T}-\text{NaOH}$  im sauren Bereich.

### Ergebnisse und Diskussion

Unsere präparative Arbeit wurde im sauren Bereich des Systems begonnen, wobei das molare Verhältnis der drei Ausgangssubstanzen  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{H}_4\text{T}$  und  $\text{NaOH}$  in den Werten 1:1:1, 1:1:2, 1:2:2, 1:2:4, 1:3:3, 1:3:6, 2:1:1 und 2:1:2 variiert wurde und sich stets spontan das feste  $\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ausschied, welches nach Absaugen und Waschen mit Äthanol und Äther bei 40° C getrocknet wurde. Für das Studium im Verhältnis 1:1:1 wurde  $\text{KH}_3\text{T}$ ,  $\text{NaH}_3\text{T}$  und  $\text{NH}_4\text{H}_3\text{T}$  benützt, in allen Fällen schied sich aus der Lösung das normale Certartrat aus. Aus den aufkonzentrierten Mutterlaugen wurde durch Äthanol das Dihydrat erhalten.



Die Ergebnisse des thermischen Zerfalles sind in Tab. 1 und Abb. 1 angegeben.

Das Studium des thermischen Zerfalles des kristallisierten  $\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  zeigte, daß der Stoff bei 60° C anfängt Wasser zu verlieren und

<sup>3</sup> *L. Lortie*, Ann. Chim. [10] **14**, 407 (1930).

<sup>4</sup> *V. K. Zolotuchin* und *V. V. Oščapovskij*, Ukraj. khim. J. **26**, 510 (1960).

<sup>5</sup> *N. N. Mironov* und *A. I. Mazin*, Trudy po Khim. i khim. Technol. **3**, 53 (1960).

<sup>6</sup> *R. Raman* und *B. L. Vaishya*, J. Indian Chem. Soc. **11**, 179 (1934).

<sup>7</sup> *P. G. Manning*, Canad. J. Chem. **41**, 2566 (1963).

daß der Gewichtsverlust von einem Endo-Effekt begleitet ist. Das Wasser spaltet sich kontinuierlich ab. Das Ende der Dehydratation ist vom

Tabelle 1. Der thermische Zerfall des  $\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

	DTA	GTA
60°	Anfang des 1. Endo-Effektes	Anfang des Zerfalles
110°	Höhepunkt des 1. Endo-Effektes	
172°	Ende des 1. Endo-Effektes	
185°	Anfang des 2. Endo-Effektes	
235°	Höhepunkt des 2. Endo-Effektes	
255°		Beschleunigung des Zerfalles
273°	Anfang des Exo-Effektes	
347°	1. Höhepunkt des Exo-Effektes	
540°	2. Höhepunkt des Exo-Effektes	
640°		Ende des Zerfalles

Anfang des Zerfalles des Certartrates überdeckt. Dem entspricht die Beschleunigung des Gewichtsverlustes auf der GTA-Kurve. Endprodukt des

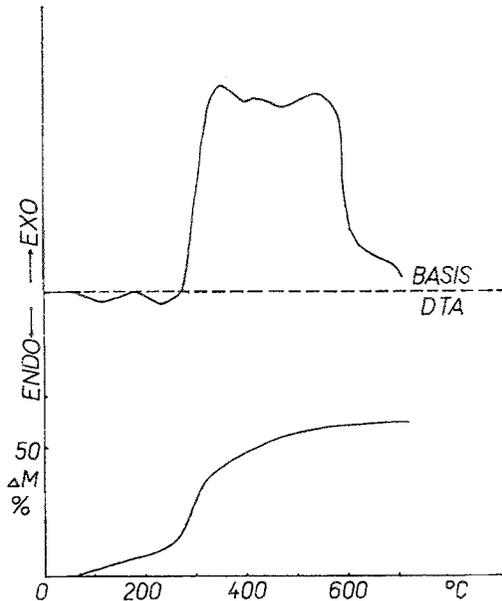


Abb. 1. Der thermische Zerfall des  $\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   
Einwaage 0,9025 g, 4,5° C/min

Zerfalles ist das Cer(IV)-oxid. Die Zusammensetzung des Endproduktes wurde durch Debyeogramme des  $\text{CeO}_2$  kontrolliert. Das Debyeogramm des Hexahydrat-Cer(III)-tartrates ist in der Tab. 2 angegeben.

Das Certartrat ist im Überschuß von gesätt. Weinsäure löslich. Aus der Lösung scheiden sich nach dem Erhitzen auf dem Wasserbad Kristalle der in Wasser wenig löslichen Säure  $\text{H}[\text{Ce}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  aus. (Ber.

Tabelle 2. Debyeogramm des  $\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HCe}(\text{H}_2\text{T})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 

$\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		$\text{HCe}(\text{H}_2\text{T})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
5,42	4	5,72	1
4,99	4	5,16	4
3,70	3	4,49	1
3,38	1	4,14	4
2,68	4	3,38	3
2,56	1	3,25	1
2,44	3	2,82	3
2,29	1	2,75	1
2,16	2	2,59	1
2,04	1	2,42	1
2,01	1	2,34	3
1,85	1	2,27	3
1,74	1	2,01	2
1,62	1	1,91	2
1,51	1	1,82	2
1,44	1	1,64	1
1 ... min.		1,51	1
4 ... max			
<i>d</i> ... in Å		1,47	1

Ce 29,60,  $\text{H}_2\text{T}^{2-}$  62,57. Gef. Ce 29,20,  $\text{H}_2\text{T}^{2-}$  63,08.) Derselbe Stoff wurde durch die Reaktion der Lösung von Cer(III)-chlorid mit gesätt. Lösung der Weinsäure im Verhältnis 1:100 isoliert. Die Ergebnisse des thermi-

Tabelle 3. Der thermische Zerfall des  $\text{H}[\text{Ce}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 

DTA		GTA
40°		Anfang des Zerfalles
80°	Anfang des Endo-Effektes	
176°	Beschleunigung des Endo-Effektes	
232°	Höhepunkt des Endo-Effektes	
265°		Beschleunigung des Zerfalles
275°	Anfang des Exo-Effektes	
365°	1. Höhepunkt des Exo-Effektes	
490°	2. Höhepunkt des Exo-Effektes	
600°		Ende des Zerfalles

schen Zerfalles dieser Säure sind in Tab. 3 und Abb. 2 angegeben. Auch in diesem Falle ist das Endprodukt des thermischen Zerfalles das Ce(IV)-oxid. Das Debyeogramm des  $\text{H}[\text{Ce}(\text{H}_2\text{T})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ist in Tab. 2 angegeben.

Bei dem Versuch, Stoffe des Typs  $Ce_2(H_2T)_3 \cdot 3 HCl \cdot 14 H_2O$  zu isolieren, entstanden viskose Lösungen, aus welchen es nur mit Hilfe einer Impfung mit einem reinen Weinsäurekristall gelang, sie zur Kristallisation zu bringen. Es wurde versucht, die gewonnenen Kristalle von der Mutterlauge zu befreien, was aber nicht ohne ihre chemische Umwandlung gelang [z. B. Hydrolyse zu  $Ce_2(H_2T)_3$  usw.] und wir können darum aus den Ergebnissen der Analyse keine verlässlichen Schlüsse ziehen. Es gelang nicht, die Arbeit *Mironovs* zu reproduzieren; es entstand ein Gemisch.

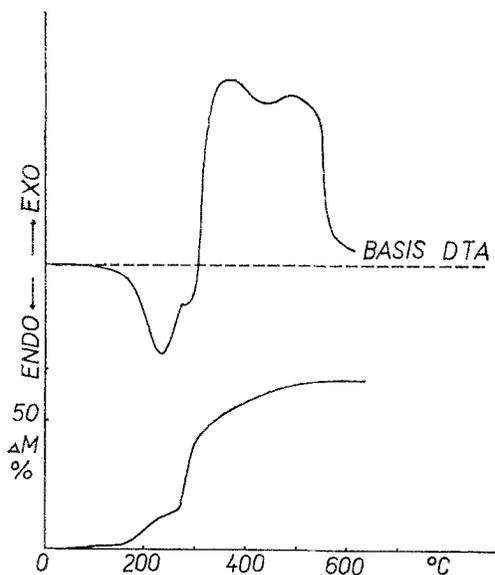


Abb. 2. Der thermische Zerfall des  $H[Ce(H_2T)_2] \cdot 2 H_2O$   
Einwaage 0,8551 g,  $4,5^\circ C/min$

Die Ergebnisse der pH-Messungen und die Dissoziationskonstanten sind in Tab. 4 angegeben.

Tabelle 4. pH-Bestimmung im System  $Ce^{3+}-H_4T$   
 $\mu = 0,3$ ;  $[Ce^{3+}]_t = 0,01$ ;  $t = 25 \pm 0,02^\circ C$

$Ce^{3+}:H_4T$	pH nach 1 Stde.	pH nach 4 Stdn.	pH nach 24 Stdn.	$K_{Dis}$
1:1	2,35	2,35	2,36	$3,24 \cdot 10^{-3}$
1:1,5	2,24	2,26	2,26	$3,38 \cdot 10^{-3}$
1:2	2,19	2,20	2,20	$3,71 \cdot 10^{-3}$
1:3	2,10	2,12	2,12	$4,27 \cdot 10^{-3}$
1,5:1	2,44	2,46	2,47	$3,44 \cdot 10^{-3}$
2:1	2,52	2,54	2,55	$3,46 \cdot 10^{-3}$
3:1	2,63	2,66	2,67	$3,38 \cdot 10^{-3}$

$$K_{Dis} = \frac{[Ce^{3+}] \cdot [H_3T^-]}{[CeH_3T^{2+}]}$$

### Experimenteller Teil

Das Cer(III)-nitrat bzw. Cer(III)-chlorid wurde aus Cer(IV)-ammoniumnitrat p. a. (Lachema) gewonnen, *d*-Weinsäure sowie alle anderen benutzten Chemikalien waren p. a. (Erzeugnisse der Fa. Lachema), Natriumhydroxid war CO<sub>2</sub>-frei. Die Cer-Mengen in den Ausgangslösungen wurden gravimetrisch [als Ce(IV)-hydroxid] und nach Oxydation des Cers potentiometrisch<sup>8</sup> bestimmt. Die Cer-Menge in den Tartraten wurde durch Glühen auf 800° C (nach vorheriger Entfernung des Na<sup>+</sup> resp. Cl<sup>-</sup>) bestimmt. Kalium wurde gravimetrisch, mit Hilfe von Tetraphenylbornatrium, die Cl<sup>-</sup>-Ionen chelatometrisch<sup>9</sup> bestimmt. Tartrat wurde manganometrisch<sup>10</sup> titriert.

DTA und GTA wurden auf Thermowaagen<sup>11</sup> durchgeführt. Das schon früher<sup>12</sup> beschriebene Gerät wurde so adjustiert, daß das Gehänge, welches die Probe trägt, noch mit einem Standard ergänzt wurde (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die Temp. bis zu 300° C wurde auf einem Thermelement abgelesen. Die Kalibration des Thermelementes wurde mit Hilfe einer Reihe von Stoffen mit genau definierten Schmelzpunkten nach der dynamischen Methode durchgeführt; Temperaturzunahme 4,5° C/min. Mit dieser Erwärmungsgeschwindigkeit wurden sämtliche thermische Analysen durchgeführt. Die Temp. wurde mit einer Genauigkeit von 3° C abgelesen. Die Registration der Kurven wurde mit Hilfe der automatischen Punktregistrationsapparatur „Regula Z 630 c“ und des Linienregistriergerätes „KBT 1 EN“ (Meßgeräte Magdeburg) durchgeführt. Die Geschwindigkeit des Registrationsbandes war in beiden Fällen 60 mm/Stde. Beide Registrationen waren synchronisiert.

Die Debyeogramme wurden auf dem Gerät Mikrometa 2 aufgenommen (Kammerdurchmesser 57,3 mm, Fa. Chirana, Co-Strahlung mit Fe-Filter, Expositionszeit 3 Stdn. bei 30 kV, 22 mA). Die Auswertung der Debyeogramme wurde visuell durchgeführt (QTK-Brücke, Fa. Metra Blansko). Die pH-Bestimmungen erfolgten mit einem Normal-*Weston*-Element und einer Wasserstoff- und einer gesätt. Kalomelektrode. Die *E<sub>r</sub>*-Werte wurden vor und nach jeder Messung mit Hilfe eines Acetat- und Hydrotartratpuffers kontrolliert. Die Messungen wurden bei 25 ± 0,02° C durchgeführt.

Die Autoren danken Herrn Dr. *J. Loub* aus dem Institut für Anorganische Chemie der Karls-Universität in Prag für die röntgenographischen Untersuchungen.

<sup>8</sup> *J. Čihalík*, Potenciometrie, S. 356, NČSAV Praha 1961.

<sup>9</sup> *R. Přibil*, Komplexony v chemické analýze, S. 301, NČSAV Praha 1957.

<sup>10</sup> *V. Frei*, Českoslov. farm. **11**, 397 (1962).

<sup>11</sup> *J. Rosický*, Thermowaagen mit direkter Kurvenregistration; DTA und GTA aus einem Muster — im Druck.

<sup>12</sup> *V. Haber, J. Rosický* und *S. Škrámovský*, Silikáty **7**, 95 (1963).