

Potentiometrische Studien an Mischligand-Komplexen

Von

Ramesh Ch. Sharma und Jagdish P. Tandon

Chemical Laboratories, Agra College, Agra, und Rajasthan University,
Jaipur, Indien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Oktober 1974)

Potentiometric Studies on Mixed Ligand Complexes

1:1:1, mixed ligand complex formation of La(III) with ethylenediamine-N,N,N',N'-tetra-acetic acid and certain hydroxy acids such as malic, tartaric, 1-hydroxy-2-naphthoic and 2-hydroxy-3-naphthoic acids has been shown potentiometrically.

Vor kurzem haben *Sharma* und *Tandon*^{1, 2} über potentiometrische Untersuchungen der Systeme La(III)—*NTA* oder —*HEDTA*—Hydroxysäuren (worn die Hydroxysäuren Äpfelsäure, Weinsäure, 1-Hydroxy-2-naphthoesäure und 2-Hydroxy-3-naphthoesäure waren)* berichtet, wobei die Bildung ternärer 1:1:1-Komplexe beobachtet wurde. In einigen dieser Mischkomplexe scheint das Metall die ungewöhnliche Koordinationszahl sieben aufzuweisen². Nach Angaben in der Literatur^{3, 4} können die Lanthanide ihre Koordinationszahl noch erhöhen; um dies zu überprüfen, wurden pH-metrische Untersuchungen der oben erwähnten Systeme durchgeführt, wobei man Anzeichen dafür fand, daß in den entstandenen 1:1:1-Mischligandkomplexen das Zentralatom möglicherweise die Koordinationszahl acht besitzt.

Experimenteller Teil

Material und Lösungen

Alle verwendeten Chemikalien waren von Analar-Qualität; deren Lösungen wurden in doppelt destilliertem Wasser hergestellt.

* Folgende Abkürzungen werden verwendet: *NTA* = Nitrilotriessigsäure; *HEDTA* = Hydroxyäthyl-äthylendiamin-triessigsäure; *EDTA* = Äthylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure; *MEA* = Äpfelsäure; *TRA* = Weinsäure; HA_1 = 1-Hydroxy-2-naphthoesäure; HA_2 = 2-Hydroxy-3-naphthoesäure.

La(III)-nitratlösungen wurden durch Lösen des Oxids in der eben erforderlichen Menge Salpetersäure hergestellt. Die Lösung wurde durch Titration des Metalloxalats gegen Permanganat⁵ oder komplexometrisch⁶ gegen *EDTA* gestellt. Standardlösungen von Kaliumhydroxid, Kaliumnitrat, Kaliumhydrogenphthalat, Äpfelsäure und Weinsäure wurden durch

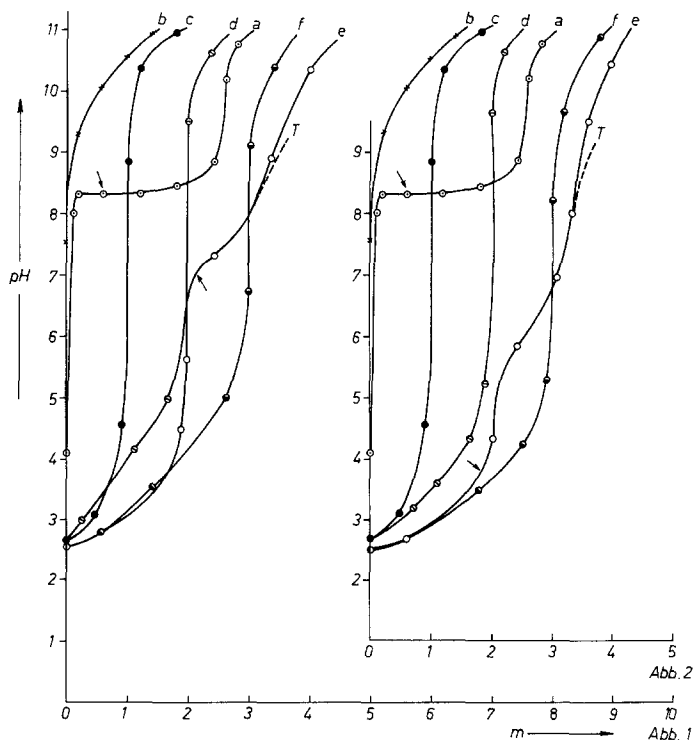


Abb. 1. Potentiometrische Titrations des Systems La(III)—*EDTA*—Äpfelsäure. a = La(III); b = *EDTA*; c = La(III)—*EDTA* (1 : 1); d = *MEA*; e = La(III)—*MEA* (1 : 1); f = La(III)—*EDTA*—*MEA* (1 : 1 : 1); → = Auftreten des Niederschlags

Abb. 2. Potentiometrische Titrations des Systems La(III)—*EDTA*—Weinsäure. a = La(III); b = *EDTA*; c = La(III)—*EDTA* (1 : 1); d = *TRA*; e = La(III)—*TRA* (1 : 1); f = La(III)—*EDTA*—*TRA* (1 : 1 : 1); → = Auftreten des Niederschlags

direktes Einwägen hergestellt. 1-Hydroxy-2-naphthoesäure und 2-Hydroxy-3-naphthoesäure wurden in Form ihrer Monokaliumsalze verwendet. Deren Stammlösungen wurden hergestellt, indem man ber. Mengen in der erforderlichen Menge Kaliumcarbonatlösung⁷ auflöste. Das Trikaliumsalz der Äthylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure wurde durch Lösen einer entsprechenden Menge der Säure in dem erforderlichen Volumen 0,1*M*-KOH hergestellt; diese Lösung wurde potentiometrisch kontrolliert.

Instrumente und Verfahren

Die pH-Messungen wurden mit einem Philips-pH-Meter (PR 9404) bei $32 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ausgeführt. Vor der Benützung des Instrumentes wurde dieses zunächst gegen eine 0,05M-Kaliumhydrogenphthalatlösung einge-

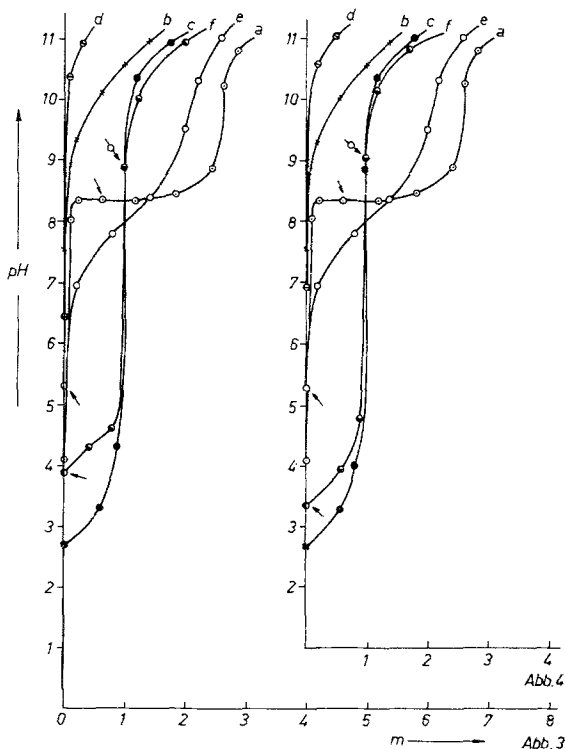


Abb. 3. Potentiometrische Titrations des Systems $\text{La(III)}-\text{EDTA}-1\text{-Hydroxy-2-naphthoesäure}$. a = La(III) ; b = EDTA ; c = $\text{La(III)}-\text{EDTA}$ (1 : 1); d = HA_1 ; e = $\text{La(III)}-\text{HA}_1$ (1 : 1); f = $\text{La(III)}-\text{EDTA}-\text{HA}_1$ (1 : 1 : 1); \rightarrow = Auftreten des Niederschlags; $-\bigcirc\rightarrow$ = Verschwinden des Niederschlags

Abb. 4. Potentiometrische Titrations des Systems $\text{La(III)}-\text{EDTA}-2\text{-Hydroxy-3-naphthoesäure}$. a = La(III) ; b = EDTA ; c = $\text{La(III)}-\text{EDTA}$ (1 : 1); d = HA_2 ; e = $\text{La(III)}-\text{HA}_2$ (1 : 1); f = $\text{La(III)}-\text{EDTA}-\text{HA}_2$ (1 : 1 : 1); \rightarrow = Auftreten des Niederschlags; $-\bigcirc\rightarrow$ = Verschwinden des Niederschlags

stellt. Während der Titrations wurde eine konstante Ionenstärke ($\mu = 0,1$) des Reaktionsgemisches aufrechterhalten, indem man 5 ml $M\text{-KNO}_3$ hinzufügte und auf 50 ml verdünnte. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen, wurden die nachstehenden Systeme je zweimal gegen eine 0,1M-KOH-Lösung titriert:

System 1. La(III)—EDTA—MEA (Abb. 1).

1. 10 ml (0,025*M*)-Lanthannitrat + 5 ml *M*-KNO₃, verdünnt auf 50 ml (Kurve a).

2. 10 ml (0,025*M*)-Trikaliumsalz der Äthylendiamin-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure + 5 ml *M*-KNO₃, verdünnt auf 50 ml (Kurve b).

3. 10 ml (0,025*M*)-Lanthannitrat + 10 ml (0,025*M*)-Trikaliumsalz der Äthylendiamin-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure + 5 ml *M*-KNO₃, verdünnt auf 50 ml (La : EDTA = 1 : 1) (Kurve c).

4. 10 ml (0,025*M*)-Äpfelsäure + 5 ml *M*-KNO₃, verdünnt auf 50 ml (Kurve d).

5. 10 ml (0,025*M*)-Lanthannitrat + 10 ml (0,025*M*)-Äpfelsäure + 5 ml *M*-KNO₃, verdünnt auf 50 ml (La : MEA = 1 : 1) (Kurve e).

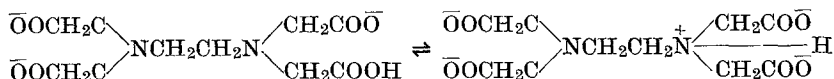
6. 10 ml (0,025*M*)-Lanthannitrat + 10 ml (0,025*M*)-Trikaliumsalz der Äthylendiamin-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure + 10 ml (0,025*M*)-Äpfelsäure + 5 ml *M*-KNO₃, verdünnt auf 50 ml (La : EDTA : MEA = 1 : 1 : 1) (Kurve f).

Ähnliche Reihen von Systemen wurden hergestellt für La(III)—EDTA—TRA (Abb. 2), La(III)—EDTA—HA₁ (Abb. 3) und La(III)—EDTA—HA₂ (Abb. 4) und gegen eine 0,1*M*-KOH-Lösung titriert.

Ergebnisse und Diskussion

Kurve a (Abb. 1—4) stellt die Titration von Lanthannitrat dar und weist eine Beugung⁸ bei $m = 2,6$ auf (wobei $m = \text{Mol Alkali}$, die je Mol Metallion zugesetzt wurden). Das Auftreten dieses Knicks vor $m = 3$ ist auf die Bildung des basischen Salzes⁹ zurückzuführen.

Kurve b (Abb. 1—4) beschreibt die potentiometrische Titration des Trikaliumsalzes der Äthylendiamin-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure. Das Fehlen jeglicher Beugung der Kurve ist auf die feste Bindung des Carboxyl-Protons an eines der basischen tertiären Stickstoffatome zurückzuführen:



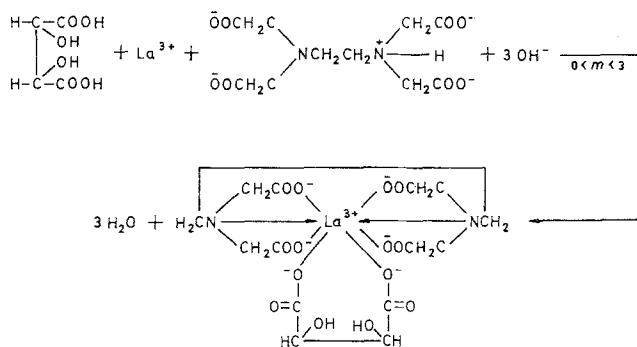
Kurve c (Abb. 1—4) stellt die pH-metrische Titration des Systems La(III)—EDTA = 1 : 1 dar. Ein jähes Absinken des Anfangs-pH-Wertes dieser Kurve, im Vergleich zu den Kurven a und b, und eine scharfe Beugung bei $m = 1$ entsprechen der Bildung des 1 : 1-Komplexes¹.

Kurve d (Abb. 1—4) zeigt die Titration von Hydroxysäuren. Eine wohldefinierte Beugung bei $m = 2$ kann auf die gleichzeitige Titration der Protonen beider Carboxylgruppen von Äpfel- bzw. Weinsäure (Abb. 1 bzw. 2) zurückgeführt werden. Das Fehlen jeglicher Beugung bei den Kurven, die die Titration des 2-Kaliumsalzes der 1-Hydroxy-2-naphthoesäure (Abb. 3) und des 3-Kaliumsalzes der 2-Hydroxy-3-naphthoesäure (Abb. 4) darstellen, zeigt, daß das Proton der phenolischen Hydroxylgruppe des sauren Salzes sogar bei hohen pH-Werten (≈ 11) nicht titrierbar ist.

Kurve e (Abb. 1 und 2) beschreibt die Titration der binären Systeme $\text{La(III)}-\text{MEA}$ oder $-\text{TRA} = 1:1$ und weist zwei Beugungen auf. Die erste Beugung bei $m = 2$, mit einer Senkung der Pufferregion, kann der Bildung des binären 1:1-Komplexes zugeschrieben werden. Eine andere Beugung bei $m \approx 3$ und das Auftreten eines Niederschlags im Falle der Äpfelsäure, kann durch die Titration des Protons der Hydroxylgruppe der Säure, unter Bildung eines neutralen 1:1-Komplexes¹¹, verursacht sein. Im Falle der Weinsäure ist das Auftreten einer zweiten Beugung bei $m \approx 3,5$ wahrscheinlich auf die Disproportionierung des ursprünglich entstandenen 1:1-Komplexes unter Bildung einer Verbindung $\text{La(III)}-\text{TRA} = 1:2$ ¹² und gleichzeitiger Fällung des verbleibenden La(III) als Hydroxid bei $m \approx 2$ zurückzuführen.

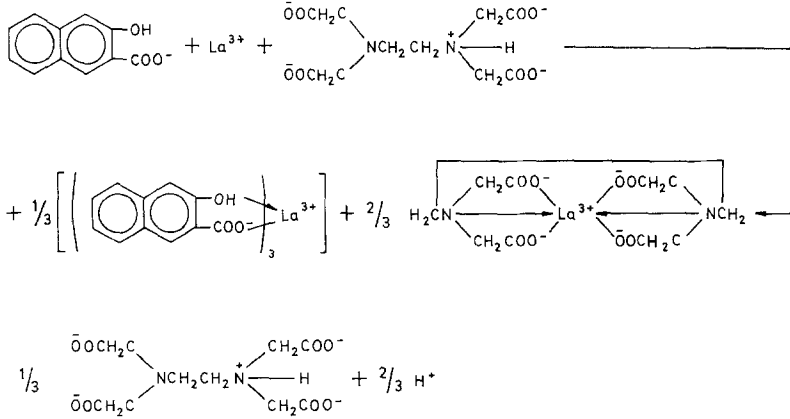
Kurve e (Abb. 3 und 4) stellt die Titration der Systeme $\text{La(III)}-\text{HA}_1$, bzw. $\text{HA}_2 = 1:1$ dar. Das in diesen Systemen zunächst erfolgende Auftreten einer festen Phase ist wahrscheinlich auf die Fällung eines neutralen Komplexes $\text{La(III)}-\text{Hydroxysäure} = 1:3$ ¹ zurückzuführen. Eine einzelne scharfe Beugung bei $m \approx 2$ (Abb. 3 und 4) kann mit der Fällung des verbleibenden Metalls in Form seines Hydroxyds in Beziehung gebracht werden.

Kurve f (Abb. 1—4) stellt die Titration des ternären Systems $\text{La(III)}-\text{EDTA}-\text{Hydroxysäure} = 1:1:1$ dar. Im Falle von MEA und TRA (Abb. 1 und 2) überschneidet sich diese Kurve zunächst mit Kurve e und ergibt eine wohldefinierte Beugung ($m = 3$), die der gleichzeitigen Komplexbildung beider Liganden mit dem zentralen Metallatom, unter Bildung eines Zweiliganden-1:1:1-Komplexes, zugeschrieben werden kann. Für den Fall des $\text{La(III)}-\text{EDTA}-\text{TRA}$ -Systems kann die Bildung des 1:1:1-Mischligandenkomplexes wie folgt dargestellt werden:



Das Auftreten einer festen Phase und das Absinken des anfänglichen pH-Wertes der Kurve im Vergleich zur Kurve e während der Titration der Systeme $\text{La(III)}-\text{EDTA}-\text{HA}_1$ oder $-\text{HA}_2 = 1:1:1$ (Abb. 3

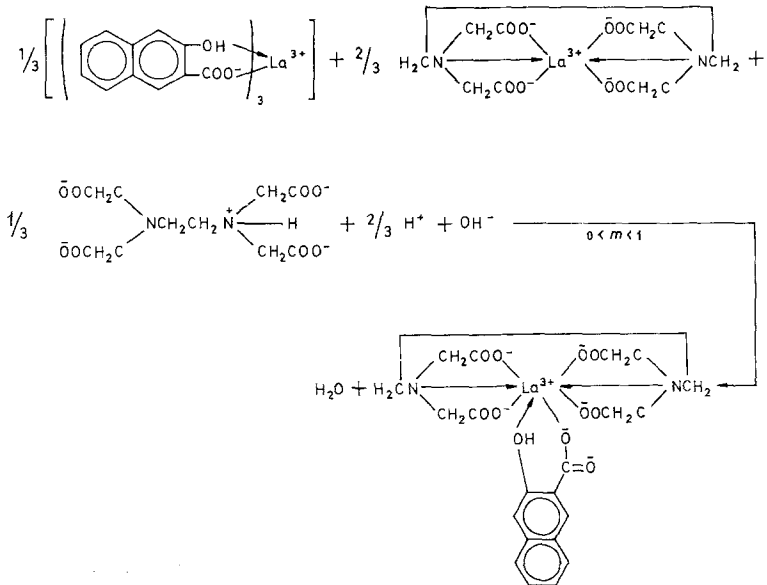
und 4) kann auf die gleichzeitige Bildung zweier verschiedener binärer Metall—Ligand-Verbindungen bei niedrigen pH-Werten (3—4) zurückgeführt werden, wie für den Fall des Systems $\text{La(III)}-\text{EDTA}-\text{HA}_2$ gezeigt wird:



Die entstandenen Niederschläge von $\text{La(III)}-\text{HA}_1 = 1:3$ (I) und $\text{La(III)}-\text{HA}_2 = 1:3$ (II) wurden abfiltriert, gewaschen und analysiert⁵. Man erhielt nachstehende Ergebnisse:

Gefunden für La(III) in (I): 19,74%; in (II): 19,77%.

Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_7\bar{\text{O}}_3)_3\text{La}^{3+}$: $\text{La(III)} = 19,86\%$.



Das Auftreten eines wohldefinierten Knicks bei $m = 1$ und die Auflösung der zunächst entstandenen festen Phase bei hohen pH-Werten ($\approx 8,8$) deuten auf eine weitere Reaktion der obigen Species hin, die zur Bildung des ternären Komplexes $\text{La(III)}-\text{EDTA}-\text{Hydroxysäure} = 1 : 1 : 1$ führt, wie die Formel auf Seite 854 unten, zeigt.

Die Autoren danken den Herren Prof. Dr. *R. C. Mehrotra*, University of Rajasthan, und Dr. *S. N. Srivastava*, Agra College, Agra, für die Bereitstellung von Einrichtungen in der chemischen Abteilung. Die Autoren wünschen ferner der U. G. C. (New Delhi) zu danken, die dem einen von uns (*RCS*) finanzielle Unterstützung leistete.

Literatur

- ¹ *R. C. Sharma* und *J. P. Tandon*, *Z. Naturforsch.* **27 b**, 308 (1972).
- ² *R. C. Sharma* und *J. P. Tandon*, *Bull. Acad. Polon. Sci.* **21**, 757 (1973).
- ³ *L. C. Thompson* und *J. A. Lorras*, *Inorg. Chem.* **2**, 89 (1963).
- ⁴ *M. M. T. Khan* und *P. R. Reddy*, *J. inorg. nucl. Chem.* **34**, 967 (1972).
- ⁵ *I. M. Kolthoff* und *R. Elmquist*, *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 1225, 1232 (1931).
- ⁶ *G. Schwarzenbach*, *Complexometric Titrations*, S. 73. New York: Methuen. 1969.
- ⁷ *R. P. Agarwal* und *R. C. Mehrotra*, *J. Less Common Metals* **3**, 398 (1961).
- ⁸ *H. T. S. Britton*, *Hydrogen Ions*, Vol. II, S. 85. London: Chapman & Hall. 1956; *J. Chem. Soc.* **127**, 2142 (1925).
- ⁹ *T. Moeller* und *H. E. Kremers*, *J. Phys. Chem.* **48**, 395 (1944).
- ¹⁰ *T. Moeller*, *F. A. J. Moss* und *R. H. Marshall*, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 3182 (1955).
- ¹¹ *N. K. Davidenko*, *Russ. J. Inorg. Chem.* **7**, 1412 (1962).
- ¹² *K. L. Malyarov* und *F. P. Sudakov*, *Russ. J. Inorg. Chem.* **6**, 800 (1961).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. R. C. Sharma
Chemical Department
Agra College
Agra
India