

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

---

František Březina

Komplexní sloučeniny prvků vzácných zemin s vícesytnými organickými  
hydroxykyselinami jako ligandy

*Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica*, Vol.  
5 (1964), No. 1, 129--134

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119816>

**Terms of use:**

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1964

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 metody chemie přírodovědecké fakulty  
Vedoucí katedry: Prof. RNDr. Mečislav Karáň*

## KOMPLEXNÍ SLOUČENINY PRVKŮ VZÁCNÝCH ZEMIN S VÍCESYTNÝMI ORGANICKÝMI HYDROXYKYSELINAMI JAKO LIGANDY

FRANTIŠEK BŘEZINA

(Došlo dne 2. září 1963)

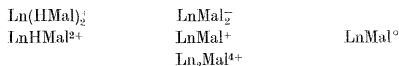
Komplexním sloučeninám prvků vzácných zemin s vícesytnými organickými hydroxykyselinami jako ligandy nebyla dosud věnována přílišná pozornost. Od neznámějších hydroxykyselin — citronové, vinné a jablečné byly připraveny pouze nejjednodušší soli a to  $\text{LnC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , která vzniká jako nerozpustná sraženina (1), (2) a nadbytkem  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  se rozpouští na látku o složení  $\text{K}_3[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ . Posledně uvedená látka byla ethanolem vylučována z roztoku (2). O preparaci jiných citrátů v literatuře zprávy nejsou. Izolované látky nebyly nijak podrobněji studovány, Rjabčikov et al. (3) se zabýval pouze studiem hydrolysy komplexu  $(\text{LnCit} \cdot 3 \text{H}_2\text{O})_n$  Ambrožij (4) se vcelku povrchně zabýval studii termické stálosti citrátů lantanidů. Obdobně z vínanových sloučenin byly izolovány látky o složení  $\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3$  [5], [6],  $\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 3 \text{HCl} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Na}[\text{Ce}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]$  [7]. Mironov popisuje přípravu soli o složení  $\text{K}_3[\text{Ce}(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_4)_3]$  [8]. Ani v těchto případech nebyly preparáty podrobněji studovány. Rovněž z jablečnanů byly připraveny pouze normální a kyselá sůl  $\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  [9] a byla studována jejich rozpustnost. Z uvedeného výčtu vyplývá, že chybí především jakýkoliv pokus o preparaci z alkalické oblasti, rovněž však pro kyselou oblast lze ze srovnání s výsledky studia v systému  $\text{Al-Tart-NaOH}$  (Tart = kyselina vinná) [10] očekávat větší pestrost preparátů. Izolované látky nebyly nijak podrobně sledovány, což lze považovat za značnou závadu zvláště u preparátů Mironovova. Látka podobného složení nebyla totiž v žádném systému  $\text{M}^{\text{III}} - \text{Tart}$  izolována a lze mít podezření, že v citovaném případě se jedná pouze o směs.

Rovněž studium roztoků v uvedených systémech se vyznačuje značnou rozmanitostí a nesoustavností jak co do použití metod tak co do oblastí, v nichž bylo prováděno. Z literatury lze uvést pokusy o stanovení vzájemného poměru komponent pomocí spektrofotometrie [11], [12], jejíž použití je omezeno na barevné kationty, Zarinskij [13] prováděl polarografická sledování (nevýhodou je, že řada rovnováh v uvedených systémech se ustavuje pomalu [14]). Bylo rovněž použito polarimetrie [15] a potenciometrie [16]. Celkem nejpodrobněji bylo provedeno sledování

v citrátových roztocích, v nichž Bobtelsky et al. [17] za použití heterometrie prokazuje vznik komplexů o složení  $(\text{CeCit})^\circ$  ( $\text{Cit} = \text{anion kyseliny citronové } \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ),  $(\text{Ce}_2\text{Cit}_2)^{3-}$ ,  $(\text{CeCit}_2)^{3-}$  v kyselé oblasti, pro alkalickou oblast předpokládá existenci komplexů o složení  $(\text{Ce}_2\text{Cit}_2)^{6-}$  a  $\text{Ce}(\text{CeCit}^-)$  resp.  $(\text{Ce}_4\text{Cit}_4)^\circ$ . Na rozdíl od něj usuzuje Senjavin [18] na základě iontoměničových studií na existenci komplexů o složení  $(\text{YbHCit}_2)^{2-}$ ,  $(\text{YbCit}_2)^{3-}$  a pro alkalickou oblast  $(\text{YbOHCit})^-$ ,  $[\text{Yb}(\text{OH})_3\text{Cit}]^{3-}$  ( $\text{YbCit})^-$ . Marignan [19] určuje kombinací metod pH-metrických a konduktometrických zlomů a ohybů složení těchto komplexů:  $(\text{YH}_2\text{Cit})^{2+}$ ,  $[\text{Y}(\text{H}_2\text{Cit})_2]^+$ ,  $[\text{Y}(\text{H}_2\text{Cit})_3]$ ,  $(\text{YHCit})^+$  a  $[\text{Y}(\text{HCit})_2]^-$  pro kyselou oblast,  $\text{YCit}$  a  $[\text{Y}_2(\text{Cit})_3]^{3-}$  pro neutrální a pro slabě alkalickou  $(\text{YCit}_2)^{2-}$ ,  $[\text{Y}(\text{Cit}^-)]^-$  a  $[\text{Y}_2(\text{Cit})_3]^{6-}$ . Pro vínanový systém je uváděna pouze existence komplexů  $(\text{LnTart}_2)^-$  a  $(\text{LnTart})^+$  [16] resp.  $(\text{Ln}_3\text{Tart}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6)$  [11] ( $\text{H}_2\text{Tart} = \text{kyselina vinná } \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ). Pro systém  $\text{Ln}-\text{H}_2\text{Mal}$  ( $\text{H}_2\text{Mal} = \text{kyselina jablečná } \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) jsme našli v literatuře zmínku pouze o existenci komplexu  $[\text{CeHMal}(\text{NO}_3)_2]^\circ$  [20] a  $(\text{LnMal})^+$  [21]. Uvedená sledování a srovnání dosažených výsledků se studiem systému  $\text{Al}-\text{Tart}$  [10] ukazují, že uvedené systémy jsou poměrně značně komplikované a v důsledku vzájemné superposice nelze běžných metod ohybů a zlomů pro řešení takovýchto soustav použít. Právě pro tuto složitost jsou značně nejednotné názory na složení komplexů v systému  $\text{Ln}-\text{H}_2\text{Cit}$  a systémy  $\text{Ln}-\text{H}_2\text{Mal}$  a  $\text{Ln}-\text{H}_2\text{Tart}$  jsou prakticky zcela neprostudované. Je též zcela zřejmé, že nelze činit závěry z výsledků jediné metody. Neopodstatněnost takového postupu jsme ukázali v minulé práci [22] na příkladu studia komplexů v systému  $\text{Ln}-\text{H}_2\text{Mal}$ . V kyselé oblasti tohoto systému byl totiž na základě konduktometrických sledování [20] zjištěn poměr komponent 1 : 1 a pro uvedený komplex navržen vcelku nezvyklý vzorec  $[\text{CeHMal}(\text{NO}_3)_2]^\circ$ . Naše sledování pomocí ionexu a použití elektrolysy ukázala, že uvedený komplex má jednoznačně charakter kationtu a je tedy třeba jeho složení formulovat jako  $(\text{LnHMal})^{2+}$ . Ukazuje se [23], že za jediné ověřené lze považovat ty částice, u nichž byly stanoveny rovnovážné konstanty. Ty však byly stanoveny dosud pouze pro nejjednodušší komplexy — a to  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{Cit})_3]$  [24],  $(\text{LnHTart})^{2+}$  [25] a  $(\text{LnHMal})^{2+}$  [20], [22]. U ostatních známých částic byly stanoveny buď pouze řádově [18], nebo za přijetí zjednodušujících předpokladů [21]. Tyto předpoklady ovšem vedou ke zkreslení výsledků a např. hodnoty rovnovážných konstant  $(\text{LnMal})^+$  uvedené v [21] se asi o polovinu liší od našich [22] výsledků, v nichž byla uvažována koexistence částic. Pro většinu citovaných komplexů však v literatuře jakýkoliv údaj o rovnovážných konstantách chybí.

Na základě našich studií lze navrhnout následující obecný postup při řešení sledovaných rovnovážných soustav:

Je nutno předpokládat zpravidla vždy koexistenci více komplexů. Výběr částic, které je nutno brát v úvahu, lze odvodit podle obecného schématu uvedeného v [26]. Tak např. pro systém  $\text{Ln}-\text{H}_2\text{Mal}-\text{NaOH}$  je v kyselé oblasti nutno předpokládat koexistenci následujících částic



Některé z uvedených částic lze pak pro určitý uvažovaný bod vyloučit (např. je-li ze studia na ionech prokázáno, že v uvažovaném bodě existují pouze komplexní kationty, mohou být z řešení vyloučeny aniontové komplexy).

Při řešení uvedené soustavy jsme oprávněni uvažovat existenci pouze těch částic, jejichž analytická koncentrace je v uvažovaném bodě větší, než činí experimentální chyba použité metody (t. j. zpravidla 1 %). Můžeme se tedy výpočtem přesvědčit, které z možných komplexů jsme oprávněni z úvahy vyloučit. Tak např. máme-li systém, v němž vzájemný poměr koncentrací jednotlivých komponent  $\text{C}^{\text{B}}/\text{e}_B : \text{C}^{\text{A}}/\text{e}_A : \text{C}^{\text{H}}/\text{e}_H = 1 : n + 1 : p + 1$  ( $n, p$  jsou celá čísla), pak s největší pravděpodobností vznikne komplex stejného složení  $\text{BA}_{n+1}\text{H}_{p+1}$  a jeho rozkladné produkty  $\text{BA}_n\text{H}_{p+1}$  a  $\text{BA}_{n+1}\text{H}_p$ . Je otázka, je-li třeba při výpočtu rovnovážných konstant uvažovat též přítomnost vzdálenějších rozkladných produktů a vyšších komplexů. Je-li analytická koncentrace méně zastoupené složky  $\text{e}_B = 10^{-2}$ , měla by být koncentrace zanedbatelných látek v roztoku rovna nebo být menší než  $10^{-4}$ .

Jaká tedy musí být v tomto případě konstanta nestálosti komplexu  $\text{BA}_n\text{H}_{p+1}$ , aby bylo možno zanedbat přítomnost komplexu  $\text{BA}_{n-1}\text{H}_{p+1}$ ?

$$K_{\text{BA}_{n-1}\text{H}_{p+1}} = \frac{(\text{BA}_{n-1}\text{H}_{p+1}) \cdot (\text{A})}{(\text{BA}_n\text{H}_{p+1})}$$

Jelikož

$$(\text{BA}_{n-1}\text{H}_{p+1}) \leq 10^{-4}$$

$$(\text{BA}_n\text{H}_{p+1}) \doteq 10^{-2} - (\text{BA}_{n+1}\text{H}_{p+1}) \quad \text{a} \quad (\text{A}) \doteq 10^{-2} - (\text{BA}_{n+1}\text{H}_{p+1})$$

pak

$$K_{\text{BA}_{n-1}\text{H}_{p+1}} \doteq 10^{-4}.$$

Analogicky: Jaká musí být hodnota disociační konstanty komplexu  $\text{BA}_{n+1}\text{H}_p$  jako kyseliny, aby bylo možno zanedbat přítomnost komplexu  $\text{BA}_{n+1}\text{H}_{p-1}$ ?

$$K_{\text{BA}_{n+1}\text{H}_p} = \frac{(\text{BA}_{n+1}\text{H}_{p-1}) \cdot (\text{H})}{(\text{BA}_{n+1}\text{H}_p)}$$

Jelikož

$$(\text{BA}_{n+1}\text{H}_{p-1}) \leq 10^{-4}, \quad (\text{BA}_{n+1}\text{H}_p) \doteq 10^{-2} - (\text{BA}_{n+1}\text{H}_{p+1})$$

$$(\text{H}) \doteq 10^{-2} - (\text{BA}_{n+1}\text{H}_{p+1})$$

pak

$$K_{\text{BA}_{n+1}\text{H}_p} \doteq 10^{-4}.$$

Pro řešení rovnovážných konstant sestavíme potřebný počet rovnic. Zpravidla vycházíme z rovnice pro celkovou koncentraci jednotlivých složek komplexu,

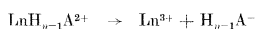
z podmínky elektron neutrality, z disociačních konstant kyselin a z rovnovážných (např. disociačních) konstant jednotlivých uvažovaných komplexních částic.

Při řešení vycházíme z takového bodu soustavy, v němž koexistuje nejmenší počet částic — např. z bodu o vzájemném poměru  $\text{Ln}^{3+} : \text{H}_n\text{A} : \text{NaOH} = 1 : 1 : 0$  (v uvedeném bodě lze zpravidla uvažovat existenci pouze jediného komplexu —  $(\text{LnH}_{n-1}\text{A})^{2+}$ ). Vypočtené hodnoty rovnovážných konstant pak dosazujeme jako známé veličiny při řešení v dalších bodech systému.

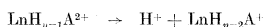
Pokud nejsme oprávněni při postupném měnění poměru komponent některou komplexní částici již uvažovat, projeví se toto perturbacemi ve výpočtu.

Kriteriem správnosti získaných hodnot je reprodukovatelnost v různých bodech systému.

Předložený postup lze považovat podle našich zkušeností za vhodný pro postupné řešení celého systému. Získané hodnoty mohou být použity i pro výpočet disociačních konstant komplexu jako kyseliny, jak jsme již ukázali v práci [27]. Některé komplexy totiž mají povahu kyseliny, resp. zásady takže se disociují např. jednak dle rovnice



jednak



Experimentální podklady, potřebné pro teoretické řešení studovaného systému získáme nejlépe pH-metrickým a současně konduktometrickým proměřováním soustavy  $\text{Ln}^{3+} - \text{H}_n\text{A} - \text{NaOH}$ , v níž systematicky měníme vzájemný poměr všech tří komponent po celé ploše systému. V těch oblastech, v nichž pH-metrie nedává spolehlivé výsledky, je vhodné ji nahradit polarimetrií. Jelikož při řešení systému vycházíme zpravidla z bodu o složení  $\text{Ln}^{3+} : \text{H}_n\text{A} : \text{NaOH} = 1 : 1 : 0$  a vypočtené rovnovážné konstanty jsou pak dosazovány jako známé veličiny při řešení dalších bodů systému, je vhodné hodnotu těchto základních rovnovážných konstant ověřit nějakou další metodou, založenou na jiném principu než obě předchozí — např. studiem rovnováh na ionexu.

Na studium roztoků pak navazuje preparace, provedená opět po celé ploše soustavy. Jelikož komplexy sledovaného typu se zpravidla z roztoku obtížně vylučují a bývají získávány srážením etanolem, je velké nebezpečí, že budeme získávat často směsi. Je proto nezbytné izoláty důkladně charakterizovat pomocí rtg., DTA, GTA a srovnávat složení izolátů se složením komplexních částic prokázaných v roztoku.

Závažným nedostatkem chemie všech komplexů s organickými hydroxykyselinami je naprostá nepodloženost strukturních vzorců těchto látek. Teprve v nedavné době byly provedeny pokusy o objasnění způsobu vazby ligandů na kov jednak za použití radioizotopů [28], jednak vhodnou modifikací preparativní metody [29], nejúspěš-

nějším se však zatím zdá použití infraskpektr kombinovaný s výpočtem pravděpodobnosti navržené struktury z elektronegativit [10].

Lze mít téměř za jisté, že ku koordinaci karboxylových a alkoholických skupin dochází až po odštěpení protonu. Důkaz pro koordinaci nedisociovaných karboxylových a alkoholických skupin nebyl dosud nikdy podán (i když některé navržené hypotetické strukturální vzorce jsou tak formulovány) a ze srovnání vzorců

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH (I), =C—OH (II) a H—O—H} \end{array}$  je zřejmé, že ve (I) a (II) je jeden atom vodíku z  $\text{H}_2\text{O}$  substituován elektronegativnějším uhlíkem, což vede ku snížení elektronové hustoty a donorisační schopnosti kyslíku. Jsou tedy nedisociované alkoholické a karboxylové skupiny horšími donory než voda a proto se nemohou ve vodných roztocích koordinovat. V kyselé oblasti se vznik komplexu uskutečňuje hlavně zásluhou disociovaných karboxylových skupin, v alkalické oblasti se na vazbě kov—ligand podílejí i disociované alkoholické skupiny.

#### Závěr

Na základě zhodnocení dosažených výsledků ve studiu komplexů lantanidů s organickými hydroxykyselinami je navržena obecná metoda řešení uvedených soustav. Je diskutována též otázka struktury studovaných komplexů.

Děkují p. prof. RNDr. Kurašovi za pozornost, s níž tuto práci sledoval.

#### LITERATURA

- [1] Cleve: Bull. Soc. Chim. (2) 21, 344, J. 1874, 260.
- [2] D. I. Rjabčikov, E. A. Terentěva: Izv. AN SSSR, otd. chim. n. 1949, 44. DAN SSSR 58, 1373 (1947).
- [3] D. I. Rjabčikov, E. K. Korčennaja: DAN SSSR 138, 397 (1961).
- [4] M. N. Ambrožij, E. F. Lučnikova: Žur. něorg. chim. 7, 1874 (1962).
- [5] Czudnowicz: J. Prakt. Chem. 80, 31 a 82, 277, J. 1860, 127.
- [6] K. Holmberg: Z. anorg. Chem. 53, 83 (1906).
- [7] L. Lortie: Ann. Chim. (10), 11, 407 (1930).
- [8] N. N. Mironov, A. I. Mazin: Trudy po chim. i chim. technol. 3, 53 (1960)
- [9] E. Rimbach, H. Kilian: Liebigs. Ann. 364, 110 (1909).
- [10] V. Frei: Výzkumná zpráva katedry anorg. chem. UK Praha, 1963.
- [11] K. L. Maljarov, P. P. Sudakov: Žur. něorg. chim. 6, 1558 (1961).
- [12] M. V. Peškova, M. I. Gromova: Žur. něorg. chim. 2, 1356 (1957).
- [13] V. A. Zarinskij: Žur. fiz. chim. 24, 662 (1950).
- [14] I. V. Pjatnickij: Usp. Chim. 32, 93 (1963).
- [15] R. Raman, B. L. Vaishya: J. Indian. Chem. Soc. 11, 179 (1934).
- [16] V. K. Zolotuchin, V. V. Oščapovskij: Ukr. chim. žur. 26, 510 (1960).
- [17] M. Bobtelsky, B. Graus: J. Am. Chem. Soc. 77, 1990 (1955).
- [18] M. M. Senjavin, A. M. Soročan: Žur. něorg. chim. 3, 301 (1958).
- [19] R. Marignan, L. Bardet, C. Brun: Bull. Soc. Chim. France 1962, 1877.

- [20] *M. C. Szwarc, A. K. Bhattacharyay*: *J. Scienc. Industr. Research* 20B, 127 (1961).  
 [21] *N. K. Davidenko*: *Žur. neorg. chim.* 7, 2709 (1962).  
 [22] *F. Brezina*: *Mh. Chem.*, 91, 772 (1963).  
 [23] *F. J. C. Rossotti, H. Rossotti*: *The determination of stability const. and other equil. const.* McGraw-Hill, New York 1961.  
 [24] *E. R. Tompkins, S. W. Mayer*: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2859 (1947).  
 [25] *J. M. Peacock, J. C. James*: *J. Chem. Soc.* 1951, 2233.  
 [26] *V. Frei*: *Z. Phys. Chem.*, 223, 289 (1963).  
 [27] *F. Brezina*: *Z. Chem.*, 3, 358 (1963).  
 [28] *M. E. Cimbler*: *Žur. neorg. chim.* 1, 1991 (1956).  
 [29] *I. V. Putnickij, S. M. Tendler*: *Žur. obšč. chim.* 26, 2137 (1956).

#### Резюме

### КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

ФРАНТИШЕК БРЕЗИНА

Рассмотрено настоящее состояние химии комплексных соединений редкоземельных элементов с оксикарбоновыми кислотами и критически обсуждены полученные результаты. Обсуждена полезность применяемых методов и предложен общий метод решения сложных равновесных систем.

#### Summary

### COMPLEX COMPOUNDS OF RARE EARTH ELEMENTS WITH ORGANIC HYDROXY ACIDS AS LIGANDS

FRANTIŠEK BREZINA

The results of studies on the complex compounds of lanthanous with organic hydroxy acids are critically reviewed. The suitability of experimental methods is discussed and general method for calculation of complicated equilibrium systems is described.