

Chemie der Seltenerdmetalle, 17. Mitt.:
Ce(III)-Verbindungen der Bernsteinsäure

Von

Jiří Mach und František Březina

Institut für Anorganische Chemie der Palacký-Universität, Olomouc, ČSSR

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 29. April 1967)

Es wurden die Verbindungen* $CeSucCl \cdot 6H_2O$, $CeSucCl \cdot 3H_2O$, $HCeSuc_2 \cdot H_2O$ und $Ce_2(CO_3)_2Suc \cdot 2H_2O$ hergestellt und auf Grund von Debyeogrammen, IR-Absorptionsspektren, der Differential- und Gravimetrischen Thermoanalyse identifiziert. Löslichkeiten und thermische Stabilitäten werden angegeben.

The Compounds $CeSucCl \cdot 6H_2O$, $CeSucCl \cdot 3H_2O$, $HCeSuc_2 \cdot H_2O$ and $Ce_2(CO_3)_2Suc \cdot 2H_2O$ were isolated and characterised by thermogravimetric analysis, I. R. spectroscopy and X-ray diffraction. The solubility of the Ce(III)-succinate and the thermic stabilities are reported.

In Fortsetzung unserer Studien über komplexe Lanthanidverbindungen mit den organischen Dicarbonsäuren als Liganden haben wir die Bildung von Ce(III)-Verbindungen der Bernsteinsäure untersucht. In der vorliegenden Arbeit charakterisieren wir eine stationäre Phase der im sauren Gebiet entstehenden Verbindungen, und zwar auf Grund von Debyeogrammen, *DTA*, *GTA* und IR-Absorptionsspektren.

Mit Ce(III)-succinaten haben sich *R. J. Meyer*¹, ferner *Czudnowicz*² befaßt, die als erste $Ce_2Suc_3 \cdot 5H_2O$ hergestellt haben. Wir selbst haben die Bildung von Ce(III)-Verbindungen mit Bernsteinsäure im Reaktionssystem $CeCl_3:H_2Suc:KOH$ begonnen, in der das molare Verhältnis der Komponenten von 1:1:1 bis zu 2:3:12 (in 50 ml Lösung) systematisch geändert wurde. Es wurde festgestellt, daß es in allen angeführten Fällen

* *Suc* = Succinat-di-anion.

¹ *R. J. Meyer*, *Z. anorg. Chem.* **33**, 113, (1903).

² *C. Czudnowicz*, *J. prakt. Chem.* **82**, 280, (1861).

zur Bildung des neutralen Ce(III)-Succinates, d. h. $Ce_2Suc_3 \cdot xH_2O$ (wobei $x = 1 - 3$) kommt, und daß sich bei höherer Hydroxidkonzentration $Ce(OH)_3$ auszuscheiden beginnt, das an der Luft in ein hydratisiertes Ceroxid übergeht.

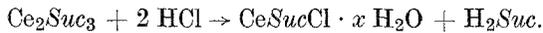
Weiters haben wir neutrales Ce(III)-Succinat aus $CeCl_3$ und Kaliumsuccinat in der Hitze hergestellt. Das ausgeschiedene weiße Gel wurde dann einige Stunden in Wasser unter Rückfluß gekocht. Ungefähr nach vier Stunden geht das Gel in weiße glänzende Kriställchen der Zusammensetzung $Ce_2Suc_3 \cdot 3H_2O$ über.

$Ce_2Suc_3 \cdot 3H_2O$. Ber. Ce 41,07, Suc^{2-} 51,02. Gef. Ce 40,93, Suc^{2-} 50,81.

Das auf solche Weise hergestellte Ce(III)-succinat, das bei 35° getrocknet wurde, ist unlöslich in Wasser, Bernsteinsäure, Essigsäure, in Kaliumsuccinat und in organischen Lösungsmitteln. In überschüssiger Bernsteinsäure wird bloß frisch ausgeschiedenes Ce(III)-Succinat-Gel gelöst. Beim Einengen auf einem Wasserbad, wird eine fein kristalline, weiße, Substanz der Zusammensetzung $HCeSuc_2 \cdot H_2O$ ausgeschieden.

$HCeSuc_2 \cdot H_2O$. Ber. Ce 35,81, Suc^{2-} 59,33. Gef. Ce 35,45, Suc^{2-} 58,63.

Beim Lösen von Ce_2Suc_3 in Chlorwasserstoffsäure wurde gefunden, daß, wenn mehr als 1 HCl pro 3 Ce-Atome angewendet wird, eine vollkommene Verdrängung der Bernsteinsäure erfolgt, während die Reaktion von $\frac{1}{2}$ Mol Ce_2Suc_3 mit $\frac{1}{2}$ Mol HCl folgendermaßen verläuft:

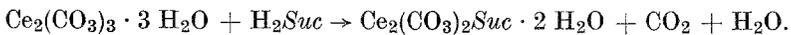


Das nichtumgesetzte Ce_2Suc_3 wurde abgesaugt und die Mutterlauge zur Kristallisation eingengt; dabei fallen plättchenförmige luftbeständige Kriställchen der Zusammensetzung $CeSucCl \cdot 6 H_2O$ aus. Durch Eindampfen bis zur Trockne wird ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver gewonnen, das mit Wasser gewaschen und bei $35^\circ C$ getrocknet wird:

$CeSucCl \cdot 6 H_2O$. Ber. Ce 35,06, Suc^{2-} 29,04, Cl 8,87.
Gef. Ce 35,03, Suc^{2-} 28,52, Cl 8,81.

$CeSucCl \cdot 3 H_2O$. Ber. Ce 40,54, Suc^{2-} 33,58, Cl 10,26.
Gef. Ce 40,26, Suc^{2-} 33,21, Cl 10,15.

Beim Lösen von $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 3 H_2O$ in Bernsteinsäure wird folgende Umsetzung beobachtet:



$Ce_2Suc(CO_3)_2 \cdot 2 H_2O$. Ber. Ce 50,74, Suc^{2-} 21,00, CO_3^{2-} 21,73.
Gef. Ce 50,66, Suc^{2-} 20,88, CO_3^{2-} 19,40.

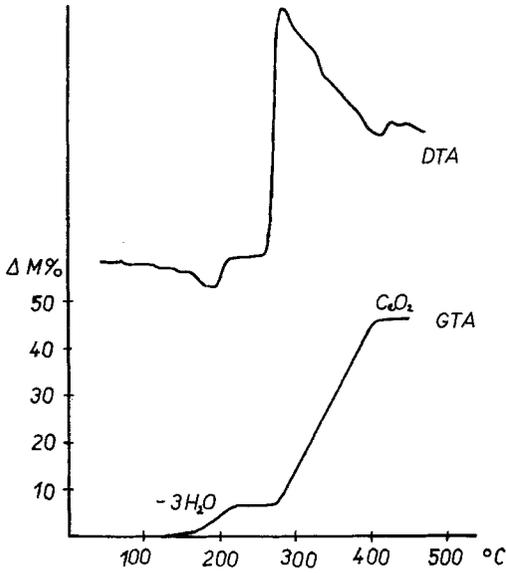


Abb. 1

Abb. 1. Der thermische Zerfall des $\text{Ce}_2\text{Suc}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Einwaage 221,3 mg

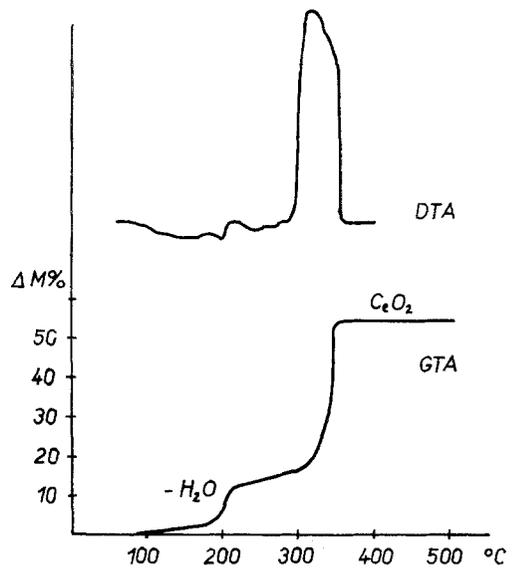


Abb. 2

Abb. 2. Der thermische Zerfall des $\text{HCeSuc}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$; Einwaage 93,7 mg

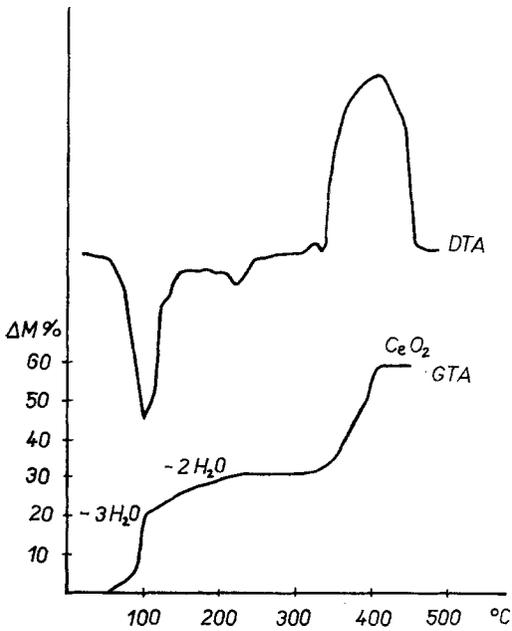


Abb. 3

Abb. 3. Der thermische Zerfall des $\text{CeSucCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Einwaage 200,8 mg

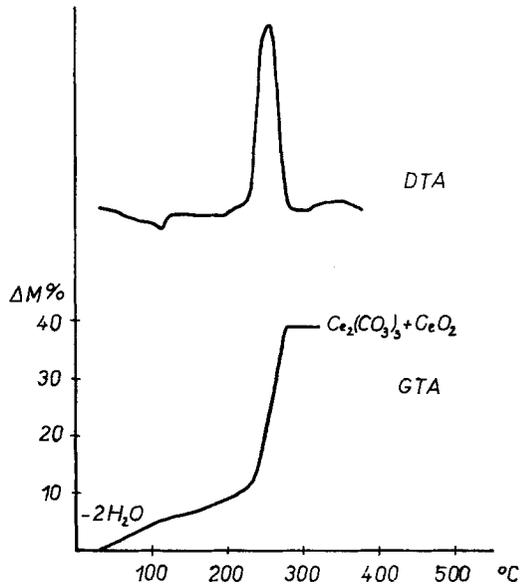


Abb. 4

Abb. 4. Der thermische Zerfall des $\text{Ce}_2\text{Suc}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Einwaage 72,5 mg

Differential- und Gravimetrische Thermoanalyse der hergestellten Verbindungen.

Abbildungen 1—4 illustrieren den thermischen Zerfall unserer neuen Verbindungen.

$CeSuc_3 \cdot 3H_2O$: An seiner *DTA*-Kurve sind zwei Effekte ersichtlich, und zwar ein bei $195^\circ C$ kulminierender *Endoeffekt*, dem ein Verlust von 3 Molekülen Wasser entspricht, und ein bei 260° beginnender *Exoeffekt*, der die Zersetzung einer organischen Komponente charakterisiert. Sein Maximum liegt bei den 287° . Diese Zersetzung wird von einer Oxydation $Ce(III) \rightarrow Ce(IV)$, die bei 410° vollendet ist, begleitet.

Tabelle 1. Debyeogramme des $CeSucCl \cdot 6H_2O$, $CeSucCl \cdot 3H_2O$, $Ce_2Suc_3 \cdot 3H_2O$, $HCeSuc_2 \cdot H_2O$ und $Ce_2(CO_3)_2Suc \cdot 2H_2O$

$CeSucCl \cdot 6H_2O$		$CeSucCl \cdot 3H_2O$		$Ce_2Suc_3 \cdot 3H_2O$		$HCeSuc_2 \cdot H_2O$		$Ce_2(CO_3)_2Suc \cdot 2H_2O$	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
17,184	5	11,627	5	14,624	2	11,627	4	16,476	5
12,748	2	7,197	5	12,357	1	8,413	2	12,357	2
11,550	1	5,357	3	10,973	1	7,611	4	9,648	4
8,788	2	5,084	3	8,240	4	7,066	4	7,758	2
8,010	3	4,837	3	7,464	2	6,386	2	7,329	3
7,197	2	4,561	2	7,197	3	5,659	2	6,491	3
6,003	1	3,861	1	6,190	1	4,958	3	5,913	3
5,659	2	3,789	3	5,743	3	4,668	3	5,218	2
5,357	1	3,611	2	5,284	3	4,317	3	4,511	1
5,022	2	3,465	2	4,668	2	4,102	1	4,097	2
4,722	4	3,269	1	4,461	1	3,861	3	3,898	3
4,561	1	3,191	1	4,140	2	3,684	1	3,494	1
4,317	1	3,072	1	3,937	2	3,524	2	3,406	1
4,183	1	2,918	1	3,789	3	3,323	2	3,191	1
4,015	1	2,670	1	3,556	1	3,143	1	3,118	1
3,898	1	2,479	2	3,406	1	2,671	1		
3,684	1	2,367	1	3,242	2	2,367	1		
3,586	1	2,194	1	3,176	1				
3,465	1	1,934	1	2,939	1				
3,323	3			2,799	1				
3,143	1			2,495	1				
3,048	1			2,367					
2,939	1								
2,780	1								
2,671	1								
2,604	2								
2,540	1								
2,252	1								
2,116	1								

I Intensität der Linien 1—5, 1 = min., 5 = max.; *d* Abstand des Kristallniveaus in Å.

$HCeSuc_2 \cdot H_2O$: Die Wasserabspaltung ist in der *DTA*-Kurve durch einen bei 80° beginnenden und bei 199° kulminierenden *Endoeffekt*

charakterisiert. Nach der Wasserabspaltung kommt es zu einer allmählichen Verbrennung der organischen Komponente, die bei 320° mit Exoeffekt kulminiert und mit der Oxydation zu CeO_2 bei 355° beendet wird.

$CeSucCl \cdot 6 H_2O$: Die in $CeSucCl \cdot 6 H_2O$ gebundene Wassermenge wird nicht auf einmal abgespalten. Beim primären charakteristischen

Tabelle 2. Wellenzahlen, Intensitäten und Zuordnung der Absorptionsmaxima der untersuchten Substanzen

$CeSucCl \cdot 6H_2O$	$CeSucCl \cdot 3H_2O$	$Ce_2Suc_2 \cdot 3H_2O$	$HCeSuc_2 \cdot 1H_2O$	$Ce_2(CO_2)_2Suc \cdot 2H_2O$	Zuordn.
3380 m	3408 m	3435 m	3430 st	3420 st	
		3390 m		3315 m	
		3300 m			v (H_2O)
2960 s		2980 s			v (C—H)
	2920 s	2920 m	2920 m	2920 s	v (CH_2)
			1755 s		
			1712 s		v (C=O)
			1672 st		
1644 ss	1638 s			1625 s	δ (H_2O)
	1574 sst	1566 sst		1552 st	v (OCO) asym.
	1531 st		1532 m	1536 st	
1515 m	1519 st			1512 st	
1467 ss	1462 m	1449 sst	1465 s	1462 st	v (OCO) sym.
1431 m	1434 st	1432 sst	1435 m		
		1417 sst		1420 st	
1405 s	1406 st	1405 sst	1405 m	1400 st	v (C—O) sym
1331 ss	1323 s	1327 s		1323 s	
	1305 m	1305 st		1300 m	
1243 ss	1280 s		1260 s		
	1231 s				
	1220 s	1218 st	1222 s	1217 s	δ (CH_2)
1177 ss	1174 s	1178 m	1178 s	1174 s	(C—C) asym.
1116 ss				1127 s	
				1106 s	
				1078 s	
	1052 ss	1055 s		1058 s	(OCO)
1028 ss	1027 ss		1032 ss	1027 s	
	1005 s	1003 s	1005 ss	1003 s	
	975 ss	979 ss	975 ss	965 s	v (C—C) asym.
948 ss	940 ss	950 s	945 ss		v (C—C) sym.
	903 ss	908 s	905 ss	900 ss	
	882 ss	880 ss	895 ss	880 ss	
				847 ss	
	818 ss	815 ss			
	735 ss	753 ss		762 ss	
	694 ss				

Wellenzahlen in cm^{-1} angeführt. Intensität: ss—sehr schwach; s—schwach; m—mittel; st—stark; sst—sehr stark.

v Valenz-, δ Deformationsschwingung.

Endoeffekt, der bei 100° kulminiert, kommt es zur Abspaltung von 3 Molekülen H₂O; zwei weitere werden allmählich bis zu 230° abgegeben; das Maximum des zweiten *Endoeffekts* liegt bei 222°. Das letzte Wassermolekül geht erst bei 332° weg. Dieser Tatsache entspricht auch der dritte *Endoeffekt*, der sich aber schon mit der Ce-Oxydation zu CeO₂ (unter Molekülabbau) überdeckt. Dieser zeigt ein Endoeffektmaximum bei 409° und wird bei 460° beendet.

Ce₂Suc(CO₃)₂ · 2 H₂O: Ein Molekül Ce₂Suc(CO₃)₂ · 2 H₂O zersetzt sich nach Abspaltung von zwei Molekülen Wasser bei 113° zu Ce₂(CO₃)₃ und CeO₂ (254°).

Die Debyeogramme sind in Tab. 1 angeführt.

Bernsteinsäure zeigt im IR die Absorption der COOH-Gruppen bei 1700 cm⁻¹. In diesem Bereich absorbiert nur HCeSuc₂ · H₂O, das also eine Säure mit dissoziationsfähigem Wasserstoff ist.

Bei allen übrigen Verbindungen tritt diese Absorption nicht auf. Statt ihr findet man die symmetrische und asymmetrische Absorption einer (OCO)-Gruppe im Bereich von 1510 bis 1575 cm⁻¹ und von 1420 bis 1470 cm⁻¹. Ferner wurden (CO)-Gruppen (1300 bis 1406 cm⁻¹) nachgewiesen. Die gebundene Wassermenge wird durch die Valenzschwingungen (3300 bis 3435 cm⁻¹) und durch eine bei 1625 bis 1645 cm⁻¹ liegende Deformationsschwingung charakterisiert. Die CH₂-Gruppen kommen zum Teil durch eine Valenzvibration bei 2920 cm⁻¹, zum Teil durch eine bei 1220 cm⁻¹ liegende Deformationsvibration zum Ausdruck. Die Zuordnungen wurden nach *Bellamy*³ und *Ševčenko*⁴ durchgeführt. Die zugeordneten Vibrationen wurden dann mit den infraroten Absorptionsspektren einer komplexen Malonsäure⁵ sowie mit weiteren auf IR-Spektren organischer Säuren und deren Salze⁶ sich beziehenden Arbeiten verglichen.

Diskussion

Die geringe Löslichkeit von Ce(III)-Succinat wurde schon von *Meyer*¹ festgestellt; man erkennt deutlich, daß man Ce₂Suc₃ nur in einem solchen Medium lösen kann, welches fähig ist, eine Ce—Suc-Bindung zu zerbrechen. Im basischen Medium geht es in ein hydratisches Cer(IV)oxid über. Das frisch (als Gel) bereitete Ce(III)-Succinat ist besser löslich als

³ *L. J. Bellamy*, Infrared Spectra of Complex Molecules, [russ. Übersetzung, Izd. inostran. lit., Moskau 1957].

⁴ *L. L. Ševčenko*, Usp. chimii **32**, 457 (1963).

⁵ *M. J. Schmelz*, *J. Nagakawa*, *S. Mizushima* und *J. V. Quagliano*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 278 (1959).

⁶ *D. T. Sawyer* und *P. J. Paulsen*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 816 (1959); *M. St. C. Flett*, J. Chem. Soc. **1951**, 962; *M. J. Schmelz*, *T. Miyazawa*, *S. Mizushima*, *T. J. Laue* und *J. V. Quagliano*, Spectrochim. Acta, **9**, 51 (1957); *R. Fichter*, Helv. Phys. Acta **13**, 309 (1940).

ein getrocknetes Präparat. Ce(III)-Succinat geht mit Kaliumsuccinat nicht in Lösung. Das Verhalten von Ce(III)- Suc^{2-} im sauren Medium bietet die Möglichkeit, einige Verbindungen mit $CeSuc_2^-$ und $CeSuc^+$ -ionen herzustellen.

Verbindung	Dissoziationsbeginn des Succinats
$CeSucCl \cdot 6H_2O$	335°
$Ce_2Suc_3 \cdot 3H_2O$	260°
$HCeSuc_2 \cdot H_2O$	210°
$Ce_2Suc(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$	150°

Experimenteller Teil

Infrarot-Absorptionsspektren wurden mit Hilfe der KBr-Technik auf einer INFRASCAN Apparat der Firma Hilger & Watts gewonnen. Die Messung wurde im Bereich von 600 bis 3500 cm^{-1} durchgeführt. Die thermische Stabilität wurde an den von „Entwicklungslaboratorien der Palacký Universität in Olmütz“ (Olomouc) entwickelten DTA- und GTA-Geräten mit Temperatursteigerung von 2,5° C/min. erreicht. Die Differenzablesung wurde visuell mit Hilfe eines Spiegelgalvanometers der Firma „Metra“, Blansko, Empfindlichkeit $6,25 \times 10^{-9}$ A/mm/m, an einer vom Galvanometer 200 cm entfernten Skala durchgeführt. Gewicht- und Temperaturzustand der GTA wurden mit Hilfe eines Sechspunktschreibers der Firma „Regula“ registriert.

Chemikalien: Cer(III)-chlorid mit der Reinheit des Cers 95–99% („Chemapol“, Prag) wurde durch Kochen mit 3proz. H_2O_2 gereinigt und aus 96proz. Äthylalkohol umkristallisiert. Das Hexahydrat enthielt 40,30% Ce. Ce-Karbonat wurde durch Fällung von $CeCl_3$ mit K_2CO_3 -Lösung gewonnen.

Die Bernsteinsäure (p. a.) stammte von der Firma „Spolana“, Neratovice. Das Kaliumhydroxid sowie das Komplexon-III (p. a.) wurden von „Lachema“, Brno, geliefert, Xylenorange von der Firma „Chemapol“, Prag.

Analysen: Das Cer wurde durch komplexometrische Titration⁷ (Dinatrium-EDTA) gegen Xylenorange in Pyridin mit Acetatpuffer pH = 5, Bernsteinsäure gravimetrisch als neutrales Silbersalz bestimmt. Das störende Cer wurde vorher als Oxalat beseitigt, die überschüssige Oxalsäure mit Calciumnitrat ausgeschieden. Die abfiltrierte Lösung wurde dann mit NaOH neutralisiert und mit überschüssigem $AgNO_3$ gefüllt. Der Niederschlag vom Silbersuccinat wurde mit Hilfe eines Filtertiegels abgesaugt und zum konstanten Gewicht bei 80° getrocknet. Chlor wurde gravimetrisch als $AgCl$ bestimmt, das Carbonat gravimetrisch als Bariumcarbonat.

⁷ R. Přebil, Chem. listy **50**, 1440 (1956).