

Chemie der Seltenerdmetalle, 22. Mitt.*:

Dissoziationsgleichgewichte des Ce(III)-Malonats
in mäßig saurer Lösung

Von

Jiří Mach

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

(Eingegangen am 17. Februar 1969)

Auf Grund der Löslichkeit des Ce(III)-Malonats in Perchlorsäurelösungen wurden die Dissoziationsgleichgewichte der gebildeten Komplexionen, d. h., von $[\text{CeMal}_2]^-$ und $[\text{CeMal}]^+$ untersucht. Gleichzeitig wurden auch die Löslichkeitsprodukte des Ce(III)-Malonats, u. zw.: $[\text{Ce}^{3+}]^2 [\text{Mal}^{2-}]^3$ **, $[\text{CeMal}^+]^2 [\text{Mal}^{2-}]$ und $[\text{CeMal}^+] [\text{CeMal}_2^-]$ bestimmt.

Chemistry of the Rare Earth Metals, XXII: Dissociation Equilibria of Ce(III)-Malonate in Weakly Acidic Solution

The solubility of cerous malonate in perchloric acid solutions was investigated. The dissociation equilibria of the complex ions formed, i.e. $[\text{CeMal}_2]^-$ and $[\text{CeMal}]^+$ were studied and the solubility products of the cerous malonates, i.e. $[\text{Ce}^{3+}]^2 [\text{Mal}^{2-}]^3$, $[\text{CeMal}^+]^2 [\text{Mal}^{2-}]$ and $[\text{CeMal}^+] [\text{CeMal}_2^-]$ determined.

Eine Übersicht über die bis heute untersuchten Lanthanidensysteme mit Dicarbonsäuren der aliphatischen Reihe wurde von *Yatzimirskij* und Mitarbeitern¹ gegeben. Die Autorengruppe, deren Resultate in dieser Übersicht angeführt sind, hat sich vor allem auf das Studium der Komplexbildung der Seltenerdmetalle im Oxalsäuremedium konzentriert, und

* 21. Mitt.: *R. Pastorek*, „Gleichgewichtskonstanten der Komplexpartikeln im sauren Bereich des Systems $\text{Ln}^{3+}-\text{H}_4\text{Tart}-\text{KOH}$ “, Acta Univ. Palack., im Druck.

** *Mal* = Malonat, $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4^{2-}$.

¹ *K. B. Yatzimirskij, N. A. Kostromina, Z. A. Scheka, N. K. Davidenko, E. E. Kriss und V. I. Ermolenko*, „Chimia komplexnych soedinenij redkozemelnych elementov“. Akad. Nauk, USSR 1966, S. 175.

Stabilitätskonstanten von $[\text{CeC}_2\text{O}_4]^+$, $[\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$ und $[\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ -Ionen bestimmt. Der im Malonsäuresystem verlaufenden Ce(III)-Komplexbildung wurde bis jetzt keine besondere Aufmerksamkeit gewidmet, wenn auch Stabilitätskonstanten von $[\text{LnMal}]^+$ -Ionen (in denen *Ln* ein dreiwertiges Lanthanidion vorstellt) bei der gesamten Seltenerdmetallreihe² bestimmt wurden. Die stufenweise Komplexbildung von einigen Lanthaniden mit den Bimalonaten und Bisuccinaten als Liganden wurden unlängst von *Ke et al.*³ untersucht.

Mein Beitrag knüpft an die vorangehende Mitteilung⁴ auf diesem Gebiet an, die sich mit dem Studium der Löslichkeit des Ce(III)-Succinats befaßt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchung der Löslichkeitsprodukte des Ce(III)-Malonats und seiner Dissoziationsgleichgewichte wurde nach derselben Methode durchgeführt, deren man sich in der vorangegangenen Mitteilung bedient hat, wobei ähnliche Bedingungen eingehalten wurden wie l. c.⁴

Die Löslichkeit von Ce(III)-Malonat wurde in Perchlorsäurelösung untersucht, da man die Stabilität sich gegf. bildender Ce(III)— ClO_4^- -Komplexe im Vergleich mit Malonatokomplexen vernachlässigen kann. Um die mit der Ionenstärke zusammenhängenden zufälligen Fehler zu eliminieren, wurden sämtliche Messungen bei derselben Ionenstärke der Lösungen durchgeführt, die mittels NH_4ClO_4 auf den Wert $\mu = 0,5$ eingestellt wurde. Die Perchlorsäure-Konzentration wurde im Bereich von 10^{-3} — 10^{-7} Mol/l geändert; so wurde das mäßig saure Gebiet bis zum pH 4 untersucht. Die gemessenen Werte sind in Tab. 1 angeführt.

Die in der Tabelle angeführten Ionenkonzentrationen stellen Gleichgewichtskonzentrationen dar.

Das Ce(III)-Malonat, d. h., $\text{Ce}_2\text{Mal}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, ist nur sehr wenig löslich. Seine Löslichkeit beträgt im Temperaturbereich von $25 \pm 0,2^\circ \text{C}$ bei der Ionenstärke $\mu = 0,5$ (NH_4ClO_4) $6,1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Es wurde gefunden, daß das Ce(III)-Malonat bis zum pH-Wert 5,5 diese konstante Löslichkeit aufweist. Erst von diesem Wert an nimmt die Löslichkeit mit wachsendem pH-Wert zu.

Mit Rücksicht darauf, daß die für Existenz von Ce(III)-Malonationen entscheidende Konzentration der Mal^{2-} -Ionen, d. h., $[\text{CeMal}_2]^-$ bzw.

² *I. M. Korenman* und *D. N. Sokolov*, Trudy po chimii i chim. technol., Izd. Gorkovskogo gosuniv., Gorkij 1959 (3), 350; *E. Gelles* und *G. H. Nancollas*, Trans. Faraday Soc. **52**, 680 (1956).

³ *C. H. Ke*, *P. C. Kong*, *H. S. Cheng* und *N. C. Li*, J. inorg. nucl. Chem. **30**, 961 (1968).

⁴ *J. Mach*, Mh. Chem. **99**, 1003 (1968).

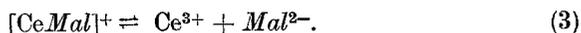
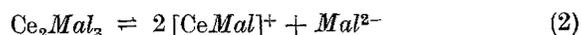
⁵ *C. E. Crouthamel* und *D. S. Martin*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 569 (1951).

Tabelle 1. Löslichkeit des Ce(III)-Malonats im Temperaturbereich $25 \pm 0,2^\circ \text{C}$ bei der Ionenstärke $\mu = 0,5$ (NH_4ClO_4)

[H ⁺] g-Ion/l	[Ce] _{total} g-Ion/l	[Mal ²⁻] g-Ion/l
Sektion A		
$3,39 \cdot 10^{-6}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$3,61 \cdot 10^{-4}$
$3,72 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$3,45 \cdot 10^{-4}$
$5,13 \cdot 10^{-6}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$2,72 \cdot 10^{-4}$
$6,76 \cdot 10^{-6}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-4}$
$7,94 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$
$11,00 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$
$11,70 \cdot 10^{-6}$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-4}$
Sektion B		
$2,09 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-5}$
$3,24 \cdot 10^{-5}$	$2,01 \cdot 10^{-3}$	$4,72 \cdot 10^{-5}$
$3,55 \cdot 10^{-5}$	$2,03 \cdot 10^{-3}$	$4,37 \cdot 10^{-5}$
$4,47 \cdot 10^{-5}$	$2,15 \cdot 10^{-3}$	$3,67 \cdot 10^{-5}$
$7,94 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$2,52 \cdot 10^{-5}$
$9,12 \cdot 10^{-5}$	$2,87 \cdot 10^{-3}$	$2,34 \cdot 10^{-5}$

[CeMal]⁺ in dem Ce³⁺—Malonsäuresystem mit wachsender Wasserstoffionen-Konzentration sehr rasch abnimmt, wurde die Dissoziation der vorliegenden Ionen unter der Voraussetzung verfolgt, daß die Existenz der [CeMal₂]⁻-Ionen nur im pH-Bereich von 5—5,5 real ist, in dem sich die Konzentration der Malonationen zwischen den Werten $1,55 \cdot 10^{-4}$ und $3,61 \cdot 10^{-4}$ bewegt. Beim pH > 5, bei dem die Gleichgewichtskonzentration der Malonationen größenordnungsmäßig hundertmal kleiner ist als die totale Cer-Konzentration in der Lösung, d. h., beim pH-Wert 4—4,7, wurde die Konzentration der [CeMal₂]⁻-Ionen vernachlässigt und im Ce³⁺—CH₂(COO)₂²⁻-System nur die Existenz von Ce³⁺- und [CeMal]⁺-Ionen in Betracht gezogen. Damit unterscheiden wir zwei Teile des Gleichgewichtssystems.

Das erste im pH-Bereich 4—4,7 liegende Gleichgewichtssystem kann man mit Hilfe folgenden Gleichungssystems beschreiben:



Der Gleichgewichtszustand der zwei ersten Reaktionen ist mit Hilfe entsprechender Löslichkeitsprodukte K_{sp} und K_{sp_2} folgendermaßen beschrieben:

$$K_{sp_1} = [\text{Ce}^{3+}]^2 [\text{Mal}^{2-}]^3; \quad K_{sp_2} = [\text{CeMal}^+]^2 [\text{Mal}^{2-}]. \quad (4)$$

Die mit Hilfe der Gl. (3) beschriebene Gleichgewichtsreaktion ist mit der Dissoziationskonstanten des $[\text{CeMal}^+]^+$ -Ions bestimmt:

$$K_{\text{I}} = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Mal}^{2-}]}{[\text{CeMal}^+]}, \quad (5)$$

die durch Substitution der aus Gl. (4) berechneten Ionenkonzentration in nachstehende Form übergeht:

$$K_{\text{I}} = \sqrt{\frac{K_{sp_1}}{K_{sp_2}}}. \quad (5a)$$

Die gesamte Cer-Gleichgewichtskonzentration in der Lösung, d. h., $[\text{Ce}]_{\text{total}}$ ist mit der Gleichung

$$[\text{Ce}]_{\text{total}} = [\text{Ce}^{3+}] + [\text{CeMal}^+] \quad (6)$$

gegeben, wo die Konzentrationen der $[\text{Ce}^{3+}]$ - und $[\text{CeMal}^+]$ -Ionen durch die Gl. (4), (5) und (5a) bestimmt sind. Wird also die Berechnung dieser Konzentrationen aus diesen Gleichungen durchgeführt und werden diese in die Gl. (6) eingesetzt, so geht diese Gleichung in die Form über:

$$[\text{Ce}]_{\text{total}} = \sqrt{K_{sp_1}} [\text{Mal}^{2-}]^{-3/2} + \sqrt{K_{sp_2}} [\text{Mal}^{2-}]^{-1/2}. \quad (7)$$

Für die Konzentrationen $[\text{Ce}]_{\text{total}}$ und $[\text{Mal}^{2-}]$ wurden dann die entsprechenden, in der Sektion B der Tab. 1 angeführten Werte eingesetzt. Dabei wurde der Wert von $[\text{Mal}^{2-}]$ aus folgender Beziehung⁶ berechnet:

$$[\text{Mal}^{2-}] = \frac{\Sigma [\text{H}_2\text{Mal}]}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K''} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K'K''}}, \quad (8)$$

wobei als Gesamtkonzentration der nichtgebundenen, im Gleichgewichtszustand befindlichen Malonsäure die der Konzentration $[\text{Ce}]_{\text{total}}$ entsprechende genommen wurde, wie es auch aus dem Gleichgewichtssystem hervorgeht. $K' = 1,397 \cdot 10^{-3}$ und $K'' = 8,0 \cdot 10^{-7}$ stellen die Dissoziationskonstanten der Malonsäure⁷ dar. Durch Lösung des Gleichungssystems vom Typus (7) wurden die Konstanten K_{sp_1} , K_{sp_2} und K_{I} (s. Tab. 2) berechnet.

Das zweite, dem pH-Bereich 5—5,5 entsprechende Gleichgewichtssystem kann man mit folgendem Gleichungssystem beschreiben:

⁶ C. Ju. Elovic und N. N. Motorina, J. neorg. khim. **30**, 386 (1956).

⁷ J. Čihálik, „Potenciometrie“. NČSAV, Prag 1961, S. 707.

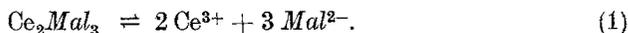
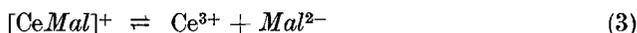


Tabelle 2. Werte von Löslichkeitsprodukten und von Dissoziationskonstanten des Ce(III)—CH₂(COO)₂²⁻-Gleichgewichtssystems [25 ± 0,2° C, Ionenstärke μ = 0,5 (NH₄ClO₄)]

K_{sp_1}	K_{sp_2}	K_{sp_3}	K_I	K_{II}
1,32 · 10 ⁻²²	1,66 · 10 ⁻¹⁰	3,83 · 10 ⁻⁷	1,19 · 10 ⁻⁶	4,34 · 10 ⁻⁴
1,74 · 10 ⁻²²	1,93 · 10 ⁻¹⁰	4,13 · 10 ⁻⁷	1,11 · 10 ⁻⁶	4,68 · 10 ⁻⁴
2,25 · 10 ⁻²²	1,94 · 10 ⁻¹⁰	4,24 · 10 ⁻⁷	1,08 · 10 ⁻⁶	4,81 · 10 ⁻⁴
1,34 · 10 ⁻²²	1,87 · 10 ⁻¹⁰	4,07 · 10 ⁻⁷	1,12 · 10 ⁻⁶	4,61 · 10 ⁻⁴
4,32 · 10 ⁻²²	1,79 · 10 ⁻¹⁰	3,98 · 10 ⁻⁷	1,15 · 10 ⁻⁶	4,51 · 10 ⁻⁴
3,27 · 10 ⁻²²	1,49 · 10 ⁻¹⁰	3,62 · 10 ⁻⁷	1,16 · 10 ⁻⁶	4,10 · 10 ⁻⁴
Mittelwert: 2,37 · 10 ⁻²²	1,78 · 10 ⁻¹⁰	3,98 · 10 ⁻⁷	1,13 · 10 ⁻⁶	4,51 · 10 ⁻⁴

Die mit den Gl. (3) und (9) beschriebenen Gleichgewichtsreaktionen hängen von den Dissoziationskonstanten der entsprechenden Ionen ab, d. h.

$$K_I = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Mal}^{2-}]}{[\text{CeMal}^+]}, \quad K_{II} = \frac{[\text{CeMal}^+][\text{Mal}^{2-}]}{[\text{CeMal}_2^-]}. \quad (11)$$

Die Reaktionen (1) und (10) sind durch Löslichkeitsprodukte wie folgt beschrieben:

$$K_{sp_1} = [\text{Ce}^{3+}]^2 [\text{Mal}^{2-}]^3, \quad K_{sp_2} = [\text{CeMal}^+][\text{CeMal}_2^-]. \quad (12)$$

Durch Einsetzen entsprechender Ionenkonzentrationen für die aus den Gl. (4) und (11) berechneten Löslichkeitsprodukte nimmt die Gl. (12) folgende Formen an:

$$K_{sp_1} = K_{sp_3} K_{II} K_I^2, \quad K_{sp_2} = K_{sp_3} K_{II}, \quad (13)$$

die zur Auflösung des gegebenen Gleichgewichtssystems angewandt werden. Die im gegebenen Gleichgewichtssystem bestehende Gesamt-Ce-Konzentration entspricht der Gleichung:

$$[\text{Ce}]_{\text{total}} = [\text{Ce}^{3+}] + [\text{CeMal}^+] + [\text{CeMal}_2^-]. \quad (14)$$

Für die Konzentrationswerte der einzelnen Ionen wurden die aus den Gl. (5) und (11) berechneten Werte unter Anwendung der Gl. (4), (12)

und (13) benutzt. Bei dieser Operation geht die Gl. (14) in folgende Form über:

$$[\text{Ce}]_{\text{total}} = \sqrt{K_{sp_3} K_{\text{II}} K_{\text{I}}^2} [\text{Mal}^{2-}]^{-3/2} + \sqrt{K_{sp_2} K_{\text{II}}} [\text{Mal}^{2-}]^{-1/2} + \sqrt{\frac{K_{sp_2}}{K_{\text{II}}}} [\text{Mal}^{2-}]^{1/2}. \quad (15)$$

Diese wurde zwecks Ausrechnung zu nachstehender Form

$$[\text{Ce}]_{\text{total}} = A [\text{Mal}^{2-}]^{3/2} + B [\text{Mal}^{2-}]^{-1/2} + C [\text{Mal}^{2-}]^{1/2} \quad (16)$$

vereinfacht. Durch Lösung des Gleichungssystems vom Typus (16), das wir durch Einsetzen der Konzentrationswerte der entsprechenden, in der Tab. 1, Sektion A, angeführten Ionen bekommen, wurden dann die Konstanten K_{II} und K_{sp_3} berechnet. Bei der Berechnung hat man von den schon bekannten Werten der Löslichkeitsprodukte K_{sp_1} und K_{sp_2} Gebrauch gemacht, die mit den Konstanten K_{II} und K_{sp_3} in der Beziehung (13) stehen. Die in diesem System erscheinende Malonsäurekonzentration wurde auf Grund der Beziehung $\Sigma [\text{H}_2\text{Mal}] = 3/2 [\text{Ce}]_{\text{total}}$, die $[\text{Mal}^{2-}]$ -Konzentration an Hand der Gl. (8) berechnet.

Das Gleichgewichtssystem $\text{Ce(III)}-\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$ kann man mit den Systemen $\text{Ce(III)}-(\text{COO})_2^{2-}$ und $\text{Ce(III)}-(\text{CH}_2)_2(\text{COO})_2^{2-}$ vergleichen (Tab. 3).

Tabelle 3. Die Ce(III)-Systeme der Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure⁴

Säure	K_{sp_1}	K_{sp_2}	K_{sp_3}	K_{I}	K_{II}	K_{III}
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$5,9 \cdot 10^{-36}$	$6,5 \cdot 10^{-17}$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ / \\ \text{CH}_2 \\ \backslash \\ \text{COOH} \end{array}$	$2,37 \cdot 10^{-22}$	$1,76 \cdot 10^{-10}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-6}$	$4,51 \cdot 10^{-4}$	—
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ / \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \backslash \\ \text{COOH} \end{array}$	$3,31 \cdot 10^{-18}$	$7,91 \cdot 10^{-10}$	$6,20 \cdot 10^{-7}$	$6,44 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	—

Der Vergleich der einzelnen Konstantenwerte bei Oxalaten, Malonaten und Succinaten zeigt die Unterschiede zwischen den Salzlöslichkeiten,

die durch Löslichkeitsprodukte ausgedrückt sind, wie auch die im sauren Gebiet auftretenden Unterschiede in der Ionenstabilität. Diese Unterschiede können auf die Deformation der Cer-Bindung mit den entsprechenden Liganden zurückgeführt werden, die mit zunehmender Liganden-größe in der Reihenfolge: Oxalat—Malonat—Succinat anwachsen. In derselben Reihenfolge nimmt auch die Löslichkeit der Neutralsalze zu und sinkt die Stabilität der Komplexionen mit dreiwertigem Cer.

Experimenteller Teil

Die Löslichkeit von Ce(III)-Malonat wurde mit Hilfe derselben Methode untersucht, die in der am Anfang dieses Artikels zitierten Arbeit⁴ beschrieben wurde. In den Gleichgewichtslösungen wurde die Gesamtkonzentration des Ce(III) durch komplexometrische Titration mittels Xylenolorange bestimmt⁸. Für die Herstellung von $Ce_2Mal_3 \cdot 6 H_2O$ wurde $Ce(SO_4)_2$ (mit 98% Ce-Reinheit) der Fa. Carlo Erba benützt. Die übrigen Chemikalien (p. A.) wurden von der Fa. Lachema geliefert.

⁸ R. Přebyl, Chem. listy **50**, 1440 (1956).