

## Chemie der Seltenerdmetalle, 24. Mitt.\*:

### Komplexverbindungen des dreiwertigen Cers mit Malonsäure

Von

Jiří Mach

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

(Eingegangen am 12. Juni 1969)

Durch Auflösen von  $Ce_2Mal_3 \cdot 6 H_2O$ \*\* in wäßr. Malonsäure wurde die Dimalonato-Ce(III)-säure in zwei Hydratformen hergestellt:  $HCeMal_2 \cdot 2 H_2O$  und  $HCeMal_2 \cdot 3 H_2O$ .

Durch Auflösen von  $Ce_2Mal_3 \cdot 6 H_2O$  in konz. Malonat-lösungen vom Typus  $M_2^I Mal$  ( $M^I = Li, Na, K, NH_4$ ) wurden nachstehende Komplexsalze gewonnen:  $LiCeMal_2 \cdot 3 H_2O$ ,  $NaCeMal_2 \cdot 2 H_2O$ ,  $KCeMal_2 \cdot 2 H_2O$  und  $NH_4CeMal_2 \cdot 3 H_2O$ . Die Verbindungen wurden auf Grund der quantit. Analysen, Debyeogramme und IR-Spektren identifiziert. Der thermische Zerfall wurde mit Hilfe der *DTA* und *GTA* verfolgt.

In neutralen und schwach sauren Lösungen kommt es bei allen Verbindungen zur hydrolytischen Spaltung unter Ausscheidung des neutralen Ce(III)-Malonates. Bei der Dimalonato-Ce(III)-säure wurde an Hand der Löslichkeitsmethode ihre Dissoziation verfolgt.

#### *Chemistry of the Rare Earth Metals, XXIV: Complex Ce(III)-Malonates*

By dissolving  $Ce_2Mal_3 \cdot 6 H_2O$ \*\* in aqueous malonic acid, the Ce(III)-dimalonic acid was prepared in two forms:  $HCeMal_2 \cdot 2 H_2O$  and  $HCeMal_2 \cdot 3 H_2O$ .

When  $Ce_2Mal_3 \cdot 6 H_2O$  is dissolved in concd. malonate solutions of the typ  $M_2^I Mal$  ( $M^I = Li, Na, K, NH_4$ ), the following complex salts can be isolated:  $LiCeMal_2 \cdot 3 H_2O$ ,  $NaCeMal_2 \cdot 2 H_2O$ ,  $KCeMal_2 \cdot 2 H_2O$  and  $NH_4CeMal_2 \cdot 3 H_2O$ . The com-

\* 23. Mitt.: F. Březina, Mh. Chem. **100**, 1684 (1969).

\*\*  $Mal = (CH_2)(COO)_2^{2-}$ .

pounds were identified by quantitative analysis, X-ray powder photographs and IR spectra. The thermal decomposition was followed by *DTA* and *GTA*.

In neutral and weakly acidic solutions, all these compounds are hydrolyzed with the simultaneous precipitation of the neutral Ce(III)-malonates. The dissociation of Ce(III)-dimalonic acid was followed by means of a precipitation method.

Mit dem Studium der Löslichkeit neutraler Malonate von dreiwertigen Lanthaniden des Typs  $Ln_2Mal_3 \cdot x H_2O$  ( $x = 5$  oder  $6$ ) befaßten sich schon zahlreiche Autoren<sup>1-4</sup>. Einige Autoren<sup>4-7</sup> untersuchten die Entstehung der Komplexionen in malonsäurehaltigen Systemen. Diese Untersuchungen waren aber nur auf komplexe Kationen vom Typus  $LnMal^+$  beschränkt; so z. B. wurde<sup>8</sup> die Stabilität einiger Lanthanidkomplexe mit Bimalonatoliganden vom Typus  $[Ln(III)(HMal)]^{2+}$  und  $[Ln(III)(HMal)_2]^+$  untersucht. In unserer vorhergehenden Mitteilung<sup>9</sup> wurde die Dissoziation des neutralen Ce(III)-Salzes der Malonsäure im sauren Gebiet untersucht und der Existenzbereich des  $CeMal_2^-$ -anions abgegrenzt. Dies hat zum präparativen Studium der das Dimalonato-Ce(III)-anion enthaltenden Verbindungen geführt, was auch das Hauptthema der vorliegenden Arbeit bildet.

### Ergebnisse und Diskussion

Das normale Ce(III)-Malonat ist ähnlich wie andere Normalsalze des dreiwertigen Cers mit Dicarbonsäuren der aliphatischen Reihe, z. B. der Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure, ein im Wasser wenig lösliches Salz. Bei 25° C und bei der Ionenstärke  $\mu = 1,0$  ( $1m-NH_4ClO_4$ ) wurde seine Löslichkeit mit 35,8 mg pro 100 ml Lösung — auf wasserfreies Salz bezogen — festgestellt. In einer 20proz. wäßrigen Malonsäurelösung lösten sich bei 80° C etwa 2,6 g des wasserfreien Salzes. Die so hergestellte Lösung wurde allmählich auf 40—45° C abgekühlt. Nach 12stdg. Stehen (Thermostat) kam es zur Ausscheidung von glänzenden, ungefähr 2 mm

<sup>1</sup> H. Erdmann und F. Wirth, Ann. Chem. **361**, 190 (1908).

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

<sup>3</sup> E. Rimbach und H. Kilian, Ann. Chem. **368**, 110 (1909).

<sup>4</sup> I. M. Korenman und D. N. Sokolov, Trudy po chimii i chim. tehnologii [Gorkij] **1960**, 278.

<sup>5</sup> E. Gelles und G. H. Nancollas, Trans. Faraday Soc. **52**, 680 (1956).

<sup>6</sup> Y. M. Peacock und C. James, J. Chem. Soc. **1951**, 2233.

<sup>7</sup> V. I. Paramonova, A. S. Kerejcuk und A. V. Cizov, Radiochimia **5**, 63 (1963).

<sup>8</sup> C. H. Ke, P. C. Kong, H. S. Cheng und N. C. Li, J. inorg. nucl. Chem. **30**, 961 (1968).

<sup>9</sup> J. Mach, Mh. Chem. **100**, 806 (1969).

langen nadeligen Kriställchen, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{HCeMal}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  entspricht.

$\text{HCeMal}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ce 35,10, *Mal* 51,11,  $\text{H}_2\text{O}$  13,54.  
Gef. Ce 34,99, *Mal* 49,68,  $\text{H}_2\text{O}$  13,64.

Wenn man obige Lösung des Ce(III)-Malonats in der 20proz. wäbr. Malonsäure bei  $80^\circ$  mit 100 ml 10proz. wäbr. Malonsäurelösung verdünnt und allmählich im Thermostat auf  $50^\circ$  abkühlt, scheiden sich nach 12 Stdn. grobkörnige glänzende Kriställchen der Zusammensetzung  $\text{HCeMal}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  aus.

$\text{HCeMal}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ce 36,75, *Mal* 53,54,  $\text{H}_2\text{O}$  9,45.  
Gef. Ce 36,68, *Mal* 52,87,  $\text{H}_2\text{O}$  10,45\*.

Daß es sich bei dem Dihydrat und Trihydrat um chemische Individuen handelt, geht aus dem Vergleich ihrer Debyeogramme mit denen der Malonsäure und des  $\text{Ce}_2\text{Mal}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Tab. 1) klar hervor. Auch aus den

Tabelle 1. Pulverdiagramme der Dimalonato-Ce(III)-säure

$\text{HCeMal}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$		$\text{HCeMal}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$		$\text{H}_2\text{Mal}$		$\text{Ce}_2\text{Mal}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
8,030	5	6,796	4	5,500	3	7,067	4
5,356	5	5,523	5	4,702	4	5,500	5
4,312	2	4,210	5	3,763	5	4,312	2
3,763	4	3,845	2	3,538	4	3,524	2
3,377	5	3,538	2	3,302	2	3,218	5
2,645	4	3,052	2	2,951	1	2,847	2
2,436	3	2,768	3	2,685	5	2,676	4
2,257	4	2,569	3	2,497	2	2,569	1
2,114	3	2,497	3	2,346	2	2,429	1
2,005	3	2,304	3	2,229	2	2,304	4
1,975	2	2,218	3	2,139	1	2,246	2
1,825	4	1,953	5	2,065	1	2,139	2
1,780	3	1,872	1			2,060	4
1,635	2					1,953	3
1,565	2					1,797	1
1,419	1					1,729	1
1,376	1					1,665	2
1,317	1						
1,263	1						

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

IR-Spektren (Tab. 2) ist die individuelle Molekülstruktur ersichtlich. Im IR-Spektrum des  $\text{HCeMal}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  sieht man die den (COOH)-, (C=O)-, (OH)-Gruppen zugehörigen Frequenzen, woraus hervorgeht,

\* Der angeführte Wassergehalt ergibt sich als Ergänzung auf 100%.

Tabelle 2. IR-Daten (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Dimalonato-Ce(III)-säure

$\text{HCeMal}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{HCeMal}_2 \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{Mal}$	$\text{Ce}_2\text{Mal}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung
3460 st				
3380 st	3340 sst		3340 sst	$\nu (\text{H}_2\text{O})$
2920 s	2900 m	2980 st	2920 m	$\nu (\text{C—H})$
	2840 m	2880 st		
		2830 st		
	2710 s			
		2600 m		$\nu (\text{O—H})$
	2530 s			
	2460 s	2490 m		
	2320 s		2320 ss	
	1705 st	1705 sst		$\nu (\text{C=O})$
	1675 m	1675 sst		
1655 st			1692 st	
	1620 m			$\delta (\text{H}_2\text{O})$
1570 sst	1582 sst		1565 sst	$\nu (\text{OCO})$ asym.
	1528 sst			
1428 st	1452 st		1470 m	$(\text{CH}_2)$
			1445 m	
		1408 st		$\nu (\text{CO}) + \delta (\text{OH})$
		1390 st		
1382 st	1375 st	1372 st	1382 st	$\nu (\text{OCO})$ sym.
		1290 st		$\nu (\text{CO}) + \delta (\text{OH})$
1280 m	1280 m	1250 s	1280 m	$(\text{CH}_2)$
	1260 st	1230 s	1250	
1185 m	1180 s	1195 sst	1186 s	$\nu (\text{C—C})$ asym.
	1010 s	1150 st	1125 ss	
	980 m		990 s	
965 s	960 ss		970 s	$\nu (\text{C—C})$ sym.
			950 s	
	908 ss	895 m		$\pi (\text{OH})$
847 m	822 s		802 s	$(\text{OCO})$
760 s	790 s			
		745 s		$\delta (\text{COOH})$
667 m	645 st		650 st	$(\text{OCO})$

Intensität der Absorptionsbande: sst = sehr stark, st = stark, m = mittelstark, s = schwach, ss = sehr schwach.

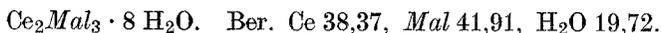
daß das Wasserstoffatom nicht in der äußeren Sphäre, sondern in der  $(\text{COOH})$ -Gruppe gebunden ist. Die bloß an das Ce(III)-Zentralatom gebundene Carboxylgruppe wird durch ihre symmetrische und asymmetrische Vibration, d. h., bei  $1385 \text{ cm}^{-1}$  [sym.  $\nu (\text{OCO})$ ], bei  $1528 \text{ cm}^{-1}$  und  $1582 \text{ cm}^{-1}$  [asym.  $\nu (\text{OCO})$ ] sichtbar. Das der Form des Dihydrates der Dimalonato-Ce(III)-säure entsprechende Spektrum weist keine den undissoziierten  $\text{COOH}$ - sowie  $\text{C=O}$ - und  $\text{OH}$ -Gruppen zuzuordnenden Banden auf, sondern nur die den symmetrischen und asymmetrischen

Vibrationen der gebundenen Carboxylgruppe entsprechenden, d. h. bei  $1382\text{ cm}^{-1}$  [sym.  $\nu(\text{OCO})$ ] und bei  $1570\text{ cm}^{-1}$  [asym.  $\nu(\text{OCO})$ ]. Auf Grund dieser Werte ist es auch möglich, Schlüsse über die Position des im Molekül der Dimalonato-Ce(III)-säure befindlichen Wasserstoffatoms zu ziehen, indem der Zusammenhang mit der Hydratation aus den IR-Spektren klar hervorgeht. Der Hydratationszustand der Dimalonato-Ce(III)-säure ist a priori von der Malonsäurekonzentration abhängig, bei der sie sich aus der wäßrigen Lösung ausscheidet. Von der Lösungskonzentration ist auch die Acidität abhängig. So kommt es bei der Konzentration von 20 g Malonsäure je 100 ml Wasser zur Ausscheidung dieser Säure in der Form des  $\text{HCeMal}_2 \cdot 3\text{ H}_2\text{O}$ -Komplexes und bei der Verdünnung auf 15 g je 100 ml Wasser in der Form  $\text{HCeMal}_2 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$ .

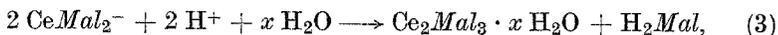
Auf Grund der thermischen Gewichts- und Differentialanalyse wurde bestätigt, daß die am Aufbau des Komplexes teilnehmenden Wassermolekeln in der ersten Koordinationssphäre des Cer-Atoms gebunden sind. Beim Trihydrat kommt es bei  $108^\circ\text{ C}$  zur Wasserabspaltung, bei  $148^\circ\text{ C}$  endet die Dehydratation. Beim Dihydrat kommt es zur Wasserabspaltung erst bei  $160^\circ\text{ C}$ ; sie geht kontinuierlich in die Verbrennung der organischen Komponente im Molekül über; s. Tab. 6.

#### Verhalten der Dimalonato-Ce(III)-säure in wäßriger Lösung

Unter normalen Bedingungen sind beide Formen der Dimalonato-Ce(III)-säure in Luft stabil. Sie lösen sich im Wasser nur sehr langsam und nur wenig auf. So haben sich z. B. in je 100 ml  $1m\text{-NH}_4\text{ClO}_4$  bei  $25^\circ\text{ C}$  0,108 g Dihydrat und unter denselben Bedingungen 0,120 g Trihydrat aufgelöst — in beiden Fällen auf wasserfr. Präparat bezogen. Bei der Auflösung erfolgt ein Konzentrationsanstieg der Wasserstoffionen, und zwar bei  $\text{HCeMal}_2 \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$  vom pH-Wert 4,85 zu 4,45, bei  $\text{HCeMal}_2 \cdot 3\text{ H}_2\text{O}$  zu 4,50. Die wachsende Konzentration der  $\text{CeMal}_2^-$ -Ionen führt bei einer bestimmten Grenzkonzentration zu ihrer hydrolytischen Spaltung, die die Ausscheidung des normalen Ce(III)-Malonats als Oktahydrat zur Folge hat. Wird die Lösung in Ruhe belassen, so geht die Hydrolyse nur allmählich unter langsamer Ausscheidung von groben Kristallen (10 bis 14 Tage) vor sich; beim Umrühren ist die Hydrolyse schon nach 30 Min. (bei  $25^\circ\text{ C}$ ) vollendet.



Der Vorgang kann mit folgendem Schema angedeutet werden:



wobei die Reaktion (1), mit der Zersetzung des Kristallgitters verbunden, als langsamste Reaktion erscheint und durch die Wasserstoffionenkonzentration beeinflusst wird. Nach Erreichung einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration wird die Reaktion (3) erfolgen. Der Dissoziationsverlauf (2) wurde unter Benutzung der *Krebs—Speakman-Methode*<sup>10</sup> auf Grund der Löslichkeit der Dimalonato-Ce(III)-säure in

Tabelle 3. Analysen der Komplexsalze

Verbindung	M <sup>I</sup> Ber. % (Gef.)	Ce Ber. % (Gef.)	Malonat Ber. % (Gef.)	H <sub>2</sub> O Ber. % (Gef.)
LiCeMal <sub>2</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	1,71 (1,71)	34,58 (34,50)	50,37 (49,75)	13,34 (13,20)
NaCeMal <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	5,71 (5,67)	34,75 (34,65)	50,61 (49,87)	8,93 (8,90)
KCeMal <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	9,32 (9,24)	33,42 (33,35)	48,67 (48,21)	8,59 (8,53)
NH <sub>4</sub> CeMal <sub>2</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	4,33 (4,26)	33,66 (33,65)	49,02 (48,62)	12,99 (12,90)

Tabelle 4. Pulverdiagramme der Komplexsalze der Dimalonato-Ce(III)-säure

LiCeMal <sub>2</sub> · 3 H <sub>2</sub> O		NaCeMal <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O		KCeMal <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O		NH <sub>4</sub> CeMal <sub>2</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
8,030	5	7,360	4	7,485	5	7,485	5
6,310	1	6,310	1	6,222	1	5,198	5
5,198	1	5,021	5	5,138	5	4,465	5
4,556	2	4,171	2	4,171	2	3,812	2
4,019	3	3,748	2	3,732	3	3,377	5
3,685	3	3,403	4	3,510	3	3,195	1
3,052	4	3,116	3	3,195	3	2,794	1
2,717	5	2,768	5	3,032	2	2,751	1
2,606	3	2,582	1	2,885	2	2,591	2
2,334	2	2,775	1	2,751	3	2,449	2
2,114	4	2,094	3	2,591	1	2,322	2
2,065	2	2,001	4	2,422	4	2,207	2
1,975	3	2,853	1	2,298	4	2,104	2
		1,780	2	2,154	4	1,966	3
		1,620	1	2,010	4	1,845	2
				1,924	5	1,644	4
				1,845	3	1,559	1
				1,787	3		
				1,614	4		
				1,508	1		

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

<sup>10</sup> H. A. Krebs und J. C. Speakman, J. Chem. Soc. 1945, 593.

HClO<sub>4</sub> bei Gegenwart von 1*m*-NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> im pH-Bereich von 4—3 verfolgt.

Als Dissoziationskonstante wurde  $pK = 5,76 \pm 0,03$  für das Dihydrat und  $pK^+ = 5,35 \pm 0,07$  für das Trihydrat gefunden.

### Salze der Dimalonato-Ce(III)-säure

*Holmberg*<sup>2</sup> hat gefunden, daß Ce(III)-Malonat in Ammoniummalonat gut löslich ist. Diese Erkenntnis wurde auch bei der Darstellung der Komplexsalze von Dimalonato-Ce(III)-säure ausgenutzt.

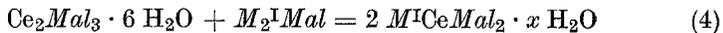
Tabelle 5. IR-Daten (in cm<sup>-1</sup>) der Komplexsalze der Dimalonato-Ce(III)-säure

LiCeMal <sub>2</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	NaCeMal <sub>2</sub> · · 2 H <sub>2</sub> O	KCeMal <sub>2</sub> · · 2 H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> CeMal <sub>2</sub> · · 3 H <sub>2</sub> O	Zuordnung
3420 sst	3420 st		3420 st	ν (H <sub>2</sub> O)
3360 sst		3380 st	3280 st	
			3200 st	
2920 m	2920 s	2920 s	2920 m	ν (C—H)
2320 s	2320 s	2320 ss	2320 s	
1665 m	1657 st	1650 st		
1650 m	1650 st			δ (H <sub>2</sub> O)
1620 st	1633 st	1615 sst		
	1605 sst			
1567 sst	1565 sst	1568 sst	1575 sst	ν (OCO) asym.
			1540 sst	
1470 m	1460 st	1455 st	1455 st	(CH <sub>2</sub> ); δ (NH <sub>4</sub> )
1445 m	1430 st	1425 st	1435 st	
1405 s	1407 st	1400 m	1400 st	
1380 st	1375 sst	1375 sst	1378 st	ν (OCO) sym.
1350 m			1345 st	
1276 s	1273 m	1265 m	1285 m	(CH <sub>2</sub> )
	1265 m	1220 s	1200 s	
1165 s	1170 m	1180 s	1175 s	ν (C—C) asym.
	1115 m		1125 s	
	1075 m			
	1020 m			
970 s	973 m	965 m	970 s	ν (C—C) sym.
955 s	965 m	948 s	940 s	
940 s	952 s	932 ss		
825 s	820 ss	815 s	803 s	(OCO)
783 s	790 ss	785 s		

Intensität der Absorptionsbande: sst = sehr stark, st = stark, m = mittelstark, s = schwach, ss = sehr schwach.

In der wäßrigen, in der Hitze gesättigten Lösung eines Alkalimetallmalonats oder Ammoniummalonats wurde bei 80—90° C das normale Ce(III)-Malonat bis zur Sättigung der Lösung gelöst. Überschüssiges

ungelöstes Salz wurde scharf abgesaugt und die konzentrierte Mutterlauge bei Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Dabei kam es allmählich zur Ausscheidung von Kristallen, deren Struktur vom benutzten Malonat abhängig ist. Das gemeinsame Reaktionsschema stellt folgende Gleichung



dar, wo im Falle, daß  $M^{\text{I}} = \text{Li}$  oder  $\text{NH}_4$ ,  $x = 3$ ; im Falle, daß  $M^{\text{I}} = \text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $x = 2$ . Die Analysenangaben für die dargestellten Substanzen sind

Tabelle 6. Übersicht der thermischen Beständigkeit aller hergestellten Verbindungen

Verbindung	Zerfallsanfang	Wasser- verlust	Org. Teil, Zerfalls- anfang	Zerfalls- ende	Endprodukt
$\text{HCeMal}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	160°	durchlaufd.	Zerfall	270°	$\text{CeO}_2$
$\text{HCeMal}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	108°	148° (— 3 $\text{H}_2\text{O}$ )	148°	340°	$\text{CeO}_2$
$\text{LiCeMal}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	120°	220° (— 3 $\text{H}_2\text{O}$ )	249°	284°	$\text{CeO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3$
$\text{NaCeMal}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	96°	205° (— 2 $\text{H}_2\text{O}$ )	231°	323°	$\text{CeO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$
$\text{KCeMal}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	durch- gängig	207° (— 2 $\text{H}_2\text{O}$ )	226°	318°	$\text{CeO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$
$\text{NH}_4\text{CeMal}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	120°	170° (— 3 $\text{H}_2\text{O}$ ) 199° (— $\text{NH}_3$ )	durch- gängig	262°	$\text{CeO}_2$

Wasserabspaltung und Ammoniumabspaltung wurden durch den ENDO-Effekt, der Zerfall der organischen Komponente durch den EXO-Effekt charakterisiert.

in Tab. 3 angeführt. Die Komplexsalze wurden weiter auf Grund der Debyeogramme (Tab. 4) und IR-Spektren (Tab. 5) identifiziert und der Verlauf ihres thermischen Zerfalls verfolgt (Tab. 6). Alle sind gut kristallisierende Verbindungen, welche unter normalen Bedingungen an der Luft stabil sind. Im Wasser kommt es aber leicht zur Spaltung unter Ausscheidung des normalen Ce(III)-Malonats, ähnlich wie bei der Dimalonato-Ce(III)-säure.

In ihren IR-Spektren weisen sie charakteristische symmetrische und asymmetrische Vibrationen des dissoziierten Carboxyls auf, wobei die bei  $1705 \text{ cm}^{-1}$  erscheinende Valenzvibration der (C=O)-Gruppe, die bei dem  $\text{HCeMal}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  sichtbar ist, fehlt. Was den Abstand zwischen symmetrischen und asymmetrischen Vibrationen des dissoziierten Carboxyls betrifft, läßt sich ein gewisser Unterschied erkennen, in Abhängigkeit von den Kationen.

Verbindung	Abstand (in $\text{cm}^{-1}$ ) $\nu(\text{OCO})_{\text{sym.}} - \nu(\text{OCO})_{\text{asym.}}$
$\text{HCeMal}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	188
$\text{HCeMal}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	197
$\text{LiCeMal}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	187
$\text{NaCeMal}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	190
$\text{KCeMal}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	193
$\text{NH}_4\text{CeMal}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	197

Aus dem Verlauf des thermischen Zerfalls geht hervor, daß das in den hergestellten Verbindungen gebundene Wasser in die erste Koordinationssphäre des Cer-Atoms tritt, was sich dadurch äußert, daß es zur Wasserabspaltung erst bei etwa 200° C kommt, wogegen die Abspaltung des sogenannten Hydratwassers um 100° C erfolgen sollte.

### Experimenteller Teil

Die pH-Messungen wurden mit dem pH-Meter pH-K der Fa. Laboratoriumsgeräte, Prag, mit hochohmiger Glaselektrode und gesätt. Kalomелеlektrode durchgeführt. Die Standardisation wurde mit Hilfe einer gesätt. sauren Kaliumtartratlösung bei 25° C durchgeführt. Pulver-Debyeogramme wurden mit Hilfe des Rtg-Geräts Mikrometa I der Fa. Chirana, Prag, mit Cu-Anode und Ni-Filter bei 22 mA/30 kV erhalten. IR-Spektren wurden mit der KBr-Technik an der Apparatur INFRASCAN der Fa. Hilger & Watts im Meßbereich von 3500—600  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Zuordnung der Absorptionsbanden wurde nach der Literatur<sup>11, 12</sup> durchgeführt und mit den Arbeiten<sup>13, 14</sup> verglichen. Die thermische Stabilität der Verbindungen wurde durch Benutzung der *DTA*- und *GTA*-Apparaturen, die in den Entwicklungslaboratorien der Palacký-Universität, Olmütz, erzeugt wurden, verfolgt. Der Temperaturanstieg war 2,5°/Min. bei der *GTA*- und 5°/Min. bei der *DTA*-Methode.

*Analysen:* Cer wurde komplexometrisch mit dem *EDTA*-Dinatriumsalz auf Xylenolorange<sup>15</sup> in Pyridin (mit Acetatpuffer, pH = 5) bestimmt.

Malonat wurde gravimetrisch als neutrales Ag-Salz bestimmt. Das störende Cer wurde vorher als Oxalat entfernt. Nach folgender Neutralisation der Lösung mit KOH auf Phenolphthalein wurde die überschüssige Oxalsäure mit Calciumnitrat gefällt und beide Niederschläge gemeinsam abfiltriert. Das Filtrat wurde auf 30—40 ml eingedampft, mit Äthanol auf 100 ml aufgefüllt und mit  $\text{AgNO}_3$  gefällt. Nach dem Absetzen (12 Stdn.) wurde der

<sup>11</sup> K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorg. and Coordin. Cpd.*, Wiley (1963); russ. Übersetzung, Izd. „MIR“, Moskau (1966).

<sup>12</sup> L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen (1954); russ. Übersetzung, Izd. inostran. lit., Moskau (1957).

<sup>13</sup> B. S. Azikov, C. E. Charzeeva, Z. A. Grankina und V. V. Serebrennikov, *J. neorg. chim.* **13**, 1831 (1968).

<sup>14</sup> M. J. Schmelz, J. Nagakawa, S. Mizushima und J. V. Quagliano, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 278 (1959).

<sup>15</sup> R. Přibíl, *Chem. listy* **50**, 1440 (1956).

Niederschlag über eine Glasfritte (Sinter 4) abgesaugt, mit 70proz. Äthanol ausgewaschen und bei 80° C bis zu konstantem Gewicht getrocknet.

Der Wassergehalt wurde aus den thermogravimetrischen Analysen bestimmt; insofern dieser in der *GTA*-Kurve durch ein deutliches Plateau definiert war.

Kalium und Ammonium wurden als Tetraphenylborate<sup>16</sup>, Natrium und Lithium nach Veraschung zum Carbonat mit HCl gegen Methylorange bestimmt.

*Chemikalien*: Das Ce(III)-chlorid (Ce-Reinheit 95—99%, Chemapol, Prag) wurde unter Kochen mit 3proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gereinigt und aus Äthylalkohol umkristallisiert. Die Malonsäure wurde von der Fa. SPOLANA, Neratovice, als reines Präparat geliefert. Die übrigen benutzten Chemikalien (p. A.) stammten von der Fa. LACHEMA, Brünn.

---

<sup>16</sup> H. Flaschka, Z. anal. Chem. **136**, 99 (1952).