

Chemie der Seltenerdmetalle, 12. Mitt.:

pH-metrische Bestimmung
des Systems $Ln^{3+} - H_4T^{***} - KOH$ im sauren Bereich

Von

Richard Pastorek und František Březina

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

(Eingegangen am 4. April 1966)

Auf Grund von pH-Messungen wurden die erste und zweite Dissoziationskonstante der Weinsäure und Dissoziationskonstanten der Komplexionen LnH_2T^+ , $Ln_2H_2T^{4+}$, $Ln(H_2T)_2^-$ und $LnHT$ bestimmt.

The first and second constant of dissociation of tartaric acid, and the constants of dissociation of the complex ions LnH_2T^+ , $Ln_2H_2T^{4+}$, $Ln(H_2T)_2^-$ and $LnHT$ were determined, making use of pH-measurements.

Mit dem Studium des Systems $Ln^{3+} - H_4T - KOH$ in wässriger Lösung befaßten sich schon einige Autoren.

Mit Hilfe der potentiometrischen Titration stellen *U-Czin-Guan* und *Sjuj Guan-sjan*¹ die Entstehung der Ionen LaH_2T^+ und $La(H_2T)_2^-$ mit Stabilitätskonstanten $\log K_1 = 3,06 \pm 0,02$ und $\log K_2 = 1,19 \pm 0,02$ fest. *Davidenko*² bestimmte mittels der Löslichkeitsmethode die Dissoziationskonstanten der Komplexe $LaH_2T^+ = (4,4 \pm 2,3) \cdot 10^{-3}$ und $La(H_2T)_2^- = 4,1 \pm 2,1 \cdot 10^{-2}$. Derselbe Autor³ benützte die potentiometrische Titration

* Zugl. 30. Mitt. der Reihe: Koordinationsverbindungen mit organischen Hydroxysäuren.

** $Ln^{3+} = La^{3+}, Ce^{3+}$.

*** $H_4T = C_4H_6O_6$.

¹ *U-Czin-Guan* und *Sjuj Guan-sjan*, *Kesue Tunbao* No 10, 330 (1959); Refer. *J. Khim.* [russ.] **1960**, 26046.

² *N. K. Davidenko*, *Redkozemel. elementy* S. 149; *Izd. Akad. Nauk SSSR Ref. J. Khim.* [russ.] **21/V/36** (1964).

³ *N. K. Davidenko* und *V. F. Deribon*, *J. neorg. Khim.* **11**, 99 (1966).

zur Bestimmung die Dissoziationskonstanten der Komplexe $\text{LaH}_2\text{T}^+ = (0,8 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$ und $\text{CeH}_2\text{T}^+ = (1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$. Stepanov und Mitarbeiter⁴ bestimmten mit Hilfe der Elektromigration und Potentiometrie die Stabilitätskonstanten der Komplexe $\text{CeH}_2\text{T}^+ = (2,9 \pm 1,0) \cdot 10^3$, $\text{Ce}(\text{H}_2\text{T})_2^- = (7,4 \pm 3,0) \cdot 10^2$, $\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{T})_2^{2+} = 6 \cdot 10^{10}$ und $\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{T})_3 = 5 \cdot 10^{14}$ und endlich bestimmte Manning⁵ die Dissoziationskonstanten $\text{LaH}_2\text{T}^+ = 1,8 \cdot 10^{-4}$; $\text{La}(\text{H}_2\text{T})_2^- = 9,5 \cdot 10^{-4}$, $\text{CeH}_2\text{T}^+ = 1,5 \cdot 10^{-7}$, $\text{Ce}(\text{H}_2\text{T})_2^- = 4,8 \cdot 10^{-7}$ mit Hilfe von Radioisotopen.

Das Ziel unserer Arbeit war das systematische Studium der Systeme $\text{La}^{3+}-\text{H}_4\text{T}-\text{KOH}$ und $\text{Ce}^{3+}-\text{H}_4\text{T}-\text{KOH}$ im sauren Bereich und die Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Komplexe, welche in diesem Systemen existieren.

Ergebnisse und Diskussion

In vorangehenden Mitteilungen^{6, 7} beschäftigten wir uns unter anderem mit dem Studium des Systems $\text{Ln}^{3+}-\text{H}_4\text{T}$, und wir wiesen hier die Existenz der Komplexe des Typs $\text{LnH}_3\text{T}^{2+}$ nach. In der vorliegenden Arbeit verfolgten wir mit Hilfe der Punkttitration mit KOH die Verhältnisse $\text{LnCl}_3:\text{H}_4\text{T}$ (1:1, 1:2, 2:1). Das pH der Lösungen wurde eine Stunde und vier Stunden nach der Vermischung gemessen; meistens waren die pH-Werte nach 4 Stunden die gleichen wie die nach einer Stunde. Eine Ausnahme bildeten die Lösungen mit dem Molarverhältnis $\text{LnCl}_3:\text{H}_4\text{T}:\text{KOH} =$

Tabelle 1. pH-Bestimmung der ersten Dissoziationskonstanten der Weinsäure

| | pH | K_{Diss} | |
|---|------|----------------------|--|
| H_4T | | | |
| 0,8 m | 1,56 | $0,98 \cdot 10^{-3}$ | |
| 0,4 | 1,70 | $1,05 \cdot 10^{-3}$ | |
| 0,2 | 1,86 | $1,03 \cdot 10^{-3}$ | |
| 0,1 | 2,04 | $0,91 \cdot 10^{-3}$ | |
| 0,05 | 2,12 | $0,91 \cdot 10^{-3}$ | |
| $\text{Na}_{0,5}\text{H}_{3,5}\text{T}$ | | | |
| 0,8 m | 2,89 | $1,30 \cdot 10^{-3}$ | |
| 0,4 | 2,90 | $1,28 \cdot 10^{-3}$ | |
| 0,2 | 2,91 | $1,26 \cdot 10^{-3}$ | |
| 0,1 | 2,92 | $1,26 \cdot 10^{-3}$ | |
| 0,05 | 2,95 | $1,23 \cdot 10^{-3}$ | |
| | | | $K_{\text{Diss}} = K_{\text{H}_4\text{T}} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{T}^-]}{[\text{H}_4\text{T}]}$ |
| | | | Mittelwert: $(1,10 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$ |

⁴ A. V. Stepanov, V. P. Švedov und A. P. Rožnov, J. neorg. Khim. **10**, 1379 (1965).

⁵ P. G. Manning, Canad. J. Chem. **41**, 2566 (1963).

⁶ F. Březina, J. Rosický und R. Pastorek, Mh. Chem. **96**, 553 (1965).

⁷ F. Březina und J. Rosický, Mh. Chem. **96**, 1025 (1965).

Tabelle 2. pH-Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten der Weinsäure

| | pH | K_{Diss} | |
|---|------|----------------------|---|
| NaH_2T | | | |
| 0,2 m | 3,50 | $9,19 \cdot 10^{-5}$ | |
| 0,1 | 3,52 | $8,44 \cdot 10^{-5}$ | |
| 0,05 | 3,56 | $7,14 \cdot 10^{-5}$ | |
| $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{T}$ | | | |
| 0,4 m | 4,06 | $8,71 \cdot 10^{-5}$ | |
| 0,2 | 4,08 | $8,32 \cdot 10^{-5}$ | |
| 0,1 | 4,09 | $8,13 \cdot 10^{-5}$ | $K_{\text{Diss}} = K_{\text{H}_3\text{T}} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{T}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{T}^-]}$ |
| 0,05 | 4,11 | $7,76 \cdot 10^{-5}$ | |
| 0,05 | 4,11 | $7,76 \cdot 10^{-5}$ | Mittelwert: $(8,24 \pm 0,48) \cdot 10^{-5}$ |

Tabelle 3. pH-Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes LaH_2T^+ ; $[\text{La}^{3+}] = 0,01 \text{ m}$

| $\text{La}^{3+} : \text{H}_2\text{T} : \text{KOH}$ | pH | K_{Diss} | |
|--|------|----------------------|--|
| 1:1:0,1 | 2,41 | $2,30 \cdot 10^{-4}$ | ↓ = Niederschlag von $\text{La}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ |
| 1:1:0,3 | 2,51 | $2,33 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1:1:0,5 | 2,61 | $2,33 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1:1:0,7 | 2,72 | $2,37 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1:1:0,9 | 2,79 | ↓ | |
| 1:2:0,1 | 2,25 | $2,01 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1:2:0,3 | 2,31 | $1,92 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1:2:0,5 | 2,37 | $1,73 \cdot 10^{-4}$ | $K_{\text{Diss}} = \frac{[\text{La}^{3+}][\text{H}_2\text{T}^{2-}]}{[\text{LaH}_2\text{T}^+]}$ |
| 1:2:0,7 | 2,43 | $1,63 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1:2:0,9 | 2,44 | ↓ | Mittelwert: $(2,08 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$ |

Tabelle 4. pH-Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes $\text{La}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$; $[\text{La}^{3+}] = 0,02 \text{ m}$

| $\text{La}^{3+} : \text{H}_2\text{T} : \text{KOH}$ | pH | K_{Diss} | |
|--|------|----------------------|--|
| 2:1:0,1 | 2,37 | $5,00 \cdot 10^{-6}$ | ↓ = Niederschlag von $\text{La}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ |
| 2:1:0,2 | 2,42 | $5,04 \cdot 10^{-6}$ | |
| 2:1:0,3 | 2,46 | $4,64 \cdot 10^{-6}$ | |
| 2:1:0,4 | 2,51 | $4,64 \cdot 10^{-6}$ | $K_{\text{Diss}} = \frac{[\text{La}^{3+}]^2[\text{H}_2\text{T}^{2-}]}{[\text{La}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}]}$ |
| 2:1:0,5 | 2,55 | $4,55 \cdot 10^{-6}$ | |
| 2:1:0,6 | 2,59 | ↓ | Mittelwert: $(4,77 \pm 0,24) \cdot 10^{-6}$ |

= 1:1:2,1 bis 2,5, wo die pH-Werte erst nach 24 Stunden konstant wurden. Bei Lösungen, die Ce^{3+} enthalten, wurden nach 24 Stunden konstante pH-Werte nur für die Verhältnisse 1:1:2,1 bis 2,3 gemessen. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten wurde darum in diesem Falle auf Grund der Ergebnisse der pH-Messungen in zwei verschiedenen konzentrierten Ausgangslösungen durchgeführt. Die Dissoziationskonstan-

Tabelle 5. pH-Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes $\text{La}(\text{H}_2\text{T})_2^-$; $[\text{La}^{3+}] = 0,001 \text{ m}$

| $\text{La}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$ | pH | K_{Diss} | |
|--|------|----------------------|--|
| 1:2:2 | 3,51 | $4,41 \cdot 10^{-7}$ | $K_{\text{Diss}} = \frac{[\text{La}^{3+}] [\text{H}_2\text{T}^{2-}]^2}{[\text{La}(\text{H}_2\text{T})_2^-]}$ |
| 1:2:2,1 | 3,54 | $4,14 \cdot 10^{-7}$ | |
| 1:2:2,2 | 3,58 | $4,55 \cdot 10^{-7}$ | |
| 1:2:2,3 | 3,61 | $4,18 \cdot 10^{-7}$ | |
| 1:2:2,4 | 3,64 | $3,82 \cdot 10^{-7}$ | |
| 1:2:2,5 | 3,71 | $4,49 \cdot 10^{-7}$ | |

Tabelle 6. pH-Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes LaHT ; $[\text{La}^{3+}] = 0,01 \text{ m}$

| $\text{La}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$ | pH | K_{Diss} | |
|--|------|----------------------------------|---|
| 1:1:2,1 | 5,57 | $1,88 \cdot 10^{-11} \downarrow$ | $\downarrow = \text{Niederschlag von}$ $\text{LaHT} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| 1:1:2,2 | 5,73 | $2,38 \cdot 10^{-11} \downarrow$ | |
| 1:1:2,3 | 5,95 | $2,20 \cdot 10^{-11} \downarrow$ | $K_{\text{Diss}} = \frac{[\text{La}^{3+}] [\text{HT}^{3-}]}{[\text{LaHT}]}$ |
| 1:1:2,4 | 6,08 | $1,68 \cdot 10^{-11} \downarrow$ | |
| 1:1:2,5 | 6,20 | $1,24 \cdot 10^{-11} \downarrow$ | |
| | | | Mittelwert: $(1,88 \pm 0,31) \cdot 10^{-11}$ |

Tabelle 7. pH-Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes CeH_2T^+ ; $[\text{Ce}^{3+}] = 0,01 \text{ m}$

| $\text{Ce}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$ | pH | K_{Diss} | |
|--|------|----------------------|---|
| 1:1:0,1 | 2,37 | $1,52 \cdot 10^{-4}$ | $\downarrow = \text{Niederschlag von}$ $\text{Ce}_2(\text{H}_2\text{T})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 1:1:0,3 | 2,47 | $1,64 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1:1:0,5 | 2,57 | $1,69 \cdot 10^{-4}$ | $K_{\text{Diss}} = \frac{[\text{Ce}^{3+}] [\text{H}_2\text{T}^{2-}]}{[\text{CeH}_2\text{T}^+]}$ |
| 1:1:0,7 | 2,67 | $1,62 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1:1:0,9 | 2,77 | $1,58 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1:1:1 | 2,82 | $1,51 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1:1:1,1 | 2,86 | \downarrow | |
| 1:2:0,1 | 2,23 | $1,59 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1:2:0,3 | 2,28 | $1,33 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1:2:0,5 | 2,33 | $1,20 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1:2:0,7 | 2,40 | $1,26 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1:2:0,9 | 2,45 | $1,11 \cdot 10^{-4}$ | |
| 1:2:1 | 2,49 | $1,17 \cdot 10^{-4}$ | Mittelwert: $(1,45 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$ |
| 1:2:1,1 | 2,53 | \downarrow | |

ten der Komplexe wurden unter der Voraussetzung, daß immer nur ein einziger Komplex existiert, durch das Lösen der Gleichungen der Elektroneutralität und durch die Benützung der Dissoziationskonstanten der Weinsäure bestimmt. Die erste ($K_{\text{H}_4\text{T}} = [\text{H}^+] [\text{H}_3\text{T}^-] / [\text{H}_4\text{T}] = 1,10 \cdot 10^{-3}$) und die zweite ($K_{\text{H}_3\text{T}^-} = [\text{H}^+] [\text{H}_2\text{T}^{2-}] / [\text{H}_3\text{T}^-] = 8,24 \cdot 10^{-5}$) wurden durch pH-Messungen der Lösungen von H_4T und $\text{Na}_{0,5}\text{H}_{3,5}\text{T}$ ($\text{H}_4\text{T} : \text{NaOH} =$

Tabelle 8. pH-Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes $Ce_2H_2T^{4+}$; $[Ce^{3+}] = 0,02 m$

| Ce^{3+} ; H_4T : KOH | pH | K_{Diss} | |
|--------------------------|------|----------------------|--|
| 2:1:0,1 | 2,27 | $1,28 \cdot 10^{-6}$ | ↓ = Niederschlag von $Ce_2(H_2T)_3 \cdot 6H_2O$ |
| 2:1:0,3 | 2,35 | $1,50 \cdot 10^{-6}$ | |
| 2:1:0,5 | 2,45 | $1,75 \cdot 10^{-6}$ | $K_{Diss} = \frac{[Ce^{3+}]^2 [H_2T^{2-}]}{[Ce_2H_2T^{4+}]}$ |
| 2:1:0,7 | 2,55 | $1,72 \cdot 10^{-6}$ | |
| 2:1:0,8 | 2,61 | $1,79 \cdot 10^{-6}$ | |
| 2:1:0,9 | 2,67 | $1,77 \cdot 10^{-6}$ | |
| 2:1:1 | 2,72 | $1,59 \cdot 10^{-6}$ | |
| 2:1:1,1 | 2,77 | $1,38 \cdot 10^{-6}$ | |
| 2:1:1,3 | 2,86 | ↓ | |

Tabelle 9. pH-Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes $Ce(H_2T)_2^-$; $[Ce^{3+}] = 0,001 m$

| Ce^{3+} ; H_4T : KOH | pH | K_{Diss} | |
|--------------------------|------|----------------------|---|
| 1:2:2 | 3,44 | $1,65 \cdot 10^{-7}$ | $K_{Diss} = \frac{[Ce^{3+}] [H_2T^{2-}]^2}{[Ce(H_2T)_2^-]}$ |
| 1:2:2,1 | 3,47 | $1,64 \cdot 10^{-7}$ | |
| 1:2:2,2 | 3,51 | $1,83 \cdot 10^{-7}$ | |
| 1:2:2,3 | 3,55 | $1,99 \cdot 10^{-7}$ | |
| 1:2:2,4 | 3,60 | $2,39 \cdot 10^{-7}$ | |

Tabelle 10. pH-Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes $CeHT$

| Ce^{3+} ; H_4T : KOH | Ce^{3+} | pH | K_{Diss} | |
|--------------------------|-----------|------|-------------------------|---|
| 1:1:2,1 | 0,001 m | 5,64 | $4,17 \cdot 10^{-12}$ | ↓ = Niederschlag von $CeHT \cdot 4H_2O$ |
| | 0,01 | 4,92 | $3,64 \cdot 10^{-12}$ ↓ | |
| 1:1:2,2 | 0,001 | 5,87 | $3,41 \cdot 10^{-12}$ | $K_{Diss} = \frac{[Ce^{3+}] [HT^{3-}]}{[CeHT]}$ |
| | 0,01 | 5,14 | $4,29 \cdot 10^{-12}$ ↓ | |
| 1:1:2,3 | 0,001 | 6,08 | $3,40 \cdot 10^{-12}$ | |
| | 0,01 | 5,30 | $3,93 \cdot 10^{-12}$ ↓ | |

= 1:0,5) bzw. NaH_3T (H_4T :NaOH = 1:1) und $Na_{1,5}H_{2,5}T$ (H_4T :NaOH = 1:1,5) bei verschiedenen Konzentrationen, wie in Tab. 1 und 2 angegeben, bestimmt. Der Wert der dritten Dissoziationskonstante wurde aus der Literatur⁸ übernommen ($K_{H_2T^{2-}} = [H^+] [HT^{3-}] / [H_2T^{2-}] = 1,62 \cdot 10^{-16}$). Die Ergebnisse des Studiums der Systeme $Ln^{3+}-H_4T-KOH$ im sauren Bereich, zusammen mit den berechneten Dissoziationskonstantenwerten der Komplexe, sind in den Tab. 3—10 angegeben. Durch Vergleich der Dissoziationskonstanten der Komplexe des Lanthans, Cers und Yttriums mit Weinsäure kommen wir zum Resultat, daß die stabilsten Komplexe in allen Fällen Yttrium gibt, also das Element, das von den

⁸ V. Frei, Collect. Czechosl. Chem. Communic. **27**, 2450 (1962).

untersuchten den kleinsten Ionenradius hat. Umgekehrt wiederum gibt Lanthan, dessen Ionenradius im Vergleich zum Cer und Yttrium der größte ist, die am wenigsten stabilen Komplexe, wie aus Tab. 11 zu sehen ist.

Tabelle 11

| r | LnH_2T^+ | $Ln_2H_2T^{4+}$ | $Ln(H_2T)_2^-$ | $LnHT$ | |
|-----|------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| La | 1,22 | $2,08 \cdot 10^{-4}$ | $4,77 \cdot 10^{-6}$ | $4,25 \cdot 10^{-7}$ | $1,88 \cdot 10^{-11}$ |
| Ce | 1,18 | $1,45 \cdot 10^{-4}$ | $1,60 \cdot 10^{-6}$ | $1,90 \cdot 10^{-7}$ | $3,81 \cdot 10^{-12}$ |
| Y | 1,06 | $8,45 \cdot 10^{-5}$ | $1,08 \cdot 10^{-6}$ | $1,30 \cdot 10^{-7}$ | $1,36 \cdot 10^{-13}$ |

r . . . Ionenradius in Å nach *Herlinger*¹⁰.

Experimenteller Teil

Das Lanthanchlorid wurde aus 99,9% La_2O_3 (Fa. Sojuzchimexport) durch Lösen in verd. HCl bereitet. Cer(III)-chlorid wurde aus 99,9proz. CeO_2 (Fa. Lachema) hergestellt, welches erst in $Ce(SO_4)_2$ und dann mittels 25proz. wäbr. NH_3 in $Ce(OH)_4$ umgewandelt wurde; das $Ce(OH)_4$ wurde in konz. HCl gelöst und in die dunkelrote Lösung von $H_2[CeCl_6]$ übergeführt, welche beim Erhitzen mit 3proz. H_2O_2 Ce(III)-chlorid gab. KOH und NaOH waren CO_2 -frei. Alle benützten Chemikalien waren p. a. (Erzeugnisse der Fa. Lachema). Die benützten analytischen Methoden waren die gleichen, wie in unserer Arbeit⁹.

Die pH-Messungen wurden nach der Kompensationsmethode mit einer QTK-Brücke (Fa. Metra, Blansko) gegen ein Normal-Weston-Element mit Hilfe einer Wasserstoff- und einer gesätt. Kalomelelektrode durchgeführt. Die E_p -Werte wurden täglich vor und nach den Messungen mit Hilfe eines Acetat- und Hydrogentartratpuffers kontrolliert; gemessen wurde bei $25^\circ \pm \pm 0,2^\circ C$. Die Ausgangskonzentrationen der benützten Lösungen waren 0,1 *m* oder 0,01 *m*. Die Lösungen wurden gemischt und mit destill. Wasser auf 20 ml aufgefüllt. Die Ionenstärke wurde im Hinblick auf¹¹ nicht eingehalten.

⁹ R. Pastorek, F. Březina und J. Rosický, Mh. Chem. **97**, 452 (1966).

¹⁰ E. Herlinger, Z. Kryst. **93**, 399 (1936); R. C. Vickery, Chem. of the Lanthanons, Butterworth, London 1953.

¹¹ V. Frei, Collect. Czechosl. Chem. Communic. **30**, 1402 (1965).