

Mischligandenkomplexe einiger Seltener Erden

La(III)—, Pr(III)— oder Nd(III)—*CDTA*—Hydroxysäuren

Von

Hari S. Rana und Jagdish P. Tandon

Chemical Laboratories, University of Rajasthan, Jaipur, India

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Mai 1975)

Mixed Ligand Complexes of Some of the Rare Earths. La(III)-, Pr(III)- or Nd(III)-CDTA-Hydroxy Acids

Biligand complexes of the 1 : 1 *Ln*(III)—1,2-diaminocyclohexane-tetraacetic acid (*CDTA*) chelate with hydroxy acids [where hydroxy acids = salicylic acid (*SA*); Sulphosalicylic acid (*SSA*) and 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid (*HQSA*)] have been investigated by potentiometric titration. Their formation constants have been calculated ($\mu = 0.1M\text{-KNO}_3$; and $t = 30 \pm 1^\circ\text{C}$) as 4.60 ± 0.03 , 5.46 ± 0.03 , 5.87 ± 0.05 ; 3.12 ± 0.04 , 3.95 ± 0.05 , 4.42 ± 0.07 ; 2.73 ± 0.06 , 3.45 ± 0.05 and 3.90 ± 0.08 for *Ln*(III)—*CDTA*—*SA*, —*SSA*, and —*HQSA* respectively (where *Ln* = La, Pr or Nd). The value of $\log K_{MAB}$ follows the order: La(III) < Pr(III) < Nd(III).

In früheren Mitteilungen¹⁻⁵ aus diesem Laboratorium wurde bereits über potentiometrische Untersuchungen an nachstehenden Mischliganden-Chelaten* berichtet: *Ln*(III)—*CDTA*, —*IMDA*, —*HEDTA* oder —*EDTA*; *Ln*(III)—*EDTA*—*IMDA*, —*NTA* oder —*HEDTA* und *Ln*(III)—*CDTA*/*HEDTA*—*NTA*—*Py*, —*Tiron* oder —*CS* [worin *Ln* = La(III), Pr(III) oder Nd(III) ist]. Bei Durchsicht der Literatur wurde gefunden, daß bisher keine potentiometrischen Untersuchungen

- * *CDTA* = 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure
IMDA = Iminodiessigsäure
HEDTA = Hydroxyäthyl-äthylendiamin-triessigsäure
EDTA = Äthylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure
NTA = Nitriloessigsäure
Tiron = Di-Natriumsalz der 1,2-Dihydroxybenzol-3,5-disulfonsäure
CS = Chromotropsäure
Py = Pyridin.

über die Reaktion von Hydroxysäuren mit dem 1 : 1-System $Ln(III)$ — $CDTA$ beschrieben wurden. Eine Untersuchung dieser Systeme ist also Gegenstand der vorliegenden Mitteilung.

Experimenteller Teil

Die bei diesen Untersuchungen verwendeten Chemikalien (BDH) waren von p. a.-Qualität. Die Oxyde der Seltenen Erden waren spektroskopisch rein; Vorratslösungen wurden hergestellt durch Auflösen der Oxyde jeweils in der eben erforderlichen Menge HNO_3 (p. a.). Die Lösungen der Lanthanone wurden durch komplexometrische Titration⁶ gestellt. Das Trikaliumsalz der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure ($CDTA$) wurde durch Lösen einer bekannten Menge derselben in dem erforderlichen Volumen 0,1M-KOH hergestellt. Die Lösungen von SA und SSA wurden durch direktes Auswägen hergestellt, HQS wurde als Monokaliumsalz gelöst; diese Lösungen wurden potentiometrisch gegen 0,1M-KOH standardisiert. Die pH-metrischen Titrationsen wurden mittels eines Cambridge-pH-Meters durchgeführt, das bei $30 \pm 1^\circ C$ gegen eine 0,05M-Kaliumhydrogenphthalatlösung eingestellt worden war. Die Ionenstärke aller Lösungen wurde durch Anwendung von 0,1M- KNO_3 -Lösung konstant gehalten. Das Volumen der zu titrierenden Lösungen wurde immer konstant auf 50 ml gehalten, indem man die erforderliche Menge doppelt destill. Wasser hinzufügte; eine inerte Atmosphäre wurde durch Darüberleiten von sauerstoff-freiem N_2 aufrechterhalten. Es wurden nachstehende pH-metrische Titrationsen ausgeführt:

System I: Ln—CDTA—SA (Abb. 1—3).

1. 10 ml (0,025M)-Salicylsäure (Kurve a in Abb. 1—3).
2. 10 ml (0,025M)-Trikaliumsalz der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure in Gegenwart von 10 ml (0,025M)- Ln -nitrat (1 : 1 Ln — $CDTA$) (Kurve b in Abb. 1—3).
3. 10 ml (0,025M)-Trikaliumsalz der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure in Gegenwart von 10 ml (0,025M)- Ln -nitrat und 10 ml (0,025M)-Salicylsäure (1 : 1 : 1 Ln — $CDTA$ — SA)* (Kurve d, Abb. 1—3).

System II: Ln—CDTA—SSA (Abb. 1—3).

1. 10 ml (0,025M)- SSA (Kurve a' in Abb. 1—3).
2. 10 ml (0,025M)-Trikaliumsalz der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure in Gegenwart von 10 ml (0,025M)- Ln -nitrat (1 : 1 Ln — $CDTA$) (Kurve b in Abb. 1—3).
3. 10 ml (0,025M)-Trikaliumsalz der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure in Gegenwart von 10 ml (0,025M)- Ln -nitrat und 10 ml (0,025M)- SSA (1 : 1 : 1 Ln — $CDTA$ — SSA) (Kurve d' in Abb. 1—3).

System III: Ln—CDTA—HQS (Abb. 1—3).

1. 10 ml (0,025M)- HQS (Kurve a'' in Abb. 1—3).
2. 10 ml (0,025M)-Trikaliumsalz der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessig-

* Molares Verhältnis.

säure in Gegenwart von 10 ml (0,025*M*)-*Ln*-nitrat (1 : 1 *Ln*—*CDTA*) (Kurve b in Abb. 1—3).

3. 10 ml (0,025*M*)-Trikaliumsalz der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure in Gegenwart von 10 ml (0,025*M*)-*Ln*-nitrat und 10 ml (0,025*M*)-*HQS* (1 : 1 : 1 *Ln*—*CDTA*—*HQS*) (Kurve d'' in Abb. 1—3).

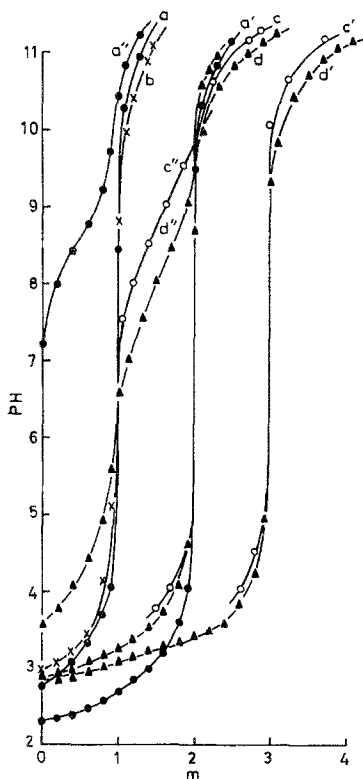


Abb. 1. Potentiometrische Titrationsen der ternären Systeme *La*(III)—*CDTA*—*SA*, —*SSA* und —*HQS*. a = *SA*; a' = *SSA*; a'' = *HQS*; b = 1 : 1 *La*(III)—*CDTA*; d = 1 : 1 : 1 *La*(III)—*CDTA*—*SA*; d' = 1 : 1 : 1 *La*(III)—*CDTA*—*SSA*; d'' = 1 : 1 : 1 *La*(III)—*CDTA*—*HQS*; c, c', c'' = die entsprechenden zusammengesetzten Kurven der Mischsysteme. m = Mol Base, die je Mol Metallion hinzugefügt wurden

Ergebnisse und Diskussion

Die potentiometrischen Titrationsen von *SA*, *SSA* und *HQS* werden durch die Kurven a, bzw. a', bzw. a'' (Abb. 1—3) dargestellt. Die Werte der sauren Dissoziationskonstanten (k_1 und k_2) der Hydroxysäuren wurden der Literatur⁷ entnommen. Die 1 : 1-Metall—*CDTA*-Systeme ergeben einen scharfen Knick bei $m = 1$ (Kurve b in Abb. 1—3), was

auf die Bildung eines 1 : 1-Metallchelats infolge der Neutralisation der Carboxylgruppe von *CDTA* hinweist. Im Falle des Zweiligandensystems *Ln-CDTA-SA* wurde eine scharfe Beugung bei $m = 2$ erhalten, die anzeigt, daß die Neutralisation der Carboxylgruppe von *SA* vor der

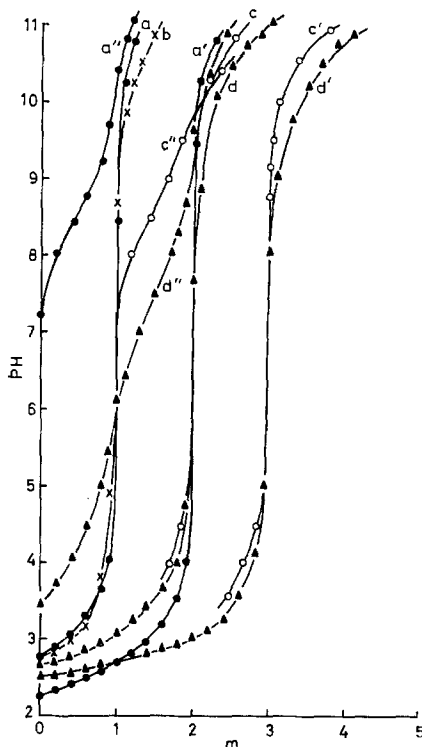


Abb. 2. Potentiometrische Titrations der ternären Systeme Pr(III)—*CDTA-SA*, —*SSA* und —*HQS*. a = *SA*; a' = *SSA*; a'' = *HQS*; b = 1 : 1 Pr(III)—*CDTA*; d = 1 : 1 : 1 Pr(III)—*CDTA-SA*; d' = 1 : 1 : 1 Pr(III)—*CDTA-SSA*; d'' = 1 : 1 : 1 Pr(III)—*CDTA-HQS*; c, c', c'' = die entsprechenden zusammengesetzten Kurven der Mischsysteme. m = Mol Base, die je Mol Metallion hinzugefügt wurden

Anlagerung des sekundären Liganden erfolgt. Im Falle der ternären Systeme *Ln-CDTA-SSA* deutet ein scharfer Knick $m = 3$ auf die Neutralisation der sauren Protonen vor der Anlagerung des sekundären Liganden hin.

Die Mischsysteme *Ln-CDTA-HQS* ergeben bei der Titration zwei Beugungen. Die erste, bei $m = 1$, entspricht der Bildung des einfachen Komplexes 1 : 1 *Ln-CDTA*, während der zweite Knick bei $m = 2$ auf

dessen Chelierung unter Bildung eines ternären 1 : 1 : 1-Komplexes zurückzuführen sein dürfte.

Durch Addition der horizontalen Entfernung der Kurve des sekundären Liganden zu der horizontalen Entfernung der Kurve von Ln —

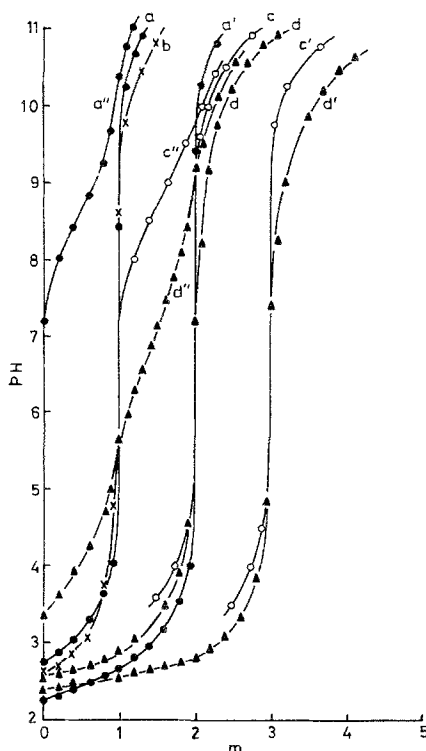


Abb. 3. Potentiometrische Titrations der ternären Systeme Nd(III)— $CDTA$ — SA , — SSA und — HQS . $a = SA$; $a' = SSA$; $a'' = HQS$; $b = 1 : 1$ Nd(III)— $CDTA$; $d = 1 : 1 : 1$ Nd(III)— $CDTA$ — SA ; $d' = 1 : 1 : 1$ Nd(III)— $CDTA$ — SSA ; $d'' = 1 : 1 : 1$ Nd(III)— $CDTA$ — HQS ; $c, c', c'' =$ die entsprechenden zusammengesetzten Kurven der Mischsysteme. $m =$ Mol Base, die je Mol Metallion hinzugefügt wurden

$CDTA$ bei dem gleichen pH-Wert wurde eine (theoretische) zusammengesetzte Kurve⁸ gezogen; da sie sich in der unteren Pufferregion mit der experimentellen deckt, kann die Annahme einer stufenweisen Bildung der Mischkomplexe in jedem Fall gestützt werden.

Der sekundäre Ligand wird erst nach vollständiger Bildung des einfachen 1 : 1-Chelats Ln — $CDTA$ angelagert. In den Systemen Ln — $CDTA$ — SA (Kurve d in Abb. 1—3) und Ln — $CDTA$ — SSA (Kurve d'

in Abb. 1—3) sind die pH-Werte im Anfang niedriger als in den entsprechenden theoretisch zusammengesetzten Kurven (Kurven c und c' in Abb. 1—3), was auf die Ionisierung des Protons der Carboxylgruppe von SA bzw. SSA zurückzuführen sein dürfte.

Die Titrationskurven d, d' und d'' in Abb. 1—3 zeigen deutlich eine gegenüber den einfachen 1 : 1-Systemen niedrigere Pufferregion; dies kann auf die Bildung neuer ternärer Species zurückzuführen sein. Deren Bildungskonstanten wurden nach dem Verfahren von *Thompson* und *Loraas*⁹ berechnet (Tab. 1).

Tabelle 1. *Bildungskonstanten der ternären Komplexe.* $\mu = 0,1M\text{-KNO}_3$,
 $t = 30 \pm 1^\circ\text{C}$

Systeme	$\log K_{MAB}$
La—CDTA—SA	4,60 \pm 0,03
La—CDTA—SSA	3,12 \pm 0,04
La—CDTA—HQS	2,73 \pm 0,06
Pr—CDTA—SA	5,46 \pm 0,03
Pr—CDTA—SSA	3,95 \pm 0,05
Pr—CDTA—HQS	3,45 \pm 0,05
Nd—CDTA—SA	5,87 \pm 0,05
Nd—CDTA—SSA	4,42 \pm 0,07
Nd—CDTA—HQS	3,90 \pm 0,08

Systeme Ln—CDTA—SA

Die Kurve d in Abb. 1—3 entspricht der potentiometrischen Titration der ternären 1 : 1 : 1-Gemische *Ln—CDTA—SA*. In diesen Systemen deutet eine scharfe Beugung bei $m = 2$ darauf hin, daß die Neutralisation des Protons der Carboxylgruppe in SA vor der Anlagerung des sekundären Liganden erfolgt. Nach $m = 2$ beginnt eine niedrigere Pufferregion, die deutlich die Bildung des Mischkomplexes zwischen $m = 2$ und 3 anzeigt, und dies kann durch den Vergleich der Kurve d in Abb. 1—3 mit der entsprechenden zusammengesetzten Kurve c weiter gestützt werden.

Aus Tab. 1 kann ersehen werden, daß der Wert von $\log K_{MAB}$ von La(III) zu Nd(III) ansteigt. Dies kann in angemessener Weise auf Grund der zunehmenden Komplexbildungstendenz der Ionen der Seltenen Erden mit steigender Atomnummer erklärt werden¹⁰.

Systeme Ln—CDTA—SSA

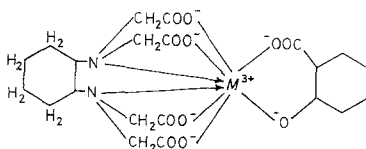
Äquimolare Konzentrationen von *Ln(III)—CDTA—SSA* enthaltenen Lösungen ergeben bei der Titration (Kurve d' in Abb. 1—3) eine

scharfe Beugung bei $m = 3$, was darauf hinweist, daß die Neutralisation der Protonen der *SSA* vor der Anlagerung des sekundären Liganden erfolgt. Nach $m = 3$ beginnt eine Senkung der Pufferregion, und dies weist auf die Bildung des ternären 1 : 1 : 1-Komplexes hin. Die Annahme der Existenz einer solchen Species zwischen $m = 3$ und 4 kann durch den Vergleich der Kurve d' in Abb. 1—3 mit der entsprechenden zusammengesetzten Kurve c' weiter gestützt werden. Die Werte von $\log K_{MAB}$ der entstehenden Mischkomplexe zeigen die bereits früher beobachtete Tendenz und können auf ähnliche Weise erklärt werden.

Systeme *Ln*—*CDTA*—*HQS*

Bei der Titration der äquimolaren Systeme *Ln*(III)—*CDTA*—*HQS* (Kurve d" in Abb. 1—3) werden zwei Beugungen, bei $m = 1$ und $m = 2$, beobachtet. Der erste Knick, bei $m = 1$, entspricht der Bildung des 1 : 1-Komplexes *Ln*—*CDTA*, der zweite, bei $m = 2$, kann auf die Neutralisierung der phenolischen Hydroxylgruppe von *HQS* zurückzuführen sein und zeigt die Bildung des Mischkomplexes an, die nach $m = 1$ beginnt, wie aus dem Vergleich der Kurve d" in Abb. 1—3 mit der entsprechenden zusammengesetzten Kurve c" hervorgeht. Die Werte von $\log K_{MAB}$ (Tab. 1) weisen eine ähnliche Tendenz auf wie in den vorhergehenden Systemen.

Möglicherweise weisen die Ionen der Seltenen Erden in diesen Biliganden-Komplexen Koordinationszahlen von über sechs auf; hierüber wurde schon von früheren Forschern^{11–13} berichtet. Im Falle von *SA* als sekundärem Liganden könnte der entstandene 1 : 1 : 1-Mischkomplex nachstehende Struktur aufweisen :



worin $M^{3+} = \text{La(III), Pr(III) oder Nd(III)}$.

Ein Vergleich der in Tab. 1 aufgeführten Bildungskonstanten der entstehenden Mischkomplexe der einzelnen Ionen der Seltenen Erden ergibt nachstehende Reihenfolge der Stabilitäten, ausgedrückt durch den sekundären Liganden :



Dies kann vielleicht erklärt werden 1. dadurch, daß die Stabilität infolge einer Abnahme der Basizität der Säure abnimmt und 2. durch die sterische Hinderung in Abhängigkeit von der Größe des betreffenden Ringes.

Die Autoren danken den Herren Prof. *R. C. Mehrotra* und Professor *K. C. Joshi*, Dept. of Chemistry, University of Rajasthan, Jaipur, die die erforderlichen Einrichtungen zur Verfügung stellten. Sie danken ferner den verantwortlichen Herren des N. R. E. C.-College, Khurja.

Literatur

- ¹ *H. S. Rana* und *J. P. Tandon*, Bull. Akad. Polon. Sci., im Druck.
- ² *H. S. Rana* und *J. P. Tandon*, Mh. Chem. **106**, 559 (1975).
- ³ *H. S. Rana* und *J. P. Tandon*, im Druck.
- ⁴ *H. S. Rana* und *J. P. Tandon*, Z. Naturforsch., im Druck.
- ⁵ *H. S. Rana* und *J. P. Tandon*, in Vorbereitung.
- ⁶ *G. Schwarzenbach*, Complexometric titrations. New York: Interscience. 1957.
- ⁷ *G. A. L. Heuereux* und *A. E. Martell*, J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 481 (1966).
- ⁸ *G. H. Carey* und *A. E. Martell*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2859 (1967).
- ⁹ *L. C. Thompson* und *J. A. Loraas*, Inorg. Chem. **2**, 89 (1963).
- ¹⁰ *T. Moeller*, *D. E. Martin*, *L. C. Thompson*, *R. Ferrus*, *G. R. Feistel* und *W. J. Randall*, Chem. Revs. **65**, 1 (1965).
- ¹¹ *H. Irving* und *D. N. Edgington*, J. Inorg. Nucl. Chem. **21**, 169 (1961).
- ¹² *B. K. Afgan* und *J. Israeli*, Talanta **16**, 1601 (1969).
- ¹³ *M. M. Khan*, und *P. Ravindra*, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 967 (1972).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. D. P. Tandon
Department of Chemistry
University of Rajasthan
Jaipur
India