

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

František Březina

Jablečnany lanthanu II. Studium roztoků

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
9 (1968), No. 1, 285--288

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119884>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1968

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*

JABLEČNANY LANTHANU II. STUDIUM ROZTOKŮ

FRANTIŠEK BŘEZINA
(Přeloženo dne 31. května 1967)

Stálost malatolanthanitých komplexů byla v poslední době studována vícekrát [1—5], zpravidla se však autoři omezili pouze na stanovení rovnovážných konstant částic LaHM^+ a $\text{La}(\text{HM})_2^-$. Systematický průzkum celé soustavy $\text{La}^{3+}-\text{H}_3\text{M}-\text{KOH}$ (H_3M = kyselina jablečná) však dosud nebyl proveden. V předložené práci jsou uvedeny výsledky studia celé soustavy, při čemž byl jednak měněn poměr obou základních komponent, jednak bylo měněno pH až do vyloučení pevné fáze.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Chlorid lanthanitý byl připravován z kysličníku 99,9 % (Sojuzchimexport), kyselina d, l- jablečná čistá (Lachema) byla čistěna dvojnásobnou rekrystalizací, po překrystalování byl kontrolován bod tání a nepřítomnost opticky aktivních příměsí byla ověřována polarimetricky. Použitý hydroxid draselný byl čistoty „p. a.“ (výrobek fy Lachema) a byl prostý kysličníku uhlíčitého.

Celkový objem roztoků byl 40 ml, veškerá měření byla prováděna při teplotě $25 \pm 0,1$ °C. Do roztoku nebyl zaváděn žádný indiferentní elektrolyt, neboť při předběžných sledováních bylo zjištěno, že Na^+ ionty vstupují do interakce s jablečnany, obdobně Cl^- resp. NO_3^- ionty tvoří komplexy s lanthanem. Měření bylo prováděno za hodinu po smíchání roztoků. Předběžná měření totiž ukázala, že tato doba je přiměřená, neboť rovnováha se ustavuje dostatečně rychle a roztoky jsou vcelku stálé. Měření pH bylo prováděno pomocí QTK kompensátoru (Metra) proti Westonovu normálnímu článku při použití vodíkové a nasycené kalomelové elektrody, vzorek byl umístěn v Hoepplerově ultrathermostatu. Hodnota potenciálu kapalinového rozhraní byla ověřována pomocí obvykle používaných standardů [6].

Při výpočtu rovnovážných konstant jsme vycházeli z rovnice celkové koncentrace lanthanu, rovnice celkové koncentrace jablečnanových iontů a z podmínky elektroneutrálnosti, jako známé veličiny byly dosazeny hodnoty disociačních konstant kyseliny jablečné [7] a to $K_1 = (4,10 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$, $K_2 = (1,25 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$, $pK_3 = 14,3 \pm 0,1$. V případě koexistence několika komplexních částic jsou podtrženy ty, jejichž konstanta stálosti byla v daném

Tabulka 1

Výsledky studia systému $\text{LaCl}_3\text{--H}_3\text{M--KOH}$		
$\text{LaCl}_3 : \text{H}_3\text{M} : \text{KOH}$	pH	$\kappa \cdot 10^3$
1 : 1 : 0	2,44	4,43
1 : 1 : 0,2	2,54	4,12
1 : 1 : 0,4	2,65	4,04
1 : 1 : 0,6	2,75	3,94
1 : 1 : 0,8	2,86	3,81
1 : 1 : 1	2,98	3,72
1 : 1 : 1,2	3,11	3,70
1 : 1 : 1,4	3,28	3,68
1 : 1 : 1,6	3,52	3,52
1 : 1 : 1,8	3,90	3,51
1 : 1 : 2	6,23	3,50
1 : 2 : 0	2,31	4,60
1 : 2 : 0,4	2,47	4,49
1 : 2 : 0,8	2,62	4,20
1 : 2 : 1,2	2,78	3,90
1 : 2 : 1,6	2,93	3,88
1 : 2 : 2	3,11	3,75
1 : 2 : 2,4	3,33	3,80
1 : 2 : 2,8	3,60	4,23
1 : 2 : 3,2	3,90	4,37
1 : 2 : 3,6	4,43	4,60
1 : 2 : 4	6,75	4,84
1 : 3 : 0	2,24	4,61
1 : 3 : 0,6	2,45	4,56
1 : 3 : 1,2	2,64	4,31
1 : 3 : 1,8	2,84	4,19
1 : 3 : 2,4	3,04	4,30
1 : 3 : 3	3,28	4,49
1 : 3 : 3,6	3,55	4,79
1 : 3 : 4,2	3,86	5,14
1 : 3 : 4,8	4,29	5,57
1 : 3 : 5,4	4,95	6,12
1 : 3 : 6	7,02	6,79
2 : 1 : 0	2,51	4,12
2 : 1 : 0,2	2,58	4,04
2 : 1 : 0,4	2,68	4,01
2 : 1 : 0,6	2,75	3,81
2 : 1 : 0,8	2,87	3,78
2 : 1 : 1	2,97	3,52
2 : 1 : 1,2	3,12	3,50
2 : 1 : 1,4	3,27	3,58
2 : 1 : 1,6	3,46	3,58
2 : 1 : 1,8	3,75	3,42
2 : 1 : 2	6,73	3,42

Tabulka 2

Hodnoty rovnovážných konstant komplexních částic			
LaCl ₃ : H ₃ M : KOH	$\beta_{11} \cdot 10^{-4}$	$\beta_{12} \cdot 10^{-7}$	Uvažované komplex. částice
1 : 1 : 0	5,36		
1 : 1 : 0,2	5,61		
1 : 1 : 0,4	5,19		
1 : 1 : 0,6	5,46		
1 : 1 : 0,8	5,40		
1 : 1 : 1	5,12		
1 : 1 : 1,2	5,21		
1 : 1 : 1,4	4,94		
1 : 1 : 1,6	4,45		
1 : 1 : 1,8	4,50		LaHM ⁺
1 : 2 : 0	5,98		
1 : 2 : 0,4	5,74		
1 : 2 : 0,8	5,73		
1 : 2 : 1,2	5,33		
1 : 3 : 0	5,90		
1 : 3 : 0,6	5,41		
1 : 3 : 1,2	5,60		
Průměrná hodnota $(5,35 \pm 0,10) \cdot 10^4$			
1 : 2 : 1,6		5,37	
1 : 2 : 2		4,99	
1 : 2 : 2,4		5,22	
1 : 2 : 2,8		4,90	
1 : 2 : 3,2		5,90	LaHM ⁺ , La(HM) ₂ ⁺
1 : 2 : 3,6		5,40	
1 : 3 : 2,4		5,72	
1 : 3 : 3		5,75	
1 : 3 : 3,6		5,34	
1 : 3 : 4,2		5,26	
1 : 3 : 4,8		5,40	
Průměrná hodnota		$(5,39 \pm 0,09) \cdot 10^7$	
2 : 1 : 0	$\beta_{21} \cdot 10^{-7}$	1,44	
2 : 1 : 0,2		1,52	
2 : 1 : 0,4		1,36	
2 : 1 : 0,6		1,64	La ₂ HM ⁴⁺
2 : 1 : 0,8		1,49	
2 : 1 : 1		1,75	
2 : 1 : 1,2		1,69	
Průměrná hodnota		$(1,56 \pm 0,05) \cdot 10^7$	
2 : 1 : 1,4		1,04	
2 : 1 : 1,6		1,18	La ₂ HM ⁴⁺ , La ₃ M ⁹⁺
2 : 1 : 1,8		0,78	
Průměrná hodnota		$(1,00 \pm 0,14) \cdot 10^{17}$	

Pozn. β_{11} , β_{12} , β_{21} a β_{21} jsou konstanty stálosti příslušných komplexních iontů.

případě počítána, hodnoty K_s ostatních částic byly stanoveny z měření v jiných částech roztoku a dosazovány jako veličiny známé. Hodnota směrodatné odchylky průměru byla počítána podle vztahů uvedených v [8].

VÝSLEDKY A DISKUSE

Dosažené výsledky shrnují následující tabulky. Z výsledků je zřejmo, že v roztocích o poměru $\text{La}^{3+} : \text{H}_2\text{M} = 2 : 1$ byla prokázána existence komplexních iontů $\text{La}_2\text{HM}^{4+}$ a La_2M^{3+} . Hodnoty rovnovážných konstant těchto částic nebyly dosud stanovovány. Hodnota K_s částice LaHM^{2+} stanovená námi je ve velmi dobré shodě s údajem Cefolovým ($5,37 \cdot 10^4$), totéž platí o hodnotě konsektivní konstanty stálosti částice $\text{La}(\text{HM})_2^-$ (Cefola uvádí hodnotu $1,66 \cdot 10^3$, podle našich výsledků pak obnáší $1,01 \cdot 10^3$). Tato konsektivní konstanta má očividně velmi nízkou hodnotu, což je zřejmě důsledkem sterických zábran. Ze srovnání konstant stálosti partikul $\text{La}_2\text{HM}^{4+}$ a La_2M^{3+} je patrné, že s rostoucí deprotonací vzrůstá stálost zřejmě v důsledku tvorby chelátů.

LITERATURA

- [1] Peacock, J. M., James, J. C.: J. Chem. Soc. 1951, 2233.
- [2] Davidenko, N. K.: Ž. neorg. chim. 7, 2709 (1962).
- [3] Cefola, M., Tompa, A., Celiano, A., Gentile, P.: Inorg. Chem. 1, 290 (1962).
- [4] Březina, F.: Monatsh. Chem. 94, 772 (1963).
- [5] Davidenko, N. K.: Ž. neorg. chim. 9, 1584 (1964).
- [6] Čiháček, J.: Potentiometrie. Nakladatelství ČSAV Praha 1961.
- [7] Březina, F., Mach, J.: dosud nepublikováno.
- [8] Ešchlager, K.: Chyby chemických rozborů. SNTL, Praha 1961.

Резюме

СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНА С ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ

Франтишек Бржезина

Изучалась система $\text{La}^{3+}-\text{H}_2\text{M}-\text{KOH}$. На основании измерения pH были определены константы устойчивости комплексов. Для

$$\text{LaHM}^+ \beta_{11} = (5,35 \pm 0,09) \cdot 10^4, \text{La}(\text{HM})_2^- \beta_{12} = (5,39 \pm 0,09) \cdot 10^7$$

$$\text{La}_2\text{HM}^{4+} \beta_{21} = (1,56 \pm 0,05) \cdot 10^7, \text{La}_2\text{M}^{3+} \bar{\beta}_{21} = (1,00 \pm 0,14) \cdot 10^{12}.$$

Summary

MALATE COMPLEXES OF LANTHAN (III)

Březina František

The system $\text{La}^{3+}-\text{H}_2\text{M}-\text{KOH}$ was studied. On the basis of pH-measurements the equilibrium constants at 25 °C were determined. The values of stability constants are:

$$\text{LaHM}^+ \beta_{11} = (5,35 \pm 0,10) \cdot 10^4, \text{La}(\text{HM})_2^- \beta_{12} = (5,39 \pm 0,9) \cdot 10^7,$$

$$\text{La}_2\text{HM}^{4+} \beta_{21} = (1,56 \pm 0,05) \cdot 10^7, \text{La}_2\text{M}^{3+} \bar{\beta}_{21} = (1,00 \pm 0,14) \cdot 10^{12}.$$