

Chemie der Seltenerdmetalle, 19. Mitt.*:

Dissoziation des Ce(III)-succinats im sauren Gebiet

Von

Jiří Mach

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

(Eingegangen am 18. Dezember 1967)

Die Dissoziation von $Ce_2Suc_3 \cdot 3 H_2O$ ** in Perchlorsäure-Lösungen wurde verfolgt und die Dissoziationskonstanten der Succinationen: $(CeSuc)^+$ und $(CeSuc_2)^-$ unter Benützung einer Löslichkeitsmethode in $1m-NH_4ClO_4$ -Lösung bei $25^\circ C$ bestimmt. Die Löslichkeitsprodukte von Ce_2Suc_3 : $[Ce^{3+}]^2[Suc^{2-}]^3$, $[CeSuc^+]^2[Suc^{2-}]$, $[CeSuc^+][CeSuc_2^-]$ wurden bestimmt.

The dissociation of $Ce_2Suc_3 \cdot 3 H_2O$ in perchloric acid solutions was investigated. The dissociation constants of the succinate ions $(CeSuc)^+$ and $(CeSuc_2)^-$ were determined in $M-NH_4ClO_4$ at 25° using a solubility method and the solubility products of Ce_2Suc_3 , i.e. $[Ce^{3+}]^2[Suc^{2-}]^3$, $[CeSuc^+]^2[Suc^{2-}]$, $[CeSuc^+][CeSuc_2^-]$ measured.

Das Ce(III)-succinat ist im neutralen Medium sehr wenig löslich. Bei seiner Auflösung in Säuren¹ wurden $HCeSuc_2 \cdot H_2O$ und $CeSucCl \cdot 6 H_2O$ gewonnen, in denen man Mono- und Bisuccinationen von Ce(III) annehmen kann. Die vorliegende Arbeit galt der Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Komplexionen.

Ergebnisse und Diskussion

Für die Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Komplexionen $(CeSuc)^+$ und $(CeSuc_2)^-$ wurde die Löslichkeitsmethode benützt, da —

* 18. Mitt.: R. Pastorek, Lanthantartrate im neutralen und alkal. Bereich. Mh. Chem. 99, 676 (1968).

** Suc = Succinat, $C_4H_4O_4^{2-}$.

¹ J. Mach und F. Březina, Mh. Chem. 98, 2020 (1967).

wie angegeben — das Ce(III)-succinat schwer löslich ist und sich deshalb für diese Methode eignet.

Die Löslichkeit wurde in Perchlorsäure-Lösungen verfolgt, da die Stabilität von eventuell entstehenden Ce(III)-ClO₄-Komplexen im Vergleich mit den Succinatkomplexen vernachlässigt werden kann. Um den Einfluß der Ionenstärke zu eliminieren, wurde in 1*m*-NH₄ClO₄-Medium gearbeitet. Die Konzentrationen der Perchlorsäurelösungen wurden im Bereich von 2 · 10⁻⁴ Mol/l bis 1 · 10⁻³ Mol/l und von 1 · 10⁻³ Mol/l bis 1 · 10⁻² Mol/l stufenweise verändert. Die gemessenen Werte zeigt Tab. 1.

Tabelle 1

(A)	pH	[H ⁺] gIon/l · 10 ⁶	[Ce] _{total} Mol/l · 10 ³	[H ₂ Suc] Mol/l · 10 ³	[Suc ²⁻] gIon/l · 10 ⁴
1	5,64	2,29	1,42	2,13	10,50
2	5,38	4,17	1,60	2,40	8,17
3	5,24	5,75	1,74	2,63	7,03
4	5,17	6,76	1,86	2,79	6,54
5	5,11	7,76	1,96	2,94	6,11

(B)					
6	4,95	11,2	1,96	1,96	4,33
7	4,70	20,0	2,38	2,38	2,84
8	4,61	24,5	2,88	2,88	2,72
9	4,48	33,1	3,30	3,30	2,13
10	4,41	38,9	3,72	3,72	1,94
11	4,30	50,1	4,16	4,16	1,58
12	4,27	53,7	4,56	4,56	1,53

Die angeführten Konzentrationen sind Gleichgewichtskonzentrationen. In Teil (A) wurde die Konzentration der Bernsteinsäure aus der Beziehung

$$[\text{H}_2\text{Suc}] = \frac{3}{2} \cdot [\text{Ce}_{\text{total}}]$$

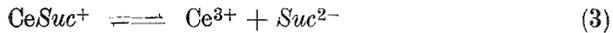
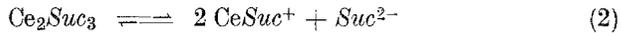
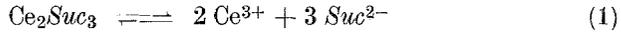
und die Konzentration des Suc²⁻-Ions aus der Gleichung

$$[\text{Suc}^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{Suc}]}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K''} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K' \cdot K''}}$$

berechnet, wo $K' = 6,16 \cdot 10^{-5}$ und $K'' = 2,29 \cdot 10^{-6}$ die Dissoziationskonstanten der Bernsteinsäure² sind. In Teil (B) wurde die Bernsteinsäurekonzentration der [Ce]_{total}-Konzentration entsprechend eingesetzt.

² B. Pinching, J. Res. Natl. Bur. Standards **45**, 322, 444 (1950).

Die Konzentration des Suc^{2-} -Ions wurde dann in gleicher Weise wie in Abt. (A) berechnet. Bei der Auswertung der Dissoziationskonstanten wurde von der Voraussetzung ausgegangen, daß in dem sauren Medium (in unserem Fall beim pH 5—4) kein $(CeSuc_2)^-$ -Ion vorhanden ist. Der Gleichgewichtszustand kann in diesem Fall durch folgendes Gleichungssystem:



beschrieben werden. Das Gleichgewicht der ersten zwei Reaktionen wird mit Hilfe der Löslichkeitsprodukte K_{sp_1} und K_{sp_2} beschrieben:

$$K_{sp_1} = [Ce^{3+}]^2 [Suc^{2-}]^3, \quad K_{sp_2} = [CeSuc^+]^2 [Suc^{2-}] \quad (4)$$

Der mit Hilfe der dritten Gleichung beschriebene Gleichgewichtszustand wird durch eine Dissoziationskonstante des $(CeSuc)^+$ -Ions wie folgt bestimmt:

$$K_I = \frac{[Ce^{3+}][Suc^{2-}]}{[CeSuc^+]}$$

substituiert man aus Gl. (4) berechnete Konzentrationen, so entspricht K_I der Beziehung

$$K_I = \sqrt{\frac{K_{sp_1}}{K_{sp_2}}} \quad (5)$$

Die Gesamtkonzentration des Ce(III) in der Gleichgewichtslösung, d. h. $[Ce]_{total}$, ist durch die Gleichung

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

gegeben. Die Konzentrationen der Ce^{3+} - und $(CeSuc)^+$ -Ionen wurden aus den Gl. (4) und (5) berechnet und in die Gl. (6) eingesetzt:

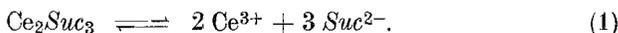
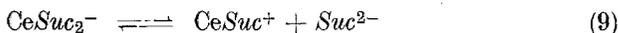
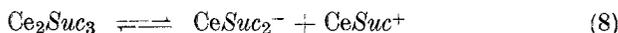
$$[Ce]_{total} = \sqrt{K_{sp_1}} [Suc^{2-}]^{-3/2} + \sqrt{K_{sp_2}} [Suc^{2-}]^{-1/2} \quad (7)$$

Durch Einsetzen von $[Suc^{2-}]$ -Werten aus der Abt. (B) der Tab. 1 und durch Lösung des Gleichungssystems vom Typus (7) bekommen wir für die gesuchten Konstanten folgende Werte (Tab. 2; (s. S. 1006.)

Die Mittelwerte der angeführten Konstanten sind:

$$K_{sp_1} = 3,31 \cdot 10^{-18}, \quad K_{sp_2} = 7,91 \cdot 10^{-10} \quad \text{und} \quad K_I = 6,44 \cdot 10^{-5}.$$

Der Gleichgewichtszustand im pH-Bereich von 5—6 kann unter Benutzung von folgenden Gleichungssystemen beschrieben werden:



In diesem System sind die Gleichgewichtsreaktionen (8) und (1) mit den entsprechenden Löslichkeitsprodukten K_{sp_3} und K_{sp_1} (4), die Gleich-

Tabelle 2

K_{sp_1}	K_{sp_2}	K_{I}
$3,36 \cdot 10^{-19}$	$1,23 \cdot 10^{-9}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$
$6,50 \cdot 10^{-18}$	$6,00 \cdot 10^{-10}$	$1,06 \cdot 10^{-4}$
$2,79 \cdot 10^{-18}$	$7,62 \cdot 10^{-10}$	$6,06 \cdot 10^{-5}$
$4,04 \cdot 10^{-18}$	$6,97 \cdot 10^{-10}$	$7,62 \cdot 10^{-5}$
$2,25 \cdot 10^{-18}$	$7,56 \cdot 10^{-10}$	$5,32 \cdot 10^{-5}$
$3,92 \cdot 10^{-18}$	$7,02 \cdot 10^{-10}$	$7,48 \cdot 10^{-5}$

gewichte (9) und (10) mit den entsprechenden Dissoziationskonstanten der zugehörigen Ionen beschrieben:

$$K_{\text{sp}_3} = [\text{CeSuc}_2^-] [\text{CeSuc}^+] \quad (11)$$

$$K_{\text{II}} = \frac{[\text{CeSuc}^+] [\text{Suc}^{2-}]}{[\text{CeSuc}_2^-]} \quad (12)$$

Die für das Löslichkeitsprodukt K_{sp_1} angegebene Beziehung kann man durch Einsetzen der angeführten Beziehungen in folgender Weise (13) modifizieren:

$$K_{\text{sp}_1} = K_{\text{sp}_3} K_{\text{II}} K_{\text{I}}^2 \quad (13)$$

Die Gesamtkonzentration des Ce(III) im angegebenen System entspricht der Gleichung

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

Durch Einsetzen der aus den Beziehungen (11), (12) und (13) berechneten Ionenkonzentrationen in die Gl. (14) geht diese in Gl. (15) über:

$$[\text{Ce}]_{\text{total}} = \sqrt{K_{\text{sp}_3} K_{\text{II}} K_{\text{I}}^2} [\text{Suc}^{2-}]^{-3/2} + \sqrt{K_{\text{sp}_3} K_{\text{II}}} [\text{Suc}^{2-}]^{-1/2} + \sqrt{\frac{K_{\text{sp}_3}}{K_{\text{II}}}} [\text{Suc}^{2-}]^{1/2}, \quad (15)$$

die zu (16) umgeformt wurde:

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

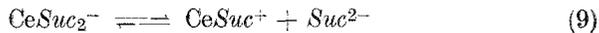
Durch Lösung des Gleichungssystems vom Typus (16) unter Benützung der in Tab. 1 (A) angeführten Werte wurden dann die übrigen Konstanten berechnet. Da „A“ dem Werte K_{sp_1} gleich ist und „B“ der Beziehung

$\sqrt{\frac{K_{\text{sp}_1}}{K_{\text{I}}^2}}$ entspricht, wurde es möglich, die Werte dieser Konstanten

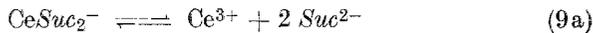
auf Grund der schon berechneten Werte von K_{sp_1} und K_{I} -Konstanten, d. h. $A = 1,82 \cdot 10^{-9}$ und $B = 2,82 \cdot 10^{-5}$ auszurechnen. Nach dem Einsetzen dieser Werte in das angegebene Gleichungssystem bekommen wir für „C“ den mittleren Wert $C = 2,20 \cdot 10^{-2}$. Die Werte der gesuchten Konstanten sind dann:

$$K_{\text{II}} = 1,28 \cdot 10^{-3}, K_{\text{sp}_2} = 6,20 \cdot 10^{-7}.$$

Da es sich im Falle der Konstanten K_{II} um eine partielle, für folgende Gleichgewichtsreaktion:



geltende Dissoziationskonstante handelt, wurde ferner der Wert der Gesamtdissoziationskonstante berechnet, die den Gleichgewichtszustand



charakterisiert:

$$K'_{\text{II}} = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Suc}^{2-}]^2}{[\text{CeSuc}_2^-]}. \quad (17)$$

Durch Einsetzen der Konzentrationen aus den oben angeführten Beziehungen für Ce^{3+} und CeSuc_2^- bekommen wir für die Konstante K'_{II} folgende Beziehung:

$$K'_{\text{II}} = \frac{K_{\text{sp}_1}}{K_{\text{sp}_3} K_{\text{II}}}$$

aus der $K_{\text{II}} = 8,05 \cdot 10^{-8}$ folgte.

Experimenteller Teil

Die Löslichkeit von $\text{Ce}_2\text{Suc}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurde im Gesamtvolumen von 100 ml Lösung untersucht. Zwecks Eliminierung des Einflusses der Ionenstärke wurde die Löslichkeit in $1m\text{-NH}_4\text{ClO}_4$ verfolgt. Zu jeder Lösung wurde überschüssiges $\text{Ce}_2\text{Suc}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (0,68 g, d. h. $1 \cdot 10^{-3}$ Mol) zugegeben. Die mit den gemischten Lösungen gefüllten Reaktionsgefäße wurden dann in einem

Thermostaten (Fa. Chirana) bei 25° C belassen und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Nach der Gleichgewichtseinstellung, d. h. nach einer Woche, wurden die Lösungen auf $25 \pm 0,2^\circ$ C temperiert und ihr pH-Wert mit dem PHK-pH-Meter (Fa. Mikrotechna, Prag) gemessen.

In den Gleichgewichtslösungen wurde die Gesamtkonzentration des Ce(III) durch komplexometrische Titration mittels Xylenolorange bestimmt³.

Für die Herstellung von $Ce_2Suc_3 \cdot 3 H_2O$ wurde $Ce(SO_4)_2$ (mit 98proz. Ce-Reinheit) der Fa. Carlo Erba benützt. Die übrigen Chemikalien (p. A.) stammten von der Fa. Lachema.

³ R. Příbil, Chem. listy **50**, 1440 (1956).