

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Richard Pastorek

Gleichgewichtskonstanten der Komplexpartikeln im sauren Bereich des Systems

$Ln^{3+} \text{---} H_4T^{**} \text{---} KOH$

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
10 (1969), No. 1, 357--372

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119917>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1969

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

*Katedra anorganické chemie a metodiky chemie přírodovědecké fakulty
Vedoucí katedry: Doc. Alois Přidal*

GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN DER KOMPLEX- PARTIKELN IM SAUREN BEREICH DES SYSTEMS $\text{Ln}^{3+*} - \text{H}_4\text{T}^{**} - \text{KOH}$

RICHARD PASTOREK

(Vorgelegt am 15. Juni 1968)

In der vorangehenden Mitteilungen haben wir unter Anwendung der pH-metrischen Methode Dissoziationskonstanten von Komplexpartikeln LnH_2T^+ , $\text{Ln}(\text{H}_2\text{T})_2^-$, LnHT° für Lanthan und Cer [1], Yttrium [2] und von $\text{LnH}_3\text{T}^{2+}$ — Partikeln für Lanthan [3], Cer [4] und Yttrium [2] bestimmt. Daviděnko und Deribon [5] haben im Wege der potentiometrischen Titration Dissoziationskonstanten vom LnH_2T^+ — Partikeln sämtlicher Lanthanide festgelegt und ihre Abhängigkeit von der Ln-Atomnummer geforscht. Potentiometrische Titrations wurden auch von Zvjagincev und Tichonov [6] zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten von LaH_2T^+ — Partikeln beim Praseodym und Neodym ausgenutzt. Stěpanov und Mitarb. [7] haben mit Hilfe der pH-Messungen und Elektronenwanderung Stabilitätskonstanten der Komplexpartikeln vom Cer und Europium LnH_2T^+ , $\text{Ln}(\text{H}_2\text{T})_2^-$, $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{T})_2^{2+}$ und $\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{T})_3^0$ bestimmt. Diese Autoren sind auch zum Schluss gekommen, dass die Struktur der entstandenen Komplexe in Suaerlösungen nicht nur von der Ligandkonzentration, sondern auch von Metallkonzentration abhängig ist. Manning [8] hat zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten die LnH_2T^+ und $\text{Ln}(\text{H}_2\text{T})_2^-$ — Partikeln (Ln = La, Ce, Pm, Eu, Yb, Tm, Y) der Radioisotope ausgenutzt. U-Czin-Guan und Sjuj Guan-sjan [9] benutzten zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten dieselbe Partikeln der potentiometrischen Titration, Daviděnko [10] benutzte die Löslichkeitsmethode. Die Übersicht der bis jetzt bestimmten Dissoziationskonstanten wird in der Tabelle 1 angeführt.

Experimenteller Teil

Die angewandten Ausgangsoxyde waren von folgendem Reinheitsgrad:

La_2O_3	99,9%	Fa. Lachema
CeO_2	99,9%	Sojuzchimexport
Pr_6O_{11}	p. a.	„
Nd_2O_3	p. a.	„
Sm_2O_3	p. a.	„

*) Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y

***) $\text{H}_4\text{T} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$

Gd ₂ O ₃	99%	Lachema
Tb ₄ O ₇	99,9%	Sojuzchimexport
Dy ₂ O ₃	97%	„
Ho ₂ O ₃	Spektr. rein	„
Er ₂ O ₃	p. a.	„
Y ₂ O ₃	99,5%	„

Tabelle 1 Übersicht der bisher bestimmten Dissoziationskonstanten von Seltenerdmetalltartraten im sauren Bereich

LnH ₃ T ²⁺		LnH ₂ T ⁺	Ln ₂ H ₂ T ⁴⁺	Ln(H ₂ T) ₂ ⁻	LnH ^o	Lit. Angabe
La		2,08 · 10 ⁻⁴	4,77 · 10 ⁻⁶	4,25 · 10 ⁻⁷	1,88 · 10 ⁻¹¹	[1]
Ce		1,45 · 10 ⁻⁴	1,60 · 10 ⁻⁶	1,90 · 10 ⁻⁷	3,81 · 10 ⁻¹²	
Y	1,51 · 10 ⁻³	8,45 · 10 ⁻⁵	1,08 · 10 ⁻⁶	1,30 · 10 ⁻⁷	1,36 · 10 ⁻¹³	[2]
La	3,16 · 10 ⁻³					[3]
Ce	3,55 · 10 ⁻³					[4]
La		1,8 · 10 ⁻⁴		9,5 · 10 ⁻⁷		[8]
Ce		1,5 · 10 ⁻⁴		4,8 · 10 ⁻⁷		
Pm		1,0 · 10 ⁻⁴		3,6 · 10 ⁻⁷		
Eu		8,5 · 10 ⁻⁵		6,6 · 10 ⁻⁸		
Tb		1,2 · 10 ⁻⁴		8,5 · 10 ⁻⁸		
Tm		8,3 · 10 ⁻⁵		3,0 · 10 ⁻⁸		
Y		1,63 · 10 ⁻⁴		1,3 · 10 ⁻⁷		
La		8,71 · 10 ⁻⁴		6,46 · 10 ⁻⁷		[9]
La		4,40 · 10 ⁻³		4,1 · 10 ⁻²		[10]
Pr		1,70 · 10 ⁻⁵				[6]
Nd		1,10 · 10 ⁻⁵				
Ce		3,45 · 10 ⁻⁶	Ln ₂ (H ₂ T) ₂ ²⁺ 1,67 · 10 ⁻¹¹	Ln(H ₂ T) ₂ ⁻ 1,35 · 10 ⁻³	Ln ₂ (H ₂ T) ₃ ^o 2,0 · 10 ⁻¹⁵	[7]
Eu		7,69 · 10 ⁻⁷		5,88 · 10 ⁻⁴		
LnH ₂ T ⁺		LnH ₂ T ⁺	LnH ₂ T ⁺	LnH ₂ T ⁺		
La	8,0 · 10 ⁻⁴	Sm 3,2 · 10 ⁻³	Tb 2,2 · 10 ⁻³	Er 2,4 · 10 ⁻³		[5]
Ce	1,2 · 10 ⁻³	Eu 2,6 · 10 ⁻³	Dy 1,9 · 10 ⁻³	Yb 3,0 · 10 ⁻³		
Pr	1,8 · 10 ⁻³	Gd 2,1 · 10 ⁻³	Ho 2,4 · 10 ⁻³	Lu 5,2 · 10 ⁻³		
Nd	2,8 · 10 ⁻³					

Betreffende Chloride wurden durch Auflösung von Ausgangsoxyden in verd. HCl zubereitet. Die entstandenen Lösungen wurden nach Umfiltrieren im Wasserbad zur Kristallisation eingengt. Umkristallisierte Lösungen wurden mehrmals mit Aceton zwecks Entfernung letzter HCl-Spuren ausgelaugt, dann abgesaugt und unter Infralampe bei 40 °C ausgetrocknet. Das Cer (III)-chlorid wurde mit Hilfe der untenbeschriebenen Methode [1] hergestellt. Die übrigen angewandten Chemikalien waren p. a. . KOH-Lösungen waren CO₂ — frei.

pH-Messungen wurden nach der Kompensationsmethode an einer QTK-Brücke (Fa. Metra Blansko) gegenüber einem Weston-Normal-Element unter Anwendung einer Wasserstoff- und einer gesätt. Kalomelelektrode unternommen. Die E_h-Werte wurden alltäglich vor und nach Beendigung der Messung mit Hydrotartrat- und Acetatpuffer [11] begläubigt. Die Messung wurde im Temperaturbereich $25 \pm 0,2$ °C mit Genauigkeit $\pm 0,02$ pH unternommen. Ausgangskonzentration von benützten Lösungen betrug 0,1 M.

Nach der Vermischung der Lösungen in entsprechenden Molarverhältnissen wurde das Endvolumen mit destil. Wasser immer auf 20 ml ergänzt. Konstante Ionenstärke wurde nicht aufrechterhalten. In den Mitteilungen [12–14] wurde nämlich nachgewiesen, dass Chlorid- und Nitrationen mit Seltenerd-elementen Chloro- bzw. Nitratokomplexe darbieten, sodass sich die Anwendung von KCl, NaCl, KNO₃ und NaNO₃ als eines indifferenten Elektrolyts für Instandhalten der konstanten Ionenstärke als nicht geeignet zeigt. Auch bei der Benützung von NaClO₄ ist es mit Rücksicht auf [15] und [16] möglich die Bildung von Assoziaten zu erwarten.

Tabelle 2 pH – Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Komplexen LnH₃T²⁺, [Ln³⁺] = 0,01 M

La ³⁺ : H ₄ T	pH	LaH ₃ T ²⁺	Ce ³⁺ : H ₄ T	pH	CeH ₃ T ²⁺
1 : 1	2,38	4,30 · 10 ⁻³	1 : 1	2,34	2,70 · 10 ⁻³
1 : 1,5	2,29	4,46 · 10 ⁻³	1 : 1,5	2,24	2,68 · 10 ⁻³
1 : 2	2,21	4,40 · 10 ⁻³	1 : 2	2,19	3,24 · 10 ⁻³
1 : 2,5	2,15	3,70 · 10 ⁻³	1 : 2,5	2,13	2,83 · 10 ⁻³
1 : 3	2,11	3,69 · 10 ⁻³	1 : 3	2,09	2,74 · 10 ⁻³
Mittelwert:	(4,11 ± 0,34) · 10 ⁻³		(2,84 ± 0,21) · 10 ⁻³		
Pr ³⁺ : H ₄ T	pH	PrH ₃ T ²⁺	Nd ³⁺ : H ₄ T	pH	NdH ₃ T ²⁺
1 : 1	2,26	1,13 · 10 ⁻³	1 : 1	2,25	9,43 · 10 ⁻⁴
1 : 1,5	2,19	1,45 · 10 ⁻³	1 : 1,5	2,16	9,95 · 10 ⁻⁴
1 : 2	2,11	1,15 · 10 ⁻³	1 : 2	2,10	9,94 · 10 ⁻⁴
1 : 2,5	2,06	1,04 · 10 ⁻³	1 : 2,5	2,06	1,04 · 10 ⁻³
1 : 3	2,04	1,30 · 10 ⁻³	1 : 3	2,03	1,09 · 10 ⁻³
Mittelwert:	(1,21 ± 0,14) · 10 ⁻³		(1,02 ± 0,04) · 10 ⁻³		
Sm ³⁺ : H ₄ T	pH	SmH ₃ T ²⁺	Gd ³⁺ : H ₄ T	pH	GdH ₃ T ²⁺
1 : 1	2,23	7,31 · 10 ⁻⁴	1 : 1	2,17	3,19 · 10 ⁻⁴
1 : 1,5	2,14	7,60 · 10 ⁻⁴	1 : 1,5	2,09	3,61 · 10 ⁻⁴
1 : 2	2,08	7,35 · 10 ⁻⁴	1 : 2	2,04	3,68 · 10 ⁻⁴
1 : 2,5	2,04	7,43 · 10 ⁻⁴	1 : 2,5	2,00	3,26 · 10 ⁻⁴
1 : 3	2,01	7,01 · 10 ⁻⁴	1 : 3	1,97	2,92 · 10 ⁻⁴
Mittelwert:	(7,26 ± 0,21) · 10 ⁻⁴		(3,33 ± 0,28) · 10 ⁻⁴		

Ergebnisse

Bei sämtlichen erfolgten Systemen wurde wegen beschränkter Anzahl von Ausgangsoxyden der Seltenerdmetalle bloss eine pH-Messung durchgeführt, die auf Strukturbestimmung geforschter Lösungen sowie auf Berechnen von Gleichgewichtskonstanten der sich vorkommenden Komplexpartikeln gezielt wurde. Es wurde einerseits ein laugenfreies Gebiet geforscht, andererseits bediente man sich bei den $\text{LnCl}_3 : \text{H}_4\text{T}$ -Verhältnissen (1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 2 : 1) einer mit Kaliumhydroxyd durchgeführten Punkttitration. Das Studium wurde stets in dem Moment beendet, in dem weitere Laugenzugabe eine Niederschlagsabscheidung herbeiführen könnte. pH-Messungen wurden je nach einer Stunde vollgeführt, da man vorher gefunden hat, dass sich das Gleichgewicht verhältnismässig rasch stabilisiert und dass sich der nach Zeitablauf von einer Stunde gemessene pH-Wert nach vier und vierundzwanzig Stunden bloss im Bereich eines experimentellen Fehlers abändert. Dieses Studium wurde beim Lanthan und Cer bloss auf laugenfreies Gebiet beschränkt, in dem vorangehende Messungen bei einer konstanten Ionenstärke [3], [4] vollgebracht wurden. Beim Yttrium wurde bloss ein Verhältnis von 2 : 1 : KOH derart verfolgt, um die Dissoziationskonstante der $\text{Ln}_2\text{HT}^{3+}$ -Partikeln verfolgen zu ermöglichen. Die übrigen Dissoziationskonstantenwerte dieser drei Elemente, die in der Tabelle 17 angeführt sind, wurden von Mitteilungen [1] und [2] übernommen.

Mit mathematischer Lösung eines jeden Systems wurde immer im laugenfreien Bereich begonnen, in dem es möglich war die einfachsten Verhältnisse zu erwarten. Die ermittelten Gleichgewichtskonstanten wurden dann für Auflösung weiterer Systempunkte angewandt. Die Auswahl von Komplexpartikeln, die bei den einzelnen Punkten in Betracht genommen wurden, wurde nach einem sub [17] angegebenen Schema durchgeführt, Richtigkeitskriterien waren mit denen sub [18] angeführten identisch. Bei der Lösung von jedem Systempunkte sind wir von den Gleichungen für Gesamtkonzentration einer seltenen Erde $[\text{L}_n]_c$, für Gesamtkonzentration der Weinsäure $[\text{H}_4\text{T}]_c$, für Elektroneutralität der Lösung und für Dissoziationskonstanten der Weinsäure [1], [27] ausgegangen. Wurde Koexistenz zweier Komplexpartikeln vorausgesetzt, so wurden für die Ausrechnung auch die schon bekannten Dissoziationskonstanten von Komplexpartikeln angewandt, die durch Lösung eines einfacheren Systems bestimmt wurden.

Im laugenfreien Gebiet wurde hinsichtlich der $\text{Ln}^{3+} - \text{H}_4\text{T} = 1 : 1; 1 : 1,5; 1 : 2; 1 : 2,5; \text{ und } 1 : 3$ -Verhältnisse bloss das Vorhandensein eines einzigen $\text{LnH}_3\text{T}^{2+}$ - Komplexes festgestellt. Die Existenz einer einzigen LnH_2T^+ - Komplexpartikel wurde für Verhältnisse 1 : 1 : KOH, 1 : 2 : KOH und 1 : 3 : KOH nachgewiesen. Für 2 : 1 : 0 sowie 2 : 1 : KOH Verhältnisse wurde Existenz einer $\text{Ln}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$ - Partikel nachweisbar gefunden, beim Yttrium wurde auch in manchen Punkten mit höheren KOH-Gehalt Koexistenz vom $\text{Ln}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$ als auch $\text{Ln}_2\text{HT}^{3+}$ nachgewiesen. Bei den übrigen Seltenerdmetallen konnte die Gleichgewichtskonstante vom $\text{Ln}_2\text{HT}^{3+}$ wegen Mangel an vorhandenen experimentellen Punkten, wie von den Tabellen ersichtlich ist, ausgerechnet werden.

Die Schwierigkeitsstufe bei der Auflösung dieses Systems wurde von der Anzahl der koexistierenden Komplexpartikeln abhängig. War bloss eine einzige Partikel vorhanden, so wurde die Lösung übrigens ganz einfach, im Falle der Koexistenz zweier Komplexpartikeln zeigte sich aber als nötig dieses System

Tabelle 3 pH - Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Komplexe $\text{LnH}_3\text{T}^{2+}$, $[\text{Ln}^{3+}] = 0,01 \text{ M}$

$\text{Tb}^{3+} : \text{H}_4\text{T}$	pH	$\text{TbH}_3\text{T}^{2+}$	$\text{Dy}^{3+} : \text{H}_4\text{T}$	pH	$\text{DyH}_3\text{T}^{2+}$
1 : 1	2,21	$5,62 \cdot 10^{-4}$	1 : 1	2,20	$4,92 \cdot 10^{-4}$
1 : 1,5	2,12	$5,74 \cdot 10^{-4}$	1 : 1,5	2,11	$4,98 \cdot 10^{-4}$
1 : 2	2,07	$6,09 \cdot 10^{-4}$	1 : 2	2,06	$4,90 \cdot 10^{-4}$
1 : 2,5	2,03	$6,22 \cdot 10^{-4}$	1 : 2,5	2,02	$5,10 \cdot 10^{-4}$
1 : 3	2,00	$6,21 \cdot 10^{-4}$	1 : 3	1,99	$5,12 \cdot 10^{-4}$
Mittelwert: $(5,98 \pm 0,25) \cdot 10^{-4}$			$(5,00 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$		
$\text{Ho}^{3+} : \text{H}_4\text{T}$	pH	$\text{HoH}_3\text{T}^{2+}$	$\text{Er}^{3+} : \text{H}_4\text{T}$	pH	$\text{ErH}_3\text{T}^{2+}$
1 : 1	2,22	$6,41 \cdot 10^{-4}$	1 : 1	2,23	$7,31 \cdot 10^{-4}$
1 : 1,5	2,13	$6,67 \cdot 10^{-4}$	1 : 1,5	2,14	$7,60 \cdot 10^{-4}$
1 : 2	2,07	$6,09 \cdot 10^{-4}$	1 : 2	2,08	$7,35 \cdot 10^{-4}$
1 : 2,5	2,03	$6,22 \cdot 10^{-4}$	1 : 2,5	2,04	$7,43 \cdot 10^{-4}$
1 : 3	2,00	$6,21 \cdot 10^{-4}$	1 : 3	2,01	$7,01 \cdot 10^{-4}$
Mittelwert: $(6,32 \pm 0,20) \cdot 10^{-4}$			$(7,34 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$		

unter Benützung einer quadratischen oder Kubikwurzelgleichung zu lösen. Dissoziationskonstanten von Komplexpartikeln wurden durch Lösung nachstehender Gleichungen berechnet:

$$\begin{aligned} \text{LnH}_3\text{T}^{2+}: \quad & [\text{Ln}]_c = [\text{Ln}^{3+}] + [\text{LnH}_3\text{T}^{2+}] \\ & [\text{H}_4\text{T}]_c = [\text{H}_4\text{T}] + [\text{H}_3\text{T}^-] + [\text{LnH}_3\text{T}^+]; [\text{Cl}^-] = 3 [\text{Ln}]_c \\ & 3[\text{Ln}^{3+}] + 2[\text{LnH}_3\text{T}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{T}^-] + [\text{Cl}^-] \\ & K_{\text{H}_4\text{T}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{H}_3\text{T}^-]/[\text{H}_4\text{T}] = 1,10 \cdot 10^{-3} \\ & K_{\text{Da}} = [\text{Ln}^{3+}] \cdot [\text{H}_3\text{T}^-]/[\text{LnH}_3\text{T}^{2+}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{LnH}_2\text{T}^+: \quad & [\text{Ln}]_c = [\text{Ln}^{3+}] + [\text{LnH}_2\text{T}^+] \\ & [\text{H}_4\text{T}]_c = [\text{H}_4\text{T}] + [\text{H}_3\text{T}^-] + [\text{H}_2\text{T}^{2-}] + [\text{LnH}_2\text{T}^+] \\ & 3[\text{Ln}^{3+}] + [\text{LnH}_2\text{T}^+] + [\text{H}^+] + [\text{K}^+] = [\text{H}_3\text{T}^-] + 2[\text{H}_2\text{T}^{2-}] + [\text{H}_2\text{T}^{2-}] + 3[\text{Ln}]_c \\ & K_{\text{H}_4\text{T}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{H}_3\text{T}^-]/[\text{H}_4\text{T}] = 1,10 \cdot 10^{-3} \\ & K_{\text{H}_3\text{T}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{T}^{2-}]/[\text{H}_3\text{T}^-] = 8,24 \cdot 10^{-5} \\ & K_{\text{Db}} = [\text{Ln}^{3+}] \cdot [\text{H}_2\text{T}^{2-}]/[\text{LnH}_2\text{T}^+] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ln}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}: \quad & [\text{Ln}]_c = [\text{Ln}^{3+}] + 2[\text{Ln}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}] \\ & [\text{H}_4\text{T}]_c = [\text{H}_4\text{T}] + [\text{H}_3\text{T}^-] + [\text{H}_2\text{T}^{2-}] + [\text{Ln}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}] \\ & 3[\text{Ln}^{3+}] + 4[\text{Ln}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}] + [\text{H}^+] + [\text{K}^+] = [\text{H}_3\text{T}^-] + 2[\text{H}_2\text{T}^{2-}] + 3[\text{Ln}]_c \\ & K_{\text{H}_4\text{T}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{H}_3\text{T}^-]/[\text{H}_4\text{T}] = 1,10 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

$$K_{H_3T} = [H^+] \cdot [H_2T^{2-}] / [H_3T^-] = 8,24 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{Dc} = [Ln^{3+}]^2 \cdot [H_2T^{2-}] / [Ln_2H_2T^{4+}]$$

Ln_2HT^{3+} :

$$[Ln]_c = [Ln^{3+}] + 2[Ln_2H_2T^{4+}] + 2[Ln_2HT^{3+}]$$

$$[H_4T]_c = [H_4T] + [H_3T^-] + [H_2T^{2-}] + [HT^{3-}] + [Ln_2H_2T^{4+}] + [Ln_2HT^{3+}]$$

$$3[Ln^{3+}] + 4[Ln_2H_2T^{4+}] + 3[Ln_2HT^{3+}] + [H^+] + [K^+] = \\ = [H_3T^-] + 2[H_2T^{2-}] + 3[HT^{3-}] + 3[Ln]_c$$

$$K_{H_4T} = [H^+] \cdot [H_3T^-] / [H_4T] = 1,10 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{H_3T} = [H^+] \cdot [H_2T^{2-}] / [H_3T^-] = 8,24 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{H_2T} = [H^+] \cdot [HT^{3-}] / [H_2T^{2-}] = 1,25 \cdot 10^{-15}$$

$$K_{Dc} = [Ln^{3+}]^2 \cdot [H_2T^{2-}] / [Ln_2H_2T^{4+}] = 1,05 \cdot 10^{-6}$$

$$K_{Dd} = [Ln^{3+}]^2 \cdot [HT^{3-}] / [Ln_2HT^{3+}]$$

Studienresultate von einzelnen Systemen sind in den Tabellen 2—16 angegeben. Das hinunterzeigende Pfeilzeichen \downarrow bedeutet die Ausscheidung eines Niederschlags. Der Wert einer massgebenden Durchschnittsabweichung, die eigentlich ein Mass der Reproduzierbarkeit vorstellt, wurde für einzelne Fälle nach den in [19] angeführten Beziehungen berechnet.

Diskussion

Von der Tab. 1 geht es klar hervor, dass in der Lösung bis jetzt grösste Aufmerksamkeit der Bestimmung von Dissoziationskonstanten mit $LnH_2T^+ -$ Typs gewidmet wurde. Die erzielten Resultate bewegen sich im Bereich ordnungsgemäss von 10^{-3} bis 10^{-5} . Unsere für diese Partikel angegebenen Werte liegen im Bereich ordnungsgemäss von $10^{-4} - 10^{-5}$ und befinden sich mit denen von Manning [8] und Zvjagincev und Mitarb. [6] gefundenen Werten in guter Übereinstimmung.

Gleichgewichtskonstanten von LnH_3T^{2+} , $Ln_2H_2T^{4+}$ und Ln_2HT^{3+} sind bis jetzt unbestimmt geblieben, sodass es hier nicht möglich ist einen Vergleich von Resultaten durchzuführen. Vergleichen wir jetzt die Stabilität von einzelnen Komplexpartikeln untereinander, dann sehen wir, dass diese bei allen verfolgten Elementen in der $LnH_3T^{2+} - LnH_2T^+ - Ln_2H_2T^{4+} -$ Reihe zunimmt, und dass sich beim Yttrium als letztes Glied dieser Reihe eine $Ln_2HT^{3+} -$ Partikel anreicht, also mit der wesentlich zunehmender Ligendprotonisierung.

Es wurde sowohl Abhängigkeit des Verlaufs von Gleichgewichtskonstanten vom Ionenradius bzw. vom $\frac{e}{r}$ und $\frac{e^2}{r}$ geforschter Seltenerdelemente (e ...

Ionenladung, r ... Ionenradius) verfolgt. Das $\frac{e^2}{r}$ - Verhältnis wurde mit Rücksicht auf [20] appliziert, wo man zeigt, dass man die Energieabänderung E bei der Ionenauflösung im gasförmigen Zustand mit der Beziehung $E = \frac{e^2}{2r} \cdot \left(1 - \frac{1}{D}\right)$ ausdrücken kann (D ... Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittels).

Zur Ausrechnung von $\frac{e}{r}$ und $\frac{e^2}{r}$ - Werten wurden für Ionenradiuse die von Brewer und Mitarb. benützten Werte appliziert [21], in denen Y erst am Ende der Reihe nach Erbium steht, wogegen bei den von Goldschmidt [22] gebildeten Werten das Yttrium zwischen dem Dysprosium und Holmium liegt. Die zusammenfassende Übersicht von gewonnenen Gleichgewichtskonstanten wird in der Tab. 17 angeführt. Die Abb. 1 führt einen Abhängigkeitsverlauf vom Logarithmus der Stabilitätskonstanten der $\frac{e^2}{r}$ - Werte an. Von den er-

mittelten Kurven geht es klar hervor, dass man eine auffallende Brechung beobachten kann. In der Literatur ist dieser Effekt im allgemeinen unter dem Namen „Gadoliniumknick“ bekannt, wobei die Kurvenform von der Ligandart [23] abhängig ist. Schwarzenbach und Gut [24] haben darauf hingewiesen, dass man den Gadoliniumknick nicht nur im Falle der Gleichgewichtskonstanten, sondern auch bei den anderen Eigenschaften der seltenen Erden beobachten kann. (Ionenradiuse, Auflösungstemperatur von wasserfreien Chloriden und Jodiden, Grundeigenschaften von Hydroxyden u.s.w.) Fleischer und Powell [25] führen an, dass sich der Gadoliniumknick sehr oft verschiebt und manchmal im Verlauf der Gleichgewichtskonstanten auch Abänderungen in der Umgebung von Holmium zu sehen sind. Als Quelle eines Gadoliniumknickes wurden mehrere sich abändernde Standpunkte ausgesprochen, die Ursache dieses Knicks wurde aber bisher noch nicht erklärt [26].

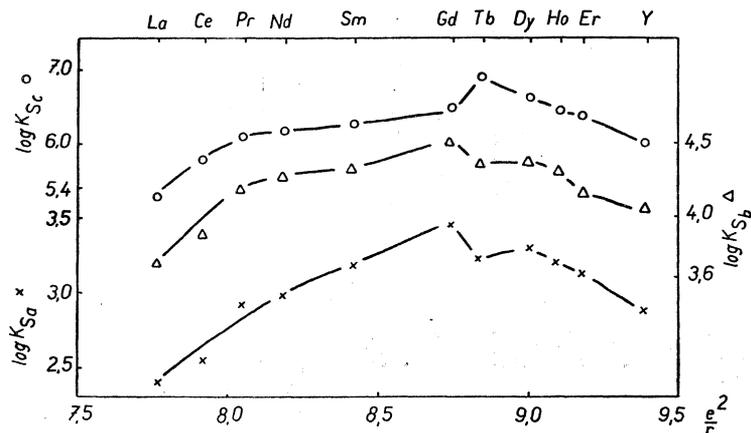


Abb. 1 Abhängigkeitsverlauf vom Logarithmus der Stabilitätskonstanten an der $\frac{e^2}{r}$ -Werte

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Dissoziationskonstanten der Komplexe $\text{LnH}_3\text{T}^{2+}$, LnH_2T^+ , $\text{Ln}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y}$; $\text{H}_4\text{T} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) und beim Yttrium auch Y_2HT^{3+} im System $\text{Ln}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{KOH}$ auf Grund der pH-Messungen bestimmt.

Tabelle 4 pH — Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes PrH_2T^+ , $[\text{Pr}^{3+}] = 0,01 \text{ M}$

$\text{Pr}^{3+} : \text{H}_2\text{T} : \text{KOH}$	pH	PrH_2T^+
1:1:0,1	2,28	$6,30 \cdot 10^{-6}$
1:1:0,3	2,36	$6,50 \cdot 10^{-6}$
1:1:0,5	2,44	$6,21 \cdot 10^{-6}$
1:1:0,7	2,54	$6,73 \cdot 10^{-6}$
1:1:0,9	2,63	$6,28 \cdot 10^{-6}$
1:1:1,1	2,72	↓
1:2:0,1	2,15	$6,68 \cdot 10^{-6}$
1:2:0,5	2,26	$6,41 \cdot 10^{-6}$
1:2:0,9	2,38	$6,28 \cdot 10^{-6}$
1:2:1,1	2,45	$6,51 \cdot 10^{-6}$
1:2:1,3	2,49	↓
1:3:0,1	2,07	$6,33 \cdot 10^{-6}$
1:3:0,7	2,21	$5,61 \cdot 10^{-6}$
1:3:1,3	2,37	$6,01 \cdot 10^{-6}$
1:3:1,5	2,41	↓
Mittelwert: $(6,35 \pm 0,23) \cdot 10^{-6}$		

Tabelle 5 pH — Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes NdH_2T^+ , $[\text{Nd}^{3+}] = 0,01 \text{ M}$

$\text{Nd}^{3+} : \text{H}_2\text{T} : \text{KOH}$	pH	NdH_2T^+
1:1:0,1	2,27	$5,73 \cdot 10^{-6}$
1:1:0,3	2,34	$5,36 \cdot 10^{-6}$
1:1:0,5	2,42	$5,32 \cdot 10^{-6}$
1:1:0,7	2,52	$5,80 \cdot 10^{-6}$
1:1:0,9	2,61	$5,51 \cdot 10^{-6}$
1:1:1,1	2,73	↓
1:2:0,1	2,13	$5,43 \cdot 10^{-6}$
1:2:0,5	2,24	$5,35 \cdot 10^{-6}$
1:2:0,9	2,36	$5,31 \cdot 10^{-6}$
1:2:1,1	2,43	$5,53 \cdot 10^{-6}$
1:2:1,3	2,46	↓
1:3:0,1	2,05	$5,06 \cdot 10^{-6}$
1:3:0,7	2,20	$5,44 \cdot 10^{-6}$
1:3:1,3	2,35	$5,60 \cdot 10^{-6}$
1:3:1,5	2,39	↓
Mittelwert: $(5,45 \pm 0,19) \cdot 10^{-6}$		

Tabelle 7 pH — Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes GdH_2T^+ , $[Gd^{3+}] = 0,01 M$

$Gd^{3+} : H_4T : KOH$	pH	GdH_2T^+
1 : 1 : 0,1	2,21	$3,20 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,3	2,28	$3,27 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,5	2,36	$3,27 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,7	2,45	$3,43 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,9	2,54	$3,36 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 1,1	2,67	↓
1 : 2 : 0,1	2,08	$3,22 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 0,5	2,18	$3,20 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 0,9	2,29	$3,02 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 1,3	2,39	↓
1 : 3 : 0,1	1,99	$2,64 \cdot 10^{-5}$
1 : 3 : 0,7	2,13	$2,76 \cdot 10^{-5}$
1 : 3 : 1,3	2,28	$2,56 \cdot 10^{-5}$
1 : 3 : 1,5	2,33	↓
Mittelwert: $(3,09 \pm 0,25) \cdot 10^{-5}$		

Tabelle 6 pH — Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes SmH_2T^+ , $[Sm^{3+}] = 0,01 M$

$Sm^{3+} : H_4T : KOH$	pH	SmH_2T^+
1 : 1 : 0,1	2,26	$5,23 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,3	2,33	$4,92 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,5	2,41	$4,91 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,7	2,50	$5,12 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,9	2,60	$5,13 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 1,1	2,72	↓
1 : 2 : 0,1	2,12	$4,87 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 0,5	2,22	$4,43 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 0,9	2,34	$4,48 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 1,1	2,41	$4,62 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 1,3	2,45	↓
1 : 3 : 0,1	2,04	$4,52 \cdot 10^{-5}$
1 : 3 : 0,7	2,18	$4,48 \cdot 10^{-5}$
1 : 3 : 1,3	2,33	$4,15 \cdot 10^{-5}$
1 : 3 : 1,5	2,39	↓
Mittelwert: $(4,74 \pm 0,33) \cdot 10^{-5}$		

Tabelle 9 pH — Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes DyH_2T^+ , $[\text{Dy}^{3+}] = 0,01 \text{ M}$

$\text{Dy}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$	pH	DyH_2T^+
1 : 1 : 0,1	2,23	$3,98 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,3	2,31	$4,13 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,5	2,39	$4,51 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,7	2,48	$4,23 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,9	2,58	$4,45 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 1,1	2,73	↓
1 : 2 : 0,1	2,10	$3,98 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 0,5	2,21	$4,05 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 0,9	2,33	$4,14 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 1,3	2,46	$4,03 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 1,5	2,53	↓
1 : 3 : 0,1	2,03	$4,06 \cdot 10^{-5}$
1 : 3 : 0,7	2,17	$4,08 \cdot 10^{-5}$
1 : 3 : 1,3	2,33	$4,15 \cdot 10^{-5}$
1 : 3 : 1,6	2,46	$4,62 \cdot 10^{-5}$
1 : 3 : 1,9	2,56	↓
Mittelwert: $(4,20 \pm 0,20) \cdot 10^{-5}$		

Tabelle 8 pH — Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes TbH_2T^+ , $[\text{Tb}^{3+}] = 0,01 \text{ M}$

$\text{Tb}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$	pH	TbH_2T^+
1 : 1 : 0,1	2,24	$4,30 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,3	2,31	$4,13 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,5	2,39	$4,51 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,7	2,48	$4,23 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 0,9	2,57	$4,16 \cdot 10^{-5}$
1 : 1 : 1,1	2,60	↓
1 : 2 : 0,1	2,11	$4,34 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 0,5	2,22	$4,43 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 0,9	2,33	$4,14 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 1,1	2,40	$4,14 \cdot 10^{-5}$
1 : 2 : 1,3	2,45	↓
1 : 3 : 0,1	2,04	$4,52 \cdot 10^{-5}$
1 : 3 : 0,7	2,18	$4,48 \cdot 10^{-5}$
1 : 3 : 1,3	2,33	$4,15 \cdot 10^{-5}$
1 : 3 : 1,5	2,39	$4,23 \cdot 10^{-5}$
1 : 3 : 1,7	2,44	↓
Mittelwert: $(4,28 \pm 0,13) \cdot 10^{-5}$		

Tabelle 11 pH — Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes ErH_2T^+ , $[\text{Er}^{3+}] = 0,01 \text{ M}$

$\text{Er}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$	pH	ErH_2T^+
1:1:0,1	2,26	$5,23 \cdot 10^{-5}$
1:1:0,3	2,35	$5,36 \cdot 10^{-5}$
1:1:0,5	2,42	$5,32 \cdot 10^{-5}$
1:1:0,7	2,52	$5,80 \cdot 10^{-5}$
1:1:0,9	2,62	$5,86 \cdot 10^{-5}$
1:1:1,1	2,72	$5,39 \cdot 10^{-5}$
1:1:1,3	2,85	$5,31 \cdot 10^{-5}$
1:1:1,5	3,05	↓
1:2:0,1	2,13	$5,43 \cdot 10^{-5}$
1:2:0,5	2,24	$5,35 \cdot 10^{-5}$
1:2:0,9	2,36	$5,31 \cdot 10^{-5}$
1:2:1,3	2,50	$5,60 \cdot 10^{-5}$
1:2:1,7	2,65	$5,23 \cdot 10^{-5}$
1:2:1,9	2,73	↓
1:3:0,1	2,06	$5,65 \cdot 10^{-5}$
1:3:0,7	2,20	$5,44 \cdot 10^{-5}$
1:3:1,3	2,35	$5,60 \cdot 10^{-5}$
1:3:1,9	2,50	↓
Mittelwert: $(5,47 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$		

Tabelle 10 pH — Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes HoH_2T^+ , $[\text{Ho}^{3+}] = 0,01 \text{ M}$

$\text{Ho}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$	pH	HoH_2T^+
1:1:0,1	2,25	$4,79 \cdot 10^{-5}$
1:1:0,3	2,33	$4,92 \cdot 10^{-5}$
1:1:0,5	2,41	$4,91 \cdot 10^{-5}$
1:1:0,7	2,49	$4,63 \cdot 10^{-5}$
1:1:0,9	2,60	$5,13 \cdot 10^{-5}$
1:1:1,1	2,71	$4,92 \cdot 10^{-5}$
1:1:1,3	2,86	↓
1:2:0,1	2,12	$4,87 \cdot 10^{-5}$
1:2:0,5	2,23	$4,87 \cdot 10^{-5}$
1:2:0,9	2,35	$5,05 \cdot 10^{-5}$
1:2:1,3	2,48	$4,85 \cdot 10^{-5}$
1:2:1,5	2,55	$4,55 \cdot 10^{-5}$
1:2:1,7	2,61	↓
1:3:0,1	2,04	$4,52 \cdot 10^{-5}$
1:3:0,7	2,19	$4,93 \cdot 10^{-5}$
1:3:1,3	2,34	$4,58 \cdot 10^{-5}$
1:3:1,7	2,46	$4,62 \cdot 10^{-5}$
1:3:1,9	2,59	↓
Mittelwert: $(4,81 \pm 0,18) \cdot 10^{-5}$		

Tabella 13 pH — Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Komplexe $\text{Ln}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$, $[\text{Ln}^{3+}] = 0,02 \text{ M}$

$\text{Sm}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$	pH	$\text{Sm}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$
2 : 1 : 0	2,13	$5,39 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,1	2,17	$5,52 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,3	2,24	$5,47 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,5	2,33	$5,85 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,7	2,42	$5,66 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,9	2,53	$5,84 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 1,1	2,64	$5,18 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 1,3	2,71	↓
2 : 1 : 1,5	2,80	↓
Mittelwert: $(5,56 \pm 0,22) \cdot 10^{-7}$		
$\text{Gd}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$	pH	$\text{Gd}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$
2 : 1 : 0	2,07	$2,58 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,1	2,11	$2,84 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,3	2,18	$2,76 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,5	2,27	$3,23 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,7	2,37	$3,52 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,9	2,47	$3,57 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 1,1	2,58	$2,23 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 1,3	2,68	↓
Mittelwert: $(3,22 \pm 0,37) \cdot 10^{-7}$		

Tabella 12 pH — Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Komplexe $\text{Ln}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$, $[\text{Ln}^{3+}] = 0,02 \text{ M}$

$\text{Pr}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$	pH	$\text{Pr}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$
2 : 1 : 0	2,16	$7,64 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,1	2,20	$8,00 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,3	2,28	$7,94 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,5	2,36	$7,75 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,7	2,45	$7,71 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,9	2,56	$7,55 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 1,1	2,68	
2 : 1 : 1,3	2,78	
2 : 1 : 1,5	2,91	↓
Mittelwert: $(7,76 \pm 0,16) \cdot 10^{-7}$		
$\text{Nd}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$	pH	$\text{Nd}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$
2 : 1 : 0	2,14	$6,03 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,1	2,18	$6,39 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,3	2,25	$6,77 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,5	2,34	$6,45 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,7	2,43	$6,40 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 0,9	2,54	$6,55 \cdot 10^{-7}$
2 : 1 : 1,1	2,62	
2 : 1 : 1,3	2,75	
2 : 1 : 1,5	2,93	↓
Mittelwert: $(6,45 \pm 0,22) \cdot 10^{-7}$		

Komplexe $\text{Ln}_3\text{H}_2\text{T}^{4+}$, $[\text{Ln}^{3+}] = 0,02 \text{ M}$

$\text{Ho}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$	pH	$\text{Ho}_3\text{H}_2\text{T}^{4+}$
2:1:0	2,06	$2,27 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,1	2,10	$3,09 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,3	2,18	$2,72 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,5	2,26	$2,93 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,7	2,35	$2,96 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,9	2,45	$2,91 \cdot 10^{-7}$
2:1:1,1	2,58	$3,14 \cdot 10^{-7}$
2:1:1,3	2,71	$2,67 \cdot 10^{-7}$
2:1:1,5	2,86	↓
2:1:1,7	3,07	↓
Mittelwert: $(2,84 \pm 0,32) \cdot 10^{-7}$		
$\text{Er}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$	pH	$\text{Er}_3\text{H}_2\text{T}^{4+}$
2:1:0	2,09	$3,31 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,1	2,13	$3,64 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,3	2,20	$3,56 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,5	2,29	$3,97 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,7	2,38	$3,95 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,9	2,49	$4,01 \cdot 10^{-7}$
2:1:1,1	2,61	$4,07 \cdot 10^{-7}$
2:1:1,3	2,75	$3,79 \cdot 10^{-7}$
2:1:1,5	2,94	$3,52 \cdot 10^{-7}$
2:1:1,7	3,16	↓
Mittelwert: $(3,78 \pm 0,23) \cdot 10^{-7}$		

Komplexe $\text{Ln}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$, $[\text{Ln}^{3+}] = 0,02 \text{ M}$

$\text{Tb}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$	pH	$\text{Tb}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$
2:1:0	2,01	$1,20 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,1	2,05	$1,32 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,3	2,12	$1,41 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,5	2,18	$1,20 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,7	2,26	$1,48 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,9	2,36	$1,22 \cdot 10^{-7}$
2:1:1,1	2,47	$1,16 \cdot 10^{-7}$
2:1:1,3	2,57	↓
2:1:1,5	2,68	↓
Mittelwert: $(1,27 \pm 0,12) \cdot 10^{-7}$		
$\text{Dy}^{3+} : \text{H}_4\text{T} : \text{KOH}$	pH	$\text{Dy}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$
2:1:0	2,05	$1,99 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,1	2,09	$2,21 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,3	2,17	$2,55 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,5	2,24	$2,05 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,7	2,32	$2,20 \cdot 10^{-7}$
2:1:0,9	2,42	$2,14 \cdot 10^{-7}$
2:1:1,1	2,53	$3,48 \cdot 10^{-7}$
2:1:1,3	2,67	$1,91 \cdot 10^{-7}$
2:1:1,5	2,86	↓
Mittelwert: $(2,19 \pm 0,21) \cdot 10^{-7}$		

Tabelle 17 Gleichgewichtskonstanten $\text{LnH}_3\text{T}^{2+}$, LnH_2T^+ , $\text{Ln}_3\text{H}_2\text{T}^{4+}$

Metall	Ionenradius in Å		e^2/r	K_{Da}	K_{Db}	K_{Dc}	K_{Sa}	K_{Sb}	K_{Sc}
	nach (21)	nach (22)							
La^{3+}	1,22	1,16	7,76	$4,11 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \cdot 10^{-4}$	$4,78 \cdot 10^{-6}$	$2,43 \cdot 10^2$	$4,74 \cdot 10^3$	$2,09 \cdot 10^6$
Ce^{3+}	1,18	1,14	7,91	$2,84 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-6}$	$3,52 \cdot 10^2$	$7,52 \cdot 10^3$	$6,21 \cdot 10^6$
Pr^{3+}	1,16	1,12	8,04	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$6,35 \cdot 10^{-5}$	$7,76 \cdot 10^{-7}$	$8,26 \cdot 10^2$	$1,58 \cdot 10^4$	$1,29 \cdot 10^6$
Nd^{3+}	1,15	1,10	8,18	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$5,45 \cdot 10^{-5}$	$6,43 \cdot 10^{-7}$	$9,80 \cdot 10^2$	$1,84 \cdot 10^4$	$1,56 \cdot 10^6$
Sm^{3+}	1,13	1,07	8,41	$7,26 \cdot 10^{-4}$	$4,74 \cdot 10^{-5}$	$5,56 \cdot 10^{-7}$	$1,38 \cdot 10^3$	$2,11 \cdot 10^4$	$1,80 \cdot 10^6$
Gd^{3+}	1,11	1,03	8,74	$3,33 \cdot 10^{-4}$	$3,09 \cdot 10^{-5}$	$3,22 \cdot 10^{-7}$	$3,01 \cdot 10^3$	$3,24 \cdot 10^4$	$3,11 \cdot 10^6$
Tb^{3+}	1,09	1,02	8,83	$5,98 \cdot 10^{-4}$	$4,28 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-7}$	$1,67 \cdot 10^3$	$2,34 \cdot 10^4$	$7,87 \cdot 10^6$
Dy^{3+}	1,07	1,00	9,00	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$4,20 \cdot 10^{-5}$	$2,19 \cdot 10^{-7}$	$2,00 \cdot 10^3$	$2,38 \cdot 10^4$	$4,57 \cdot 10^6$
Ho^{3+}	1,05	0,99	9,09	$6,32 \cdot 10^{-4}$	$4,81 \cdot 10^{-5}$	$2,84 \cdot 10^{-7}$	$1,58 \cdot 10^3$	$2,08 \cdot 10^4$	$3,52 \cdot 10^6$
Er^{3+}	1,04	0,98	9,18	$7,34 \cdot 10^{-4}$	$5,47 \cdot 10^{-5}$	$3,78 \cdot 10^{-7}$	$1,33 \cdot 10^3$	$1,83 \cdot 10^4$	$2,65 \cdot 10^6$
Y^{3+}	1,06	0,96	9,38	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$8,53 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$7,14 \cdot 10^2$	$1,17 \cdot 10^4$	$9,52 \cdot 10^6$

r Ionenradius
e Ionenladung

K_{D} Dissoziationskonstante
 K_{S} Stabilitätskonstante

a $\text{LnH}_3\text{T}^{2+}$
b LnH_2T^+
c $\text{Ln}_3\text{H}_2\text{T}^{4+}$

Tabelle 16. pH – Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Komplexes Y_2HT^{3+} , $[Y^{3+}] = 0,02 M$

$Y^{3+} : H_4T : KOH$	pH	$Y_2HT^{3+}, Y_2H_2T^{4+}$
2 : 1 : 1,5	3,05	$1,35 \cdot 10^{-17}$
2 : 1 : 1,6	3,12	$2,39 \cdot 10^{-17}$
2 : 1 : 1,7	3,24	$1,24 \cdot 10^{-17}$
2 : 1 : 1,8	3,42	$1,05 \cdot 10^{-17}$
2 : 1 : 1,9	3,62	$1,70 \cdot 10^{-17}$
2 : 1 : 2,0	3,82	↓
Mittelwert: $(1,55 \pm 0,21) \cdot 10^{-17}$		

LITERATUR

- [1] Pastorek R., Březina F.: Mh. Chem. 97, 1095 (1966).
- [2] Pastorek R., Březina F., Rosický J.: Mh. Chem. 97, 452 (1966).
- [3] Březina F., Rosický J.: Mh. Chem. 96, 1025 (1965).
- [4] Březina F., Rosický J., Pastorek R.: Mh. Chem. 96, 553 (1965).
- [5] Daviděňko N. K., Deribon V. F.: J. neorg. Khim. 11, 99 (1966).
- [6] Zvjaginцев O. E., Tichonov V. P.: J. neorg. Khim. 9, 1588 (1964).
- [7] Stěpanov A. V., Švedov V. P., Rožnov A. P.: J. neorg. Khim. 10, 1379 (1965).
- [8] Manning P. G.: Canad. J. Chem. 41, 2557 (1963).
- [9] U-Czin-Guan, Sjuj Guan-sjan: Kesue Tunbao No 10,330 (1959); Ref. J. Khim. [russ.] 1960, 26046.
- [10] Daviděňko N. K.: Chimia rastvorov redkozemelnych elementov S. 97–117, Izd. AN USSR, Kyjev 1962.
- [11] Čihalík J.: Potenciometrie, NČSAV Praha 1961.
- [12] Pepard D. F., Mason G. W., Hucher J.: J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 881 (1962).
- [13] Choppin G. R., Unrein P. I.: J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 387 (1963).
- [14] Bansal B. M. L., Patil S. K., Sharmar H. D.: J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 993 (1964).
- [15] Frei V.: Kollekt. Czechosl. Chem. Communic. 30, 1902 (1965).
- [16] Frei V.: Mh. Chem. 95, 1207 (1964).
- [17] Frei V.: Z. Phys. Chem. 223, 289 (1963).
- [18] Frei V., Šolcová A.: Kollekt. Czechosl. Chem. Communic. 30, 961 (1965).
- [19] Echschrager K.: Chyby chemických rozborů, SNTL, Praha 1961.
- [20] Martell A. E., Calvin M.: Chemie kovových chelátů, str. 190, NČSAV, Praha 1959.
- [21] Brever, Bromley, Gilles, Logfren: Dpt. of Chem. University of California 6, 76 (1945).
- [22] Goldschmidt V. M.: Crystal Structure and Chemical Constitution (Diskussion in Faraday Soc. 1929).
Pascal P.: Nouveau Traité de Chimie Minérale, tom. VII. Masson et C^{ie}, Paris 1959.
- [23] Jacimirskij K. B., Kostromina N. A.: J. neorg. Khim. 9, 1793 (1964).
- [24] Schwarzenbach G., Gut R.: Helv. Chim. Acta 39, 1589 (1956).
- [25] Fleischer D., Powell J. E.: U.S.A.E.C. Report IS – 1121 (1965).
- [26] Březina F.: Jablečnany prvků vzácných zemin, Kandidátská disertační práce, Olomouc 1967.
- [27] Frei V.: Kollekt. Czechosl. Chem. Communic. 27, 2450 (1962).

РЕЗИЮМЕ

КОНСТАНТЫ НЕСТОЙКОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ ЧАСТИЦ В КИСЛОЙ СРЕДЕ СИСТЕМЫ $\text{Ln}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{KOH}$

РИХАРД ПАСТОРЕК

В системах $\text{Ln}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{KOH}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$, $\text{H}_4\text{T} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) были при помощи pH — метрического метода определены константы нестойкости комплексных частиц $\text{LnH}_3\text{T}^{2+}$, LnH_2T^+ , $\text{Ln}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$ и для иттрия Y_2HT^{3+} .

SUMMARY

THE EQUILIBRIUM CONSTANTS OF COMPLEX IONS IN SYSTEM $\text{Ln}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{KOH}$

RICHARD PASTOREK

In the system $\text{Ln}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{KOH}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$, $\text{H}_4\text{T} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) were the dissociation constants of the complex ions $\text{LnH}_3\text{T}^{2+}$, LnH_2T^+ , $\text{Ln}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$, and at the case of yttrium also for Y_2HT^{3+} on the base of pH-measurements determined.

SHRNUTÍ

ROVNOVÁŽNÉ KONSTANTY KOMPLEXNÍCH ČÁSTIC V KYSELÉ OBLASTI SYSTÉMU $\text{Ln}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{KOH}$

RICHARD PASTOREK

V systémech $\text{Ln}^{3+} - \text{H}_4\text{T} - \text{KOH}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$, $\text{H}_4\text{T} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) byly pH-metrickou metodou stanoveny disociační konstanty částic $\text{LnH}_3\text{T}^{2+}$, LnH_2T^+ , $\text{Ln}_2\text{H}_2\text{T}^{4+}$ a u yttria též Y_2HT^{3+} .