

Bildungskonstanten von Komplexen der 3-Hydroxynaphthalin-2-carbonsäure mit Pr(III), Nd(III), Gd(III), Dy(III), Er(III) und Yb(III)

Von

S. S. Sandhu, J. N. Kumaria und Ranjit S. Sandhu

Department of Chemistry, Guru Nanak Dev University, Amritsar, Indien

(Eingegangen am 13. Dezember 1976)

Formation Constants of Pr(III), Nd(III), Gd(III), Dy(III), Er(III), and Yb(III) Complexes With 3-Hydroxynaphthalene-2-carboxylic Acid

The stability constants of the complexes of 3-hydroxynaphthalene-2-carboxylic acid with some lanthanides have been obtained potentiometrically in aqueous dioxane (50%, *V/V*) at three temperatures and keeping the ionic strength at 0.1*M* (KNO₃), using *Irving—Rossotti* titration technique. The values of overall changes in ΔG° , ΔH° , and ΔS° have also been evaluated.

Die Komplexe der 3-Hydroxynaphthalin-2-carbonsäure mit verschiedenen Metallionen wurden von mehreren Forschern unter verschiedenen experimentellen Bedingungen untersucht¹⁻⁶. Vor kurzem wurden Komplexe einiger Lanthanide mit 3-Hydroxynaphthalin-2-carbonsäure hergestellt, bei welchen Hinweise für eine Koordination über den Sauerstoff der Hydroxylgruppe der Säure vorliegen⁷. In unseren früheren Mitt.^{8,9} wurden thermodynamische Stabilitätskonstanten und thermodynamische Funktionen von Y(III)-, Ce(III)- und La(III)-Komplexen mit dem oben genannten Liganden in wäßr. Dioxan (50%, *V/V*) bei drei Temperaturen und vier verschiedenen Ionenstärken mitgeteilt.

In der vorliegenden Untersuchung wurden die Bildungskonstanten und thermodynamischen Funktionen von Pr(III), Nd(III), Gd(III), Dy(III), Er(III) und Yb(III) mit 3-Hydroxynaphthalin-2-carbonsäure in wäßr. Dioxan (50%, *V/V*) bei 20, 30 und 40 °C bei einer Ionenstärke von 0,1*M* (KNO₃) unter Anwendung des *Irving—Rossotti*-Titrationsverfahrens bestimmt¹⁰.

Tabelle 1. Werte der Protonierungskonstanten, der Bildungskonstanten

Kation	Konstante	Rechen- verfahren *	Temperatur			
			20 °C	30 °C	40 °C	
H(I)	$\log pK_1H$		11,52	11,25	10,95	
	$\log pK_2H$		2,78	2,65	2,45	
	$\log p \beta_2H$		14,30	13,90	13,40	
Pr(III)	$\log K_1$	I	8,46	8,30	8,14	
		II	8,46	8,30	8,14	
		III	8,45	8,26	8,10	
		IV	8,19	7,96	7,75	
	$\log K_2$	I	7,85	7,80	7,71	
		II	7,85	7,80	7,71	
		III	7,74	7,80	7,60	
		IV	7,75	7,80	7,65	
	$\log K_3$	I	7,46	7,36	7,40	
		II	—	—	—	
		III	—	—	—	
		IV	7,85	7,73	7,87	
	$\log \beta_3$		23,79	23,49	23,27	
	Nd(III)	$\log K_1$	I	8,54	8,43	8,23
			II	8,54	8,43	8,23
			III	8,49	8,42	8,22
IV			8,21	8,13	7,87	
$\log K_2$		I	8,06	7,90	7,79	
		II	8,06	7,90	7,79	
		III	8,03	7,80	7,67	
		IV	8,05	7,93	7,81	
$\log K_3$		I	7,60	7,35	7,32	
		II	—	—	—	
		III	—	—	—	
		IV	7,95	7,65	7,67	
$\log \beta_3$			24,21	23,71	23,35	
Gd(III)		$\log K_1$	I	8,51	8,55	8,29
			II	8,51	8,55	8,29
			III	8,47	8,41	8,24
	IV		8,04	8,07	7,80	
	$\log K_2$	I	8,22	8,30	8,00	
		II	8,22	8,30	8,00	
		III	8,19	8,24	7,95	
		IV	8,30	8,53	8,05	
	$\log K_3$	I	7,80	7,60	7,63	
		II	—	—	—	
		III	—	—	—	
		IV	8,22	7,83	8,07	
	$\log \beta_3$		24,56	24,43	23,92	

und der thermodynamischen Funktionen bei drei Temperaturen

$-\Delta G^\circ$ (kcal · Mol ⁻¹)			ΔH° (kcal · Mol ⁻¹) bei 30 °C	ΔS° (kcal · Mol ⁻¹ · Grad ⁻¹) bei 30 °C
20 °C	30 °C	40 °C		
31,90	32,56	33,32	— 10,8	+ 71,7
32,46	32,86	33,44	— 18,1	+ 48,7
32,93	33,86	34,24	— 13,5	+ 67,1

Tabelle 1

Kation	Konstante	Rechen- verfahren *	Temperatur			
			20 °C	30 °C	40 °C	
Dy(III)	log K_1	I	8,56	8,58	8,54	
		II	8,56	8,58	8,54	
		III	8,49	8,47	8,43	
		IV	8,08	8,13	8,07	
	log K_2	I	8,30	8,29	8,28	
		II	8,30	8,29	8,28	
		III	8,25	8,28	8,17	
		IV	8,47	8,46	8,48	
	log K_3	I	7,72	7,67	7,63	
		II	—	—	—	
		III	—	—	—	
		IV	8,12	7,94	7,89	
	log β_3		24,67	24,53	24,44	
	Er(III)	log K_1	I	8,76	8,68	8,64
			II	8,76	8,68	8,64
			III	8,72	8,55	8,63
IV			8,34	8,12	8,17	
log K_2		I	8,42	8,49	8,40	
		II	8,42	8,49	8,40	
		III	8,43	8,44	8,40	
		IV	8,59	8,78	8,65	
log K_3		I	7,74	7,72	7,68	
		II	—	—	—	
		III	—	—	—	
		IV	7,98	7,93	7,91	
log β_3			24,91	24,83	24,73	
Yb(III)		log K_1	I	8,85	8,75	8,82
			II	8,85	8,75	8,82
			III	8,79	8,61	8,65
	IV		8,26	8,10	8,24	
	log K_2	I	8,65	8,63	8,64	
		II	8,65	8,63	8,64	
		III	8,58	8,61	8,61	
		IV	8,70	8,76	8,81	
	log K_3	I	8,38	8,32	8,21	
		II	—	—	—	
		III	—	—	—	
		IV	8,93	8,86	8,62	
	log β_3		25,89	25,72	25,67	

* I = Halbintegralverfahren nach Bjerrum; II = graphisches Ver-
der successiven Approximationen.

(Fortsetzung)

20 °C	$-\Delta G^\circ$ (kcal · Mol ⁻¹)		ΔH° (kcal · Mol ⁻¹) bei 30 °C	ΔS° (kcal · Mol ⁻¹ · Grad ⁻¹) bei 30 °C
	30 °C	40 °C		

33,08	34,00	35,00	— 5,2	+ 95,0
-------	-------	-------	-------	--------

33,40	34,41	35,41	— 4,2	+ 100
-------	-------	-------	-------	-------

34,72	35,65	36,76	— 4,4	+ 103
-------	-------	-------	-------	-------

fahren; III = Interpolation bei verschiedenen \bar{n} -Werten; IV = Verfahren

Experimenteller Teil

Chemikalien wurden durchwegs in B.D.H.-Analar-Qualität verwendet. In allen Versuchen wurde doppelt destilliertes, CO_2 -freies Wasser verwendet. Die Liganden wurden in nach dem empfohlenen Verfahren¹¹ gereinigten Dioxan gelöst ($0,05M$ -). Das Molverhältnis Metall : Ligand wurde bei 1 : 5 gehalten, um eine maximale Koordinationszahl des Metallions zu erreichen.

Ein Photovolt Digital-pH-Meter Type M-120 (USA.), das eine Genauigkeit von $\pm 0,002$ Einheiten aufwies und vor seiner Verwendung mittels geeigneter Puffer geeicht wurde, wurde verwendet, um die Änderung der pH-Werte im Laufe der Titrationsen zu verfolgen; hierbei wurde mittels eines Wasserbades eine konstante Temperatur von $20 \pm 0,1$ °C bzw. $30 \pm 0,1$ °C bzw. $40 \pm 0,1$ °C aufrechterhalten.

Die drei Lösungen wurden wie folgt hergestellt:

A: $1,0 \times 10^{-2}$ Mol HNO_3 ;

B: $1,0 \times 10^{-2}$ Mol HNO_3 + $5,0 \times 10^{-2}$ Mol Ligand;

C: $1,0 \times 10^{-2}$ Mol HNO_3 + $5,0 \times 10^{-2}$ Mol Ligand + $1,0 \times 10^{-2}$ Mol Metallion-Lösung ad 50 ml, so daß die Konzentration der gemeinsamen Ingredients in den verschiedenen Fällen identisch war.

Es wurde eine geeignete Menge $1,0M$ - KNO_3 -Lösung zugegeben, um die Ionenstärke auf $0,1M$ - zu halten. Die obigen Lösungen wurden gegen eine gestellte KOH -Lösung in wäßr. Dioxan (50%, V/V) titriert. Die Konzentrationen wurden für die durch die Zugabe der Alkalilösung während der Titration erfolgenden Volumänderungen korrigiert.

Ergebnisse und Diskussion

Die Werte der Bildungsfunktionen \bar{n}_A , \bar{n} und pL wurden unter Verwendung der Standardgleichungen berechnet¹⁰.

Die praktischen Stabilitätskonstanten der Protonenkomplexe wurden berechnet, indem man \bar{n}_A gegen den pH-Wert in einem Koordinatensystem auftrug und anschließend verschiedene Rechenverfahren anwandte^{12, 13}.

Die Durchschnittswerte der Protonierungskonstanten des Liganden bei verschiedenen Temperaturen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Metall—Ligand-Bildungskonstanten wurden durch Analyse der Bildungskurven gewonnen, die man durch Auftragen von \bar{n} gegen den pH-Wert erhielt. Diese graphische Darstellung zeigt, daß die für \bar{n} erhaltenen Werte für alle untersuchten Metallionen in der Größenordnung von 3 bei einem pH-Wert von etwa 6,5 liegen und daß oberhalb dieses Wertes die Hydrolysenregion der Metallionen der seltenen Erden beginnt.

Bildungskonstanten der Metallkomplexe ($\log K_1$, $\log K_2$ und $\log K_3$) wurden berechnet, indem man das Halbintegralverfahren von Bjerrum¹², Interpolation bei verschiedenen \bar{n} -Werten und das

graphische Verfahren¹³ anwendete, die von *Van Uitert* und *Haas*¹⁴ auf Dioxan—Wasser-Gemische ausgedehnt wurden. Da das Verhältnis successiver Konstanten geringer als 10^4 ist, wurde das Verfahren der successiven Approximierungen¹⁵ angewendet, um die nach dem Halbintegralverfahren von *Bjerrum* erhaltenen Werte von $\log K_1$, $\log K_2$ und $\log K_3$ zu verfeinern. Die nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Werte für die stufenweisen Stabilitätskonstanten und die nach dem Verfahren der successiven Approximierungen erhaltenen Werte für die Gesamt-Stabilitätskonstanten sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt. Die Fehlergrenzen für $\log K_1$, $\log K_2$ und $\log K_3$ betragen $\pm 0,05$.

Die Differenzen der Werte von $\log K_1$, $\log K_2$ und $\log K_3$ der untersuchten Metallionenkomplexe liegen unter 1,5, was annehmen läßt, daß die Bildung der drei Komplexarten ML_1 , ML_2 und ML_3 gleichzeitig erfolgt.

Die Gesamtstabilität $\log \beta_3$ folgt der Reihenfolge $\text{Yb} > \text{Er} > \text{Dy} > \text{Gd} > \text{Nd} > \text{Pr}$. Daher nehmen die Werte von $\log \beta_3$ mit abnehmender Größe des Metallions zu. Ein Beispiel für diese Tendenz liefern die +3-Lanthanide, deren Radien regelmäßig von 1,06 Å für La^{3+} (das leichteste Element) zu 0,85 Å für Lu^{3+} (das schwerste Element), abnehmen. Die Werte für die Gesamt-Protonierungskonstanten und -Bildungskonstanten nehmen mit steigender Temperatur ab.

Die Werte für die, die Komplexbildung begleitenden, Gesamtänderungen der freien Energie (ΔG°), der Enthalpie (ΔH°) und Entropie (ΔS°) wurden bestimmt, indem man den Temperaturkoeffizienten und die *Gibbs—Helmholtz-Gleichung*¹⁶ benutzte, unter Verwendung der verfeinerten Werte für die Bildungskonstanten (Tab. 1). Die Werte von ΔG° , ΔH° bzw. ΔS° weisen eine Genauigkeit von $\pm 0,08 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ bzw. $\pm 0,1 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ bzw. $\pm 0,3 \text{ cal Grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ auf.

Die freie Energie (ΔG°) der Bildung der Komplexe nimmt mit steigender Temperatur negativere Werte an, woraus hervorgeht, daß die Komplexbildung ein spontaner Prozeß ist. Die Änderung der Enthalpie (ΔH°) ist in allen Fällen negativ und dies begünstigt die Bildung dieser Komplexe. Die Änderung der Entropie (ΔS°) ist in allen Fällen positiv, wodurch ebenfalls die Bildung der Komplexe begünstigt wird.

Literatur

- ¹ *R. P. Aggarwal* und *R. C. Mehrotra*, *J. Less-Common Metals* **3**, 398 (1961).
- ² *M. N. Desai*, *Current Sci.* **34**, 312 (1965).
- ³ *S. L. Gupta* und *R. N. Soni*, *J. Indian Chem. Soc.* **43**, 473 (1966).
- ⁴ *O. Makitie*, *Suomen Kemistilehti* **B 39**, 26, 175 (1966).

- ⁵ *S. L. Gupta* und *R. N. Soni*, *J. Indian Chem. Soc.* **44**, 195 (1967).
- ⁶ *S. S. Sandhu*, *J. N. Kumaria* und *R. S. Sandhu*, *J. Indian Chem. Soc.* **53**, 435 (1976).
- ⁷ *Y. H. Deshpande* und *V. R. Rao*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 3626 (1973).
- ⁸ *S. S. Sandhu*, *J. N. Kumaria* und *R. S. Sandhu*, *Thermochim. Acta* **16**, 245 (1976).
- ⁹ *S. S. Sandhu*, *J. N. Kumaria* und *R. S. Sandhu*, *Thermochim. Acta*, **18**, 329 (1977).
- ¹⁰ *H. Irving* und *H. S. Rossotti*, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2904.
- ¹¹ *A. I. Vogel*, *A text book of practical organic chemistry*. London: Longmans Green. 1961.
- ¹² *J. Bjerrum*, *Metal amine formation in aqueous solution*. Kopenhagen: P. Haase and Son. 1941.
- ¹³ *H. Irving* und *H. S. Rossotti*, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3397.
- ¹⁴ *L. G. Van Uitert* und *C. G. Haas*, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 451 (1953).
- ¹⁵ *B. Sen*, *Anal. Chim. Acta* **27**, 515 (1962).
- ¹⁶ *K. B. Yatsimirskii* und *V. P. Vasil'ev*, *Instability constants of complex compounds*. New York: Van Nostrand. 1960.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. R. S. Sandhu
Department of Chemistry
Guru Nanak Dev University
Amritsar
India