

Potentiometrische Untersuchung von Lanthan(III)-Komplexen mit gemischten Liganden

Von

R. C. Sharma

Department of Chemistry, Agra College, Agra

und

J. P. Tandon

Department of Chemistry, Rajasthan University, Jaipur, India

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1973)

Potentiometric Studies on Mixed Ligand Complexes of Lanthanum(III)

Potentiometric studies of the 1:1:1, ternary systems, La(III)-aminopolycarboxylates—hydroxy acids [where aminopolycarboxylates = dipotassium nitrilotriacetate (*NTA*), N-hydroxyethylethylenediamine-N,N',N'-dipotassiumtriacetate (*HEDTA*) and ethylenediamine-N,N,N',N'-tripotassiumtetraacetate (*EDTA*); hydroxy acids = 5-sulfosalicylic acid (*SSA*) and dipotassium salt of 1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonic acid (*Tiron*)], indicate the formation of 1:1:1, mixed ligand complexes.

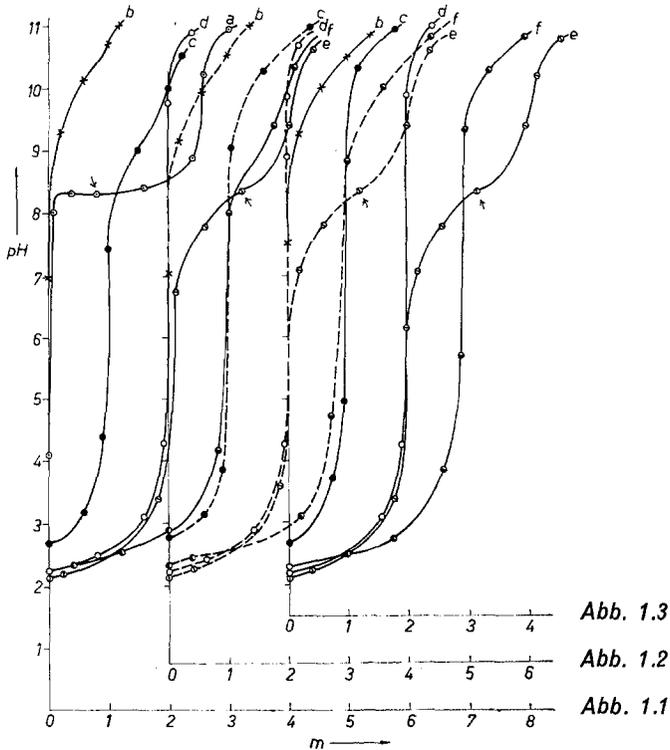
In bereits erschienenen Veröffentlichungen^{1, 2, 3} berichteten wir über pH-metrische Untersuchungen an den ternären Systemen La(III)—*NTA/HEDTA/EDTA*—Hydroxysäuren. Als Hydroxysäuren wurden damals Äpfelsäure, Weinsäure, 1-Hydroxy-2-naphthoesäure und 3-Hydroxy-2-naphthoesäure eingesetzt. Die vorliegende Arbeit hat die potentiometrische Untersuchung der gemischten Systeme La(III)—Aminopolycarbonsäuren—*SSA* oder —*Tiron* zum Inhalt.

Experimenteller Teil

Wenn nicht anders angegeben, sind die verwendeten Reagentien p. a. Die Lösungen wurden mit doppelt dest. Wasser bereitet.

Zur Herstellung der Lanthannitratlösung wurde Lanthanoxid (B. A. R. C., Indien) in möglichst wenig HNO₃ gelöst. Zur Gehaltsbestimmung wurde La als Oxalat gefällt und mit KMnO₄⁴ oder komplexometrisch⁵ titriert. Die Standardlösungen der Aminopolycarbonsäuren (*NTA/HEDTA/EDTA*)

erhielten wir durch Lösen der ber. Menge Säure im erforderlichen Volumen einer K_2CO_3 -Lösung bekannten Gehaltes. Lösungen der Hydroxysäuren (*SSA* bzw. *Tiron*), von KNO_3 und Kaliumhydrogenphthalat stellten wir durch direkte Einwaage her.



Potentiometrische Titration der 1 : 1 : 1-Systeme $La(III)-NTA/HEDTA/EDTA-SSA$:

Abb. 1.1. a = $La(III)$, b = NTA , c = $La(III)-NTA$ (1 : 1), d = SSA , e = $La(III)-SSA$ (1 : 1), f = $La(III)-NTA-SSA$ (1 : 1 : 1), \rightarrow = Auftreten eines Niederschlages

Abb. 1.2. b = $HEDTA$, c = $La(III)-HEDTA$ (1 : 1), d = SSA , e = $La(III)-SSA$ (1 : 1), f = $La(III)-HEDTA-SSA$ (1 : 1 : 1)

Abb. 1.3. b = $EDTA$, c = $La(III)-EDTA$ (1 : 1), d = SSA , e = $La(III)-SSA$ (1 : 1), f = $La(III)-EDTA-SSA$ (1 : 1 : 1)

Für die potentiometrischen Titrations wurde ein pH-Meter von Philips (PR 9404) verwendet. Das Instrument wurde mit einer 0,05m-Kaliumhydrogenphthalatlösung auf pH = 4 geeicht. Die Ionenstärke des Reaktionsgemisches (50 ml) wurde mit 1m- KNO_3 -Lösung konstant gehalten ($\mu = 0,1$). Die folgenden Reihen von Lösungen wurden mit 0,1m KOH bei $32 \pm 0,2^\circ C$ titriert (je zwei Bestimmungen).

System: La(III)—*NTA*—*SSA* (Abb. 1.1)

1. 10 ml 0,025*m* Lanthannitrat + 5 ml 1*m*-KNO₃, ad 50 ml (Kurve a).
2. 10 ml 0,025*m*-Dikaliumnitrioltriacetat + 5 ml 1*m*-KNO₃, ad 50 ml (Kurve b).
3. 10 ml 0,025*m*-Lanthannitrat + 10 ml 0,025*m*-Dikaliumnitrioltriacetat + 5 ml 1*m*-KNO₃, ad 50 ml [La(III) : *NTA* = 1 : 1] (Kurve c).
4. 10 ml 0,025*m*-5-Sulfosalicylsäure + 5 ml 1*m*-KNO₃, ad 50 ml (Kurve d).
5. 10 ml 0,025*m*-Lanthannitrat + 10 ml 0,025*m*-5-Sulfosalicylsäure + 5 ml 1*m*-KNO₃, ad 50 ml [La(III) : *SSA* = 1 : 1] (Kurve e).
6. 10 ml 0,025*m*-Lanthannitrat + 10 ml 0,025*m*-Dikaliumnitrioltriacetat + 10 ml 0,025*m*-5-Sulfosalicylsäure + 5 ml 1*m*-KNO₃, ad 50 ml [La(III) : *SSA* : *NTA* = 1 : 1 : 1] (Kurve f).

Analoge Reihen von Lösungen wurden für die folgenden ternären Systeme hergestellt: La(III)—*HEDTA*—*SSA* (Abb. 1.2), La(III)—*EDTA*—*SSA* (Abb. 1.3), La(III)—*NTA*—*Tiron* (Abb. 2.1), La(III)—*HEDTA*—*Tiron* (Abb. 2.2) und La(III)—*EDTA*—*Tiron* (Abb. 2.3).

Ergebnisse und Diskussion

Systeme: La(III)—*NTA*/*HEDTA*/*EDTA*—*SSA*.

Kurve a (Abb. 1.1): Titration von Lanthannitrat. Die Stufe⁶ bei $m = 2,6$ (pH $\sim 8,25$) läßt sich durch die Bildung basischer Salze⁷ des Metalls erklären ($m = \text{Mol/Alkali pro Mol/Metallion oder Ligand}$).

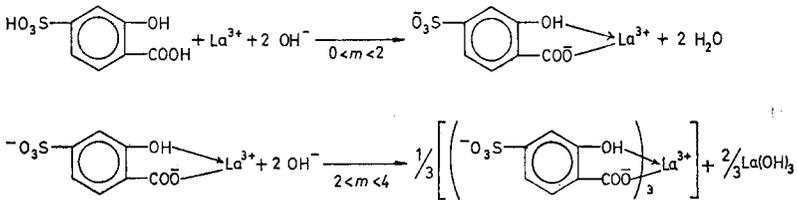
Kurve b: Titration der Kaliumsalze der Aminopolycarbonsäuren. Die schlecht ausgebildete Stufe bei $m = 1$ im Falle von *NTA* (Abb. 1.1) und *HEDTA* (Abb. 1.2) entspricht der Titration des Carboxylprotons des sauren Salzes bei hohem pH ($\sim 10,6$). Bei *EDTA* fehlt diese Stufe (Abb. 1.3), was wahrscheinlich mit der starken Bindung des Carboxylprotons des sauren Salzes an eines der stärker basischen tertiären Stickstoffatome⁸ zusammenhängt.

Kurve c (Abb. 1.1, 1.2 und 1.3): Titration der binären Systeme La(III)—Aminopolycarboxylat (1 : 1). Den niedrigen Anfangs-pH-Wert und die wohl definierte Stufe bei $m = 1$ kann man auf die Bildung eines 1 : 1-Komplexes^{9, 10, 11} im sauren Bereich zurückführen. Eine weitere schlecht ausgebildete Stufe bei $m = 2$ im Falle des *NTA* (Abb. 1.1) rührt von der Umwandlung dieses Komplexes in seine Monohydroxyform⁹ bei hohem pH (~ 10) her.

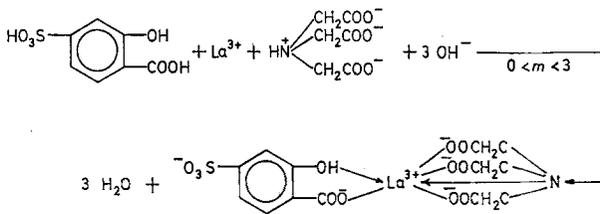
Kurve d (Abb. 1.1, 1.2 und 1.3): Titration der 5-Sulfosalicylsäure. Die wohl definierte Stufe bei $m = 2$ stammt wahrscheinlich von der gleichzeitigen Titration des Sulfonsäure- und des Carbonsäureprotons der Säure bei fast gleichem pH-Wert (~ 5).

Kurve e (Abb. 1.1, 1.2 und 1.3): Alkalimetrische Titration des La(III)—*SSA*-Systems im Molverhältnis 1 : 1. Zu Beginn verläuft diese Kurve unterhalb Kurve d; bei $m = 2$ zeigt sie eine Stufe, die

wahrscheinlich die Bildung eines protonierten 1:1-Komplexes anzeigt. Eine weitere Stufe bei $m \sim 4$ und das Auftreten eines Niederschlags bei $m > 3$ hat möglicherweise die Ursache in der Disproportionierung des anfänglich gebildeten 1:1-Derivates in den neutralen 1:3-Komplex und das ausfallende Hydroxid des restlichen Metalls:



Kurve f (Abb. 1.1, 1.2 und 1.3): Titration des ternären Systems La(III)—NTA/HEDTA/EDTA—SSA im Molverhältnis 1:1:1. Der Anfangswert dieser Kurve, der zwischen jenen der Kurven c und e liegt, und die scharfe Stufe bei $m = 3$ weisen auf die gleichzeitige Chelatbildung beider Liganden mit dem Zentralmetallion hin. Dabei wird ein zweiligandiger 1:1:1-Komplex gebildet. Die Reaktionsgleichung ist im folgenden für das System La(III)—NTA—SSA formuliert:



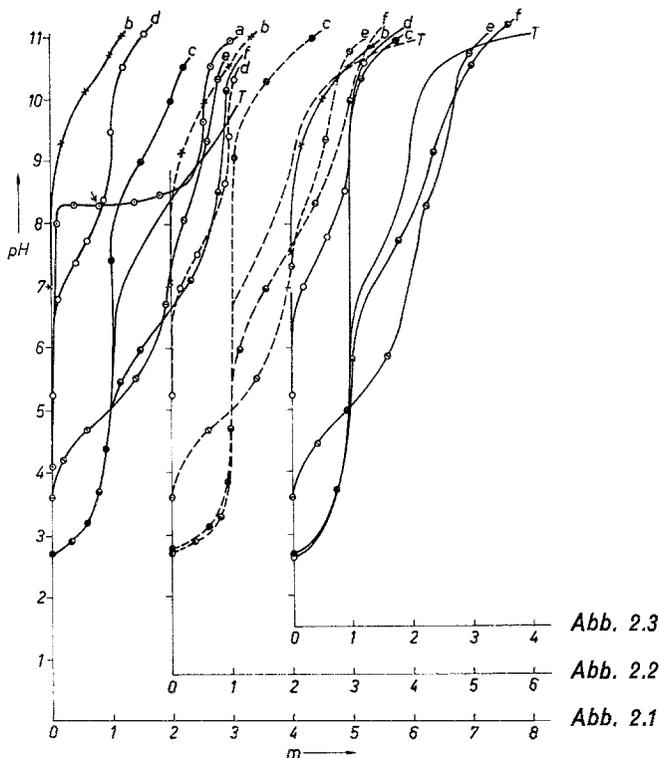
Für die Bildung derartiger Komplexe mit gemischten Liganden spricht weiters, daß bei der Titration des gemischten Systems kein Niederschlag ausfällt.

Systeme: La(III)—NTA/HEDTA/EDTA—Tiron.

Kurve d (Abb. 2.1, 2.2 und 2.3): Titration des 1,2-Dihydroxybenzol-3,5-dinatriumsulfonates. Die wohl definierte Stufe bei $m = 1$ läßt sich auf die Titration eines der phenolischen Protonen im höheren Pufferbereich (pH $\sim 9,5$) zurückführen.

Kurve e (Abb. 2.1, 2.2 und 2.3): Titration des 1:1-La(III)—Tiron-Systems. Der beträchtliche Abfall des Anfangs-pH-Wertes im Vergleich zu Kurve d und die Stufe bei $m = 2$ entsprechen wahrscheinlich der Bildung eines 1:1-Komplexes¹². Bei $m \sim 3$ tritt bei gleich-

zeitiger Gelbfärbung der Lösung eine weitere Stufe auf, ohne daß sich jedoch ein Niederschlag bildet. Wahrscheinlich wandelt sich bei diesem pH-Wert ($\sim 10,4$) der anfänglich gebildete binäre Komplex in das 1 : 1-Monohydroxyderivat¹³ um.



Potentiometrische Titration der 1 : 1 : 1-Systeme
La(III)—NTA/HEDTA/EDTA—Tiron:

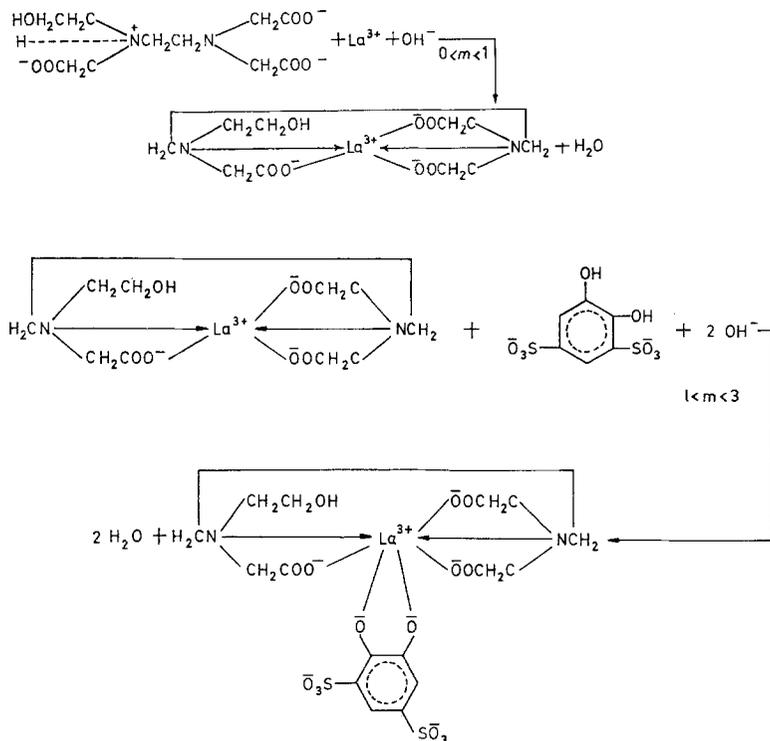
Abb. 2.1. a = La(III), b = NTA, c = La(III)—NTA (1 : 1), d = Tiron,
e = La(III)—Tiron (1 : 1), f = La(III)—NTA—Tiron (1 : 1 : 1), \rightarrow = Auf-
treten eines Niederschlages, T = Theoretical Composite Curve

Abb. 2.2. b = HEDTA, c = La(III)—HEDTA (1 : 1), d = Tiron,
e = La(III)—Tiron (1 : 1), f = La(III)—NTA—Tiron (1 : 1 : 1)

Abb. 2.3. b = HEDTA, c = La(III)—EDTA (1 : 1), d = Tiron,
e = La(III)—Tiron (1 : 1), f = La(III)—EDTA—Tiron (1 : 1 : 1)

Kurve f (Abb. 2.1, 2.2 und 2.3): Titration des Systems La(III)—
NTA/HEDTA/EDTA—Tiron im Molverhältnis 1 : 1 : 1. Anfangs deckt
sich diese Kurve mit Kurve c; sie zeigt eine Stufe bei $m = 1$, die wahr-
scheinlich die Bildung des binären 1 : 1-Komplexes im tieferen Puffer-
bereich (pH $\sim 5,6$) anzeigt. Das Auftreten einer zweiten Stufe bei

$m = 3$ ohne Niederschlagsbildung mag vielleicht auf die Chelatierung des *Tiron*s an den anfänglich gebildeten 1:1-Komplex der La(III)—Aminopolycarbonsäure zurückzuführen sein. Dabei entsteht im höheren Pufferbereich (pH ~ 10) ein 1:1:1-Komplex mit gemischten Liganden. Für das La(III)—*HEDTA*—*Tiron*-System läßt sich die stufenweise Bildung eines derartigen zweiligandigen Komplexes folgendermaßen darstellen:



Einen weiteren Hinweis auf die Bildung solcher Komplexe mit gemischten Liganden findet man, wenn man den horizontalen Abstand der Titrationskurve des zweiten Liganden (*Tiron*) bei gleichem pH an die Kurve des 1:1-La(III)—Aminopolycarbonsäure-Systems addiert und die so zusammengesetzte Kurve *T'* mit Kurve *f* im Bereich der Bildung des ternären Komplexes vergänglich zur Deckung zu bringen versucht.

Die Autoren danken Prof. *R. C. Mehrotra* (Rajasthan University, Jaipur) für das Interesse, das er am Fortgang unserer Arbeit zeigte, und Dr. *S. N. Srivastava* (Agra College, Agra) für die Bereitstellung der Laboreinrichtungen.

Literatur

- ¹ R. C. Sharma und J. P. Tandon, Z. Naturforsch. **27b**, 308 (1972).
- ² R. C. Sharma und J. P. Tandon, Bull. Akad. Polon. Sci. (im Druck).
- ³ R. C. Sharma und J. P. Tandon, Chemical Era (im Druck).
- ⁴ I. M. Kolthoff und R. Elmquist, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1225, 1232 (1931).
- ⁵ G. Schwarzenbach, Complexometric Titrations, S. 73. New York: Methuen & Co. 1969.
- ⁶ H. T. S. Britton, Hydrogen Ions, Vol. II, S. 85. London: Chapman & Hall. 1956; J. Chem. Soc. **127**, 2142 (1925).
- ⁷ T. Moeller und H. E. Kremers, J. Phys. Chem. **48**, 395 (1944).
- ⁸ R. C. Sharma, Ph. D. thesis, Agra Univ., Agra 1972.
- ⁹ N. D. Mitrofanova und L. I. Martynenko, Russ. J. Inorg. Chem. **7**, 539 (1972).
- ¹⁰ T. Moeller und E. P. Horwitz, J. inorg. nucl. Chem. **12**, 49 (1959).
- ¹¹ T. Moeller, F. A. J. Moss und R. H. Marshall, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3182 (1955).
- ¹² Taketatsu, Tomitsugu und Yamauchi Taeko, Talanta **18**, 647 (1971).
- ¹³ R. C. Courtney, R. L. Gustafson, S. Chaberek, Jr., und A. E. Martell, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2121 (1958).
- ¹⁴ G. H. Carey und A. E. Martell, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2829 (1967).

*Dr. R. C. Sharma
11/21A, Rose Cottage
Massey's Compound
B. M. Khan, Agra
India*