

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA HIDROLISIS DE QUEL-  
TOS 1:1 DE ACIDOS AMINOTRICARBOXILICOS CON IONES  
TRIVALENTES LANTANIDOS

S. GONZÁLEZ GARCÍA y J. NICLÓS GUTIÉRREZ

RESUMEN

La hidrólisis alcalina de disoluciones equimolares de los ácidos ( $H_3A$ ) nitrilotriacético (ANT), D, L- $\alpha$ -alanina-N, N-bis (carboximetil) (AMNT), 2-metil- $\alpha$ -alanina-N, N-bis (carboximetil) (ADNT) o  $\beta$ -alanin-N, N-bis (carboximetil) con un nitrato trivalente lantánido o de itrio [ $I = 0,1 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3} (\text{KNO}_3)$ ] se pone de manifiesto en las curvas de valoración potenciométrica frente a KOH  $0,1 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ , a  $25^\circ \text{C}$  y atmósfera de  $N_2$ . La hidrólisis representa el consumo de entre 1 y 1,5 equivalentes de base/ion-gramo de lantánido, en desacuerdo con lo descrito en la bibliografía para el caso del ANT. Este comportamiento se explica por la contribución de diversos procesos asociados a la hidrólisis de los quelatos 1:1 [ $\text{Ln A}(\text{H}_2\text{O})_x$ ] a hidroxocomplejos con  $\text{OH}/\text{Ln} \geq 1$ . La tendencia a la hidrólisis crece al avanzar en la serie lantánida

guaridad, lo que se explica por la influencia de las características cristalquímicas de los iones y por la posible disminución en una unidad del número de moléculas de agua coordinadas en quelatos 1:1 de los elementos centrales de la serie.

SUMMARY

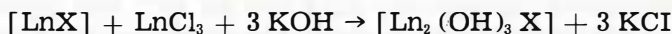
The alkaline hydrolysis of eqimolar solutions of ( $H_3A$ ) nitrilotriacetic acid (NTA), N, N-bis (carboxymethyl)-D, L- $\alpha$ -alanine (MNTA), N, N-bis (carboxymethyl)-2-methyl- $\alpha$ -alanine (DNNTA) or N, N-bis (carboxymethyl)- $\beta$ -alanine (NPDA) with a nitrate of trivalent lanthanide or yttrium ions [ $I = 0.1 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$

( $\text{KNO}_3$ ) is shown by potentiometric titration curves against  $\text{KOH}$   $0,1 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$  at  $25^\circ \text{C}$ , under  $\text{N}_2$  atmosphere. From 1 to 1.5 equivalents of base/lanthanide g-ion were consumed in the hydrolysis, in disagreement with previous data reported for the NTA case. This behaviour is explained the contribution of several processes associated to the hydrolysis of the 1:1: chelate  $[\text{LnA}(\text{H}_2\text{O})_x]$ , to give hydroxo-complexes with  $\text{OH}/\text{Ln} \geq 1$ . Tendency towards hydrolysis increase with certain irregularities through the lanthanide series; this fact is explained on the basis of the influence of the crystallochemical characteristics of the lanthanide ions and also by the possible decrease of one unit in the number of coordinated water molecules in the 1:1 chelates of the central elements of the series.

## INTRODUCCION

La existencia de quelatos 1:1 y 1:2, de fórmula  $[\text{LnX}]$  y  $[\text{LnX}_2]^{3-}$  sólidos y en disolución, del ácido nitrilotriacético,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$  ( $\text{HX}_3$  o ANT), con iones lantánidos o de itrio,  $\text{Ln}(\text{III})$ , es un hecho ampliamente establecido. Se conoce también que los quelatos 1:1 se hidrolizan en medio alcalino, formando hidroxocomplejos en disolución acuosa (1-4) y en medios hidroalcohólicos (5).

SCHWARZENBACH y cols. (1) indicaron la formación de monohidroxonitrilotriacetatos de  $\text{La}(\text{III})$  y  $\text{Ce}(\text{III})$  a  $\text{pH} > 5,5$ . MITROFANOVA (2) encontró este tipo de complejos en todos los iones  $\text{Ln}(\text{III})$ , así como especies dinucleares formadas según el proceso general:



MITROFANOVA, MARTYNEKO y cols. (3) muestran que la valoración de disoluciones acuosas  $0,1$  a  $10^{-4} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$  de  $[\text{LnX}]$ , frente a  $\text{KOH}$ , consta en todos los casos de una zona de tamponamiento alcalino, seguida de una inflexión definida para la adición de un equivalente de base por mol de quelato. Para una concentración dada de los quelatos,

desplaza hacia menores valores de  $\text{pH}$  al avanzar de la serie  $\text{La-Lu}$ , situando la del  $\text{Y}$  entre las de  $\text{Gd}$  y  $\text{Tb}$ . Suponiendo que en estas valoraciones sólo ocurre la hidrólisis de  $[\text{LnX}]$  a  $[\text{LnX}(\text{OH})]^-$ , estos investigadores encuentran que las constantes de estabilidad de los hidroxocomplejos dividen a la serie lantánida en tres grupos,  $\text{La-Nd}$ ,  $\text{Sm-Ho}$  y  $\text{Er-Lu}$ , creciendo las constantes para los grupos primero y último de forma más notable que en  $\text{Sm-Ho}$ . Este hecho lo atribuyen a un cambio en la estructura de los complejos

a lo largo de la serie y es comparado con las diferencias observadas en el grado de hidratación de los sólidos  $\text{LnX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  que se aislan (6-8).

MARTYNYENKO, SPITSYN y cols. estudiaron la tendencia a la dimerización de los iones  $[\text{LnX}(\text{OH})]$  en disolución acuosa (4) y en medios hidrometnólico e hidroetanolico (5). La ausencia de dimerización en medio acuoso de los monohidroxocomplejos de La(III) y Nd(III) en disoluciones concentradas ( $> 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ ) la interpretan en base a que, en estas condiciones, los quelatos  $[\text{LaX}]$  y  $[\text{NdX}]$  tienen aparentemente sólo una molécula de agua coordinada. La dimerización de dichos hidroxobelatos en disoluciones más diluidas y de los hidroxobelatos de los restantes lantánidos en disoluciones concentradas y diluidas la explican por la coordinación de al menos dos moléculas de agua en los quelatos  $[\text{LnX}]$ , debiendo coexistir como mono- y di-hidratos (4). La ausencia de dimerización de  $[\text{LnX}(\text{OH})]$  en medios hidroalcohólicos la justifican por la existencia de una sola molécula de agua coordinada en los complejos 1:1. La posible formación de una segunda esfera de coordinación con moléculas alcohólicas que pudiera reprimir la hidrólisis se desestima «porque en medio hidroalcohólico sólo se forman monohidroxobelatos, mientras en medio acuoso se originan, además, hidroxobelatos con relación  $\text{OH}/\text{Ln} > 1$ » (5). Así, muestran que la valoración de  $[\text{NdX}]$  con KOH en medio acuoso o hidroalcohólico consume 1,5 y 1 equivalentes de base por mol de quelato (5), en desacuerdo evidente con lo indicado en anteriores estudios (2-4).

Los resultados de los citados estudios de la hidrólisis alcalina de nitrilotriacetatos de los lantánidos son contradictorios, y además, están en desacuerdo con los obtenidos en nuestros laboratorios. Esta publicación pretende ilustrar la tendencia a la hidrólisis alcalina de disoluciones acuosas equimolares del ácido ANT y tres análogos con un nitrato trivalente lantánido o de itrio por el hábito de sus valoraciones potenciométricas automáticas frente a KOH. Los resultados obtenidos se discuten en base a los equilibrios implicados en la hidrólisis y a la influencia del potencial iónico y la configuración electrónica  $4f^n$  de los iones Ln(III) en las propiedades de los complejos.

Los ligandos investigados, de fórmula general  $\text{HOOC}(\text{CRR}')^n\text{N} \cdot (\text{CH}_2\text{COOH})_2$  o  $\text{H}_3\text{A}$ , son el ácido nitrilotriacético (ANT) o glicin-N, N-bis (carbeximetil) (con  $n = 1$ ,  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ ) y nitrilopropiónico-

N-bis (carboximetil) (con  $n=1$ ,  $R=R'=H$ ) y sus análogos, derivados de alaninas (9), ácidos metilnitrilotriacético (AMNT) o D, L- $\alpha$ -alanin-N, N-bis (carboximetil) ( $n=1$ ,  $R=H$ ,  $R'=CH_3$ ), dime-tilnitrilotriacético (ADNT) o 2-metil- $\alpha$ -alanin-N, N-bis (carboxi-metil) ( $n=1$ ,  $R=R'=CH_3$ ) y nitrilopropiónico-diacético (ANPD) o  $\beta$ -alanin-N, N-bis (carboximetil) ( $n=2$ ,  $R=R'=H$ ). En otra publicación estudiamos la estructura y propiedades áci-das de estas sustancias (10). Asimismo, en un amplio es-tudio potenciométrico, conductimétrico y espectroscópico he-mos encontrado que los cuatro ligandos forman con los iones Ln (III), en disolución acuosa, quelatos de fórmula general  $[LnA(H_2O)_x]$ , que se hidrolizan en medio básico, y  $[LnA_2(H_2O)_y]^{3-}$  esta-bles en medio alcalino (11).

## MATERIALES Y METODOS

### VALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS

Se han valorado ( $25\text{ cm}^3$ ) disoluciones equimolares mezcla ( $\sim 2 \times 10^{-3}\text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ ) de los ácidos ANT, AMNT, ADNT o ANPD y con un nitrato trivalente lantánido o de itrio, con  $I = 0,1\text{ mol} \times \times \text{dm}^{-3}$  ( $KNO_3$ ), frente a KOH ( $\sim 0,1\text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$  exenta de  $CO_2$ ) a  $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$  y en atmósfera inerte ( $N_2$ ). La preparación y titula-ción de las disoluciones se describen con detalle en otro lugar (11).

### EQUIPO Y CALIBRACIÓN

Se ha usado un Valorador Automático Radiometer, modelo RTS 622, con electrodos de vidrio (G 2040 C) y calomelanos (K 4040). El sistema potenciométrico se calibró por doble ajuste tampón (pH 4,01 y 7,00) y compensación automática de los efectos de la tem-peratura, de modo que los pH registrados corresponden a la es-cala NBS.

### OBSERVACIONES ADICIONALES

Todas las curvas de valoración se registraron con un fondo de escala de 14 unidades pH y unas velocidades de adición de álcali de  $0,25\text{ cm}^3/\text{min}$  y de desplazamiento del cursor máxima de 2,8 unidades pH/minuto. La adición de base se produce sólo cuando el

cursor del registro alcanza el pH medido en la disolución que se investiga, de modo que se interrumpe intermitentemente en las proximidades de los puntos de equivalencia, donde las variaciones de pH ocasionadas por cada adición son importantes. Durante las valoraciones no se apreciaron fenómenos de precipitación. En valoraciones potenciométricas con control manual de la adición de base se observó que el tiempo requerido para la estabilización del pH, durante el proceso de hidrólisis alcalina, es superior al permitido por las valoraciones automáticas.

últimas debe reflejar la hidrólisis desde un punto de vista sistemático y comparativo, ya que son reproducibles en las condiciones experimentales antes indicadas.

## PRODUCTOS

Los nitratos trivalentes lantánidos y de itrio se adquirieron como hidratos de pureza en lantánido  $> 99,9 \%$  (E. Merck, Fluka, BDH). El ANT (E. Merck) se purificó antes de usarlo (10).

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

### CURVAS DE VALORACIÓN

Las valoraciones potenciométricas de disoluciones equimolares mezcla de ANT, AMNT, ADNT o ANPD con un nitrato trivalente lantánido o de itrio, frente a KOH, muestran una zona de tamponamiento en la región ácida, separada de otra en la zona alcalina por un salto definido para la adición de tres equivalentes de base por mol de ácido (11). De dichas valoraciones, las figuras 1 a 4 reproducen las curvas registradas en la región alcalina, de 3 a 5 unidades de  $a$  (equivalentes de base/mol de ácido).

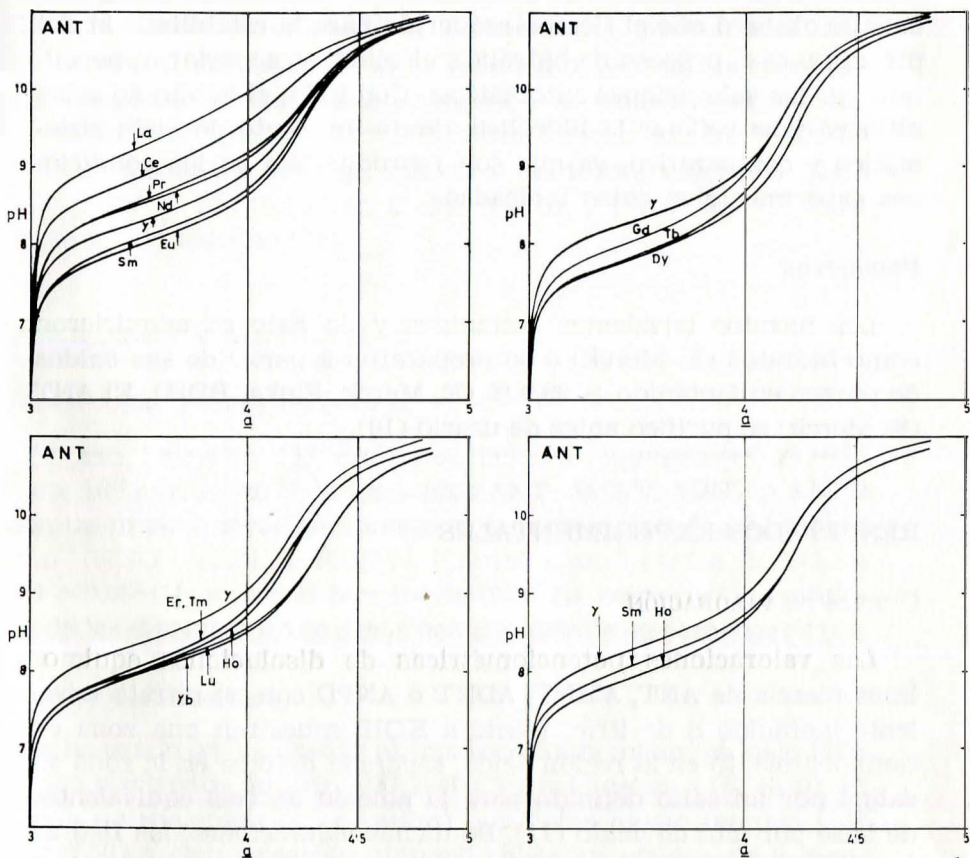


Figura 1.—Región alcalina de las valoraciones potenciométricas de mezclas equimolares de ANT ( $1,964 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ ) con un nitrato trivalente lantánido o de itrio frente a KOH ( $9,629 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ ).

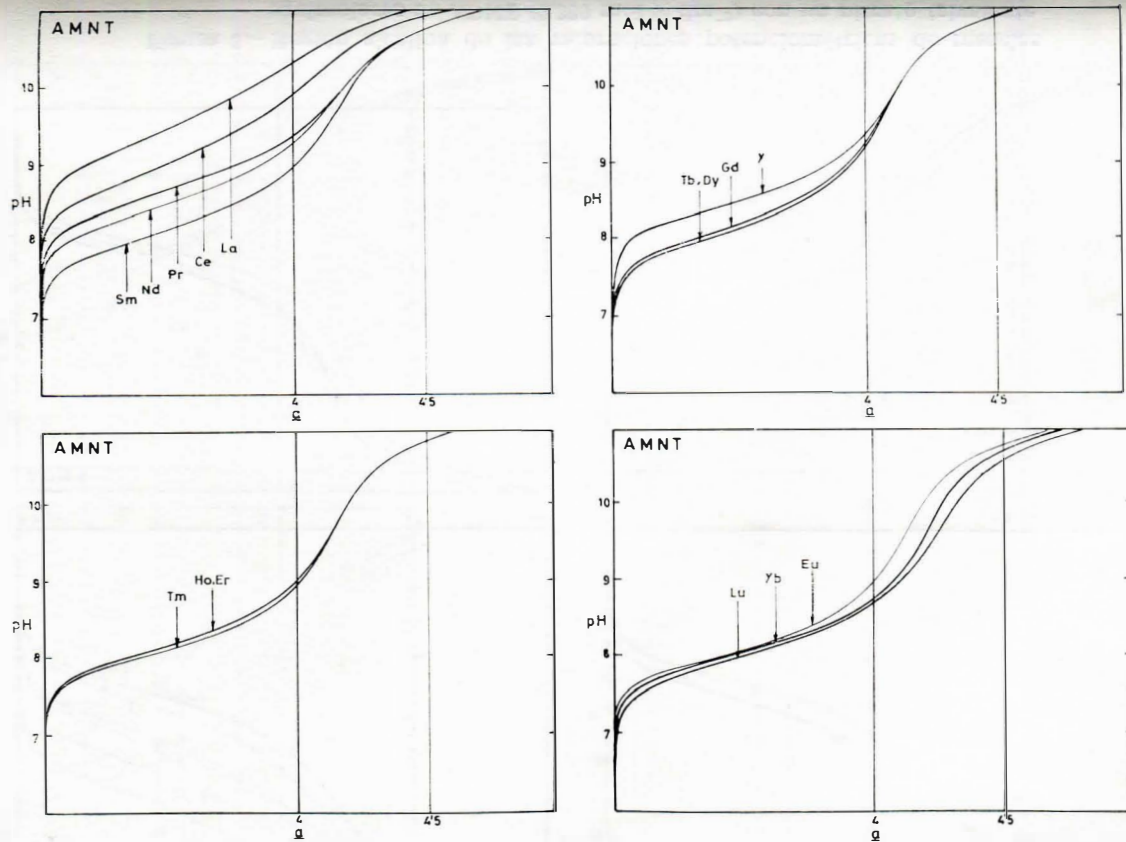


Figura 2.—Región alcalina de las valoraciones potenciométricas de mezclas equimolares de un nitrato trivalente lantánido o de itrio con AMNT ( $2,559 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$  para Eu, Yb y Ln;  $2,463 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$  para los restantes) frente a KOH ( $1,044 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ ).

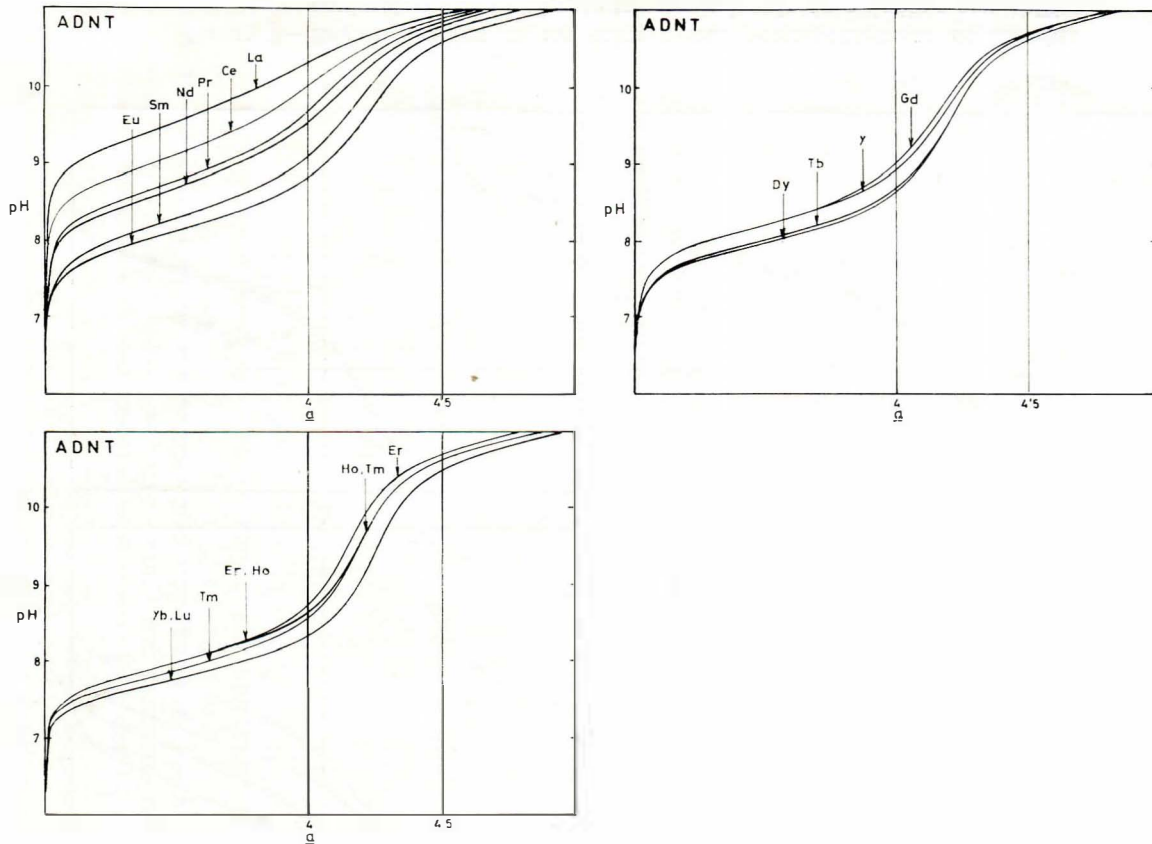


Figura 3.—Región alcalina de las valoraciones potenciométricas de mezclas equimolares de ADNT ( $2,389 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ ) con un nitrato trivalente lantánido o de itrio frente a KOH ( $9,793 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ ).



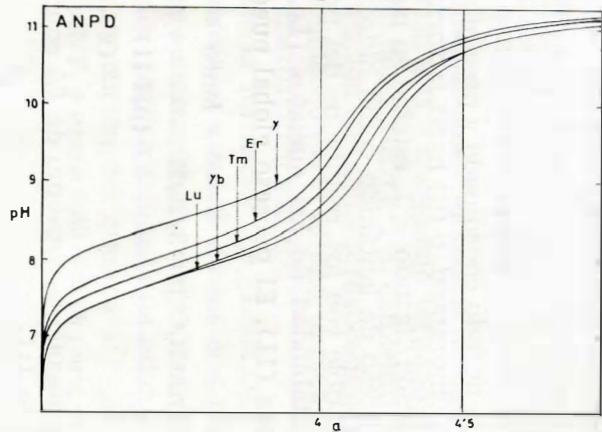
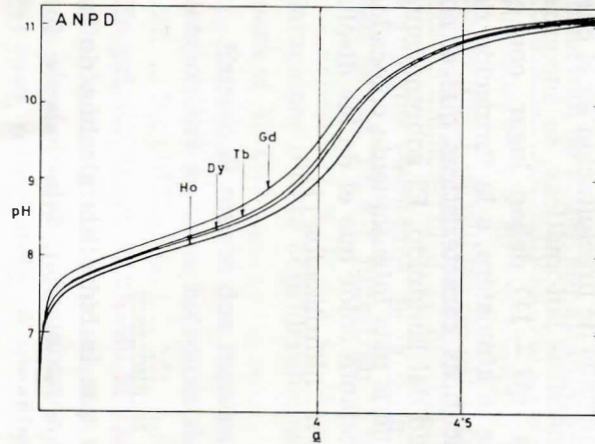
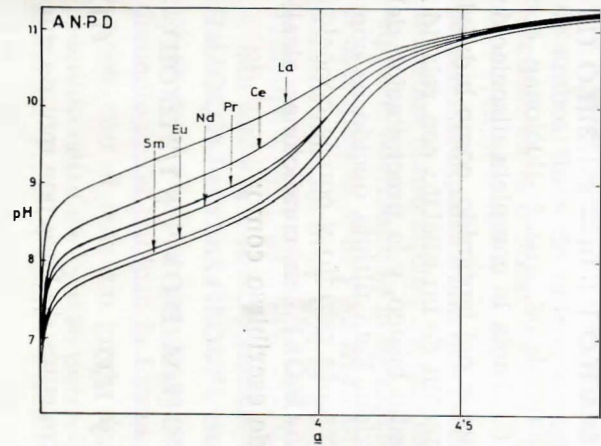


Figura 4.—Región alcalina de las curvas potenciométricas de mezclas equimolares de ANPD ( $2,438 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ ) con un nitrato trivalente lantánido o de itrio frente a KOH  $9,793 \times 10^{-2} (\text{mol} \times \text{dm}^{-3})$ .

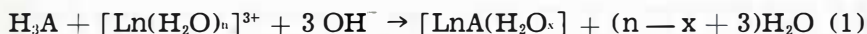
## ENVEJECIMIENTO DE LAS DISOLUCIONES AL FINAL DE LA VALORACIÓN

Aunque no se observaron fenómenos de precipitación en el curso de las valoraciones potenciométricas automáticas, se encontró que las disoluciones resultantes (pH ~ 11) daban lugar, con el tiempo y en matraces aislados de la atmósfera, a la formación de un precipitado gelatinoso, de idénticas características que el correspondiente hidróxido hidratado del lantánido. El sobrenadante de las muestras con iones lantánidos más intensamente colocados (Pr, Nd, Sm, Ho, Er) era de semejante color que el de las disoluciones de los quelatos 1:1 y 1:2, no hidrolizados (11).

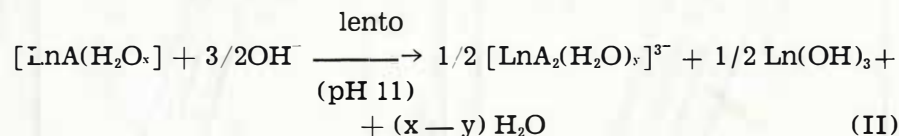
## DISCUSION

## A) NATURALEZA DEL PROCESO DE HIDRÓLISIS

Nuestros resultados sugieren que la hidrólisis alcalina de las disoluciones donde, en primera aproximación, debe haberse formado el quelato  $[\text{LnA}(\text{H}_2\text{O})_x]$  según:



origina la formación de hidroxocomplejos, que evolucionan con lentitud, en medio básico fuerte (i), hacia la completa disociación de ligando coordinado y precipitación del lantánido, como hidróxido hidratado, o (ii) hacia la formación de un quelato con relación catión/ligando  $< 1$ , estable en medio básico, y la precipitación del exceso de lantánido como hidróxido. Esta última opción es compatible con los resultados del presente estudio y con la conocida estabilidad de los quelatos  $[\text{LnA}_2(\text{H}_2\text{O})_y]^{3-}$  en condiciones alcalinas (11). El proceso global puede escribirse como:



y supone el consumo de 1,5 equivalentes de base por mol de quelato 1:1.

## HÁBITO DE LAS VALORACIONES

Las figuras 1 a 4 revelan el consumo de 1 a 1,5 equivalentes de base mol de ácido, sin alcanzarse este último valor durante las valoraciones automáticas. Para los elementos que preceden al Eu se observa, en los cuatro ligandos un desplazamiento de las curvas hacia menores valores de pH y del punto de equivalencia de 4 hacia 4,5 unidades de  $a$ . La hidrólisis de las disoluciones con Eu y los siguientes elementos de la serie tienen un curso menos regular: Las de Cd, Tb e Y muestran la inflexión para  $a = 4$ , y los restantes lantánidos, entre 4 y 4,5 unidades de  $a$ . El hábito de estas valoraciones difiere considerablemente del de las curvas publicadas para el ANT (3-5).

Existen al menos dos razones para esperar que las curvas potenciométricas de la hidrólisis de los quelatos 1:1 del ANT difieran de las publicadas por MITROFANOVA, MARTYNENKO y cols. (3, 4). En primer lugar, el propio MITROFANOVA (2) indica que la formación de hidroxonitriolotriacetatos con relación  $\text{OH}/\text{Ln} > 1$  es posible, siendo después reafirmada por MARTYNENKO y otros (5). En tal caso, sólo cuando su constante de estabilidad fuera muy inferior a la de  $[\text{LnA}(\text{OH})(\text{H}_2\text{OH})_{(x-1)}]$  podría esperarse la formación de ambos tipos de hidroxocomplejos en etapas separadas, requiriéndose en la primera un solo equivalente de base para la formación completa del monohidroxocomplejo (3, 4). Sin embargo, esto parece incompatible con que la hidrólisis pueda proseguir para dar, al menos  $[\text{LnA}_2(\text{H}_2\text{O})_x]^{3-}$  y  $\text{Ln}(\text{OH})_{3,n} \text{H}_2\text{O}$ . En segundo término, se requiere, además, que la formación del quelato 1:1 al comienzo de la hidrólisis ( $a = 3$ ) y su transformación en monohidroxocomplejo sean completas (3) y que la estabilidad de este último impida su desproporción en quelato 1:2 e hidróxido metálico.

Sin embargo, los diagramas de la formación de  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ ,  $[\text{LnA}(\text{H}_2\text{O})_x]$  y  $[\text{LnA}_2(\text{H}_2\text{O})_x]^{3-}$ , consruídos a partir de sus constantes de estabilidad y que deben ser válidos para la región moderadamente ácida, indican la formación de algo solapada de estas especies, con el máximo grado de formación del quelato 1:1 comprendido entre 0,87 y 0,96 para el ANT, y entre 0,83 y 0,96 para sus análogos (11). Nuestros estudios indican que la magnitud del  $\text{pA} = -\log[\text{A}^{3-}]$  para  $a = 3$ , en las valoraciones potenciométricas con  $\text{H}_3\text{A}/\text{Ln} = 1:1$ , es del orden requerido para alcanzar el máximo grado de formación del quelato 1:1, que debe coexistir con una

pequeña proporción de acuocación y del quelato 1:2. Es decir, que la formación del quelato 1:1 al comienzo de la hidrólisis, aunque claramente predominante, no es completa. Por tanto, no debe representar tan sólo el consumo de un equivalente de base.

#### POSICIÓN DEL ITRIO EN LA SERIE

Los resultados de MITROFANOVA, MARTYNYENKO y cols. (3) indican que la tendencia a la hidrólisis del quelato del ANT con Y(III) está comprendida entre las de Gd(III) y Tb(III). Nuestros resultados sitúan al Y entre Nd y Sm. En este sentido, es interesante notar que el máximo grado de formación del quelato 1:1 de Y (0,91) está comprendido entre los de Nd (0,92) y Sm (0,90), pero no entre los de Gd(0,87 y Tb(0,90). Este hecho sugiere que el hábito de la curva potenciométrica está afectado por la composición de la disolución al comienzo de la hidrólisis.

#### B) ALGUNOS FACTORES QUE DEBEN INFLUIR EN LA TENDENCIA A LA HIDRÓLISIS

De las consideraciones anteriores se desprende que el hábito de las curvas potenciométricas, aparentemente anómalo, debe reflejar predominantemente la tendencia a la hidrólisis de los quelatos  $[\text{LnA}(\text{H}_2\text{O})_x]$  para dar, al menos mono- y di- hidroxocomplejos, y tal vez especies polinucleares, en un proceso no estequiométricamente simple que tienda lentamente a la desproporción en  $[\text{LnA}_2(\text{H}_2\text{O})_x]^{3+}$ , estable en medio alcalino, y  $\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , precipitado. La tendencia a dar este proceso hidrolítico, nada sencillo, no puede abordarse mediante el cálculo de constantes de equilibrio en base a supuestos y aproximaciones injustificadas. Parece más prudente buscar una relación racional entre el hábito de las valoraciones y algunos de los factores que deben influir sobre el proceso, entre los que prestaremos atención a la influencia de las características cristalquímicas (carga, radio, configuración electrónica) de los iones Ln(III) sobre las moléculas de agua coordinada\* y al número de coordinación de los quelatos  $[\text{LnA}(\text{H}_2\text{O})_x]$ .

\* Se acepta que la covalencia de la unión  $\text{Ln}(\text{III})\text{-OH}_2$  [en general, de la unión  $\text{Ln}(\text{III})\text{-ligando}$ ] depende del carácter «b» de ion lantánido como aceptor, que es función de sus características cristalquímicas (carga, radio, configuración electrónica) (12). Índice de clase  $b = \sum_{1,3} I_n z^2 / r_{\text{cat}}$ , donde  $I_n$  son las sucesivas energías de ionización del elemento Ln, y  $z$  y  $r_{\text{cat}}$ , la carga y el radio iónico del catión lantánido, respectivamente.

Este último factor es, sin duda, el que mayor controversia o incertidumbre puede suscitar, ya que por el momento no se dispone de un método apropiado para fijar el valor  $n$  en  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  (12-16). Además, en la actualidad se considera que la segunda esfera de solvatación de estos acuocaciones desempeña un papel importante en la formación de complejos con otros ligandos en disolución acuosa (12, 14, 16)\*.

### *Influencia del potencial iónico y configuración electrónica del ion lantánido*

Admitiendo que los quelatos  $[\text{LnA}(\text{H}_2\text{O})_x]$  de los cuatro ácidos con los elementos La-Sm o tal vez Eu tengan el mismo número  $x$  de moléculas de agua coordinada, la posición relativa y decreciente de las curvas potenciométricas y el progresivo desplazamiento de su punto de inflexión, desde  $a = 4$  hacia  $a = 4,5$  sugieren el papel predominante de la «contracción lantánida» (2-5, 11-13, 16, 22-23), y del consiguiente aumento del potencial iónico (relación carga/radio iónico) del catión, en la tendencia creciente a la hidrólisis de dichos quelatos. Esto lleva a pensar que la hidrólisis surge sobre todo como consecuencia de la polarización ejercida por el ion Ln(III) sobre las moléculas de agua coordinada. Aunque los quelatos 1:1 son especies neutras, la compensación de la carga del catión Ln(III) por el anión  $A^{3-}$  no debe ser uniforme. Este comportamiento concuerda con lo esperado del predominante «carácter  $a$ » y «dureza» de los iones Ln(III) como aceptores (11-12, 17-19).

Es interesante notar que la tendencia a la hidrólisis crece regular y considerablemente al pasar de La a Pr, siendo similar para los quelatos de Pr(III) y Nd(III) y bastante superior y similar para los de Sm(III) y Eu(III). Esta variación irregular, difícilmente explicable por el aumento regular del potencial iónico de los iones La(III)-Eu(III) (11-13, 16), encuentra una justificación aceptable en la variación del «carácter  $b$ » de los iones Ln(III) con 0-6 electrones en el subnivel 4f. La figura 5 muestra que el «índice de clase

---

\* Se acepta con carácter general, que en disolución acuosa diluida los elementos del primer subgrupo forman acuocaciones  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  y los del final  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ . Los elementos comprendidos en el grupo Eu-Dy puede coexistir como ambos tipos, en un equilibrio dependiente de la temperatura, fuerza iónica de la disolución, concentración de lantánido, naturaleza del anión acompañante y de los demás electrolitos de la disolución (12-14).

b» crece en el subgrupo del cerio de forma algo irregular, siendo muy similar para Pr(III) y Nd(III) y, bastante superior y algo menos similar para Sm(III) y Eu(III). Aun cuando la importancia de este factor en las reacciones en medio acuoso se estima de segundo orden (12), puede pensarse que los iones Ln(III) con mayor «carácter b» darán enlaces Ln(III)-OH<sub>2</sub> algo más covalentes (menos polares) y producirán una polarización mas efectiva de los enlaces O-H del agua coordinada, que se traducirá en una mayor tendencia a la hidrólisis de sus quelatos [LnA(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>].

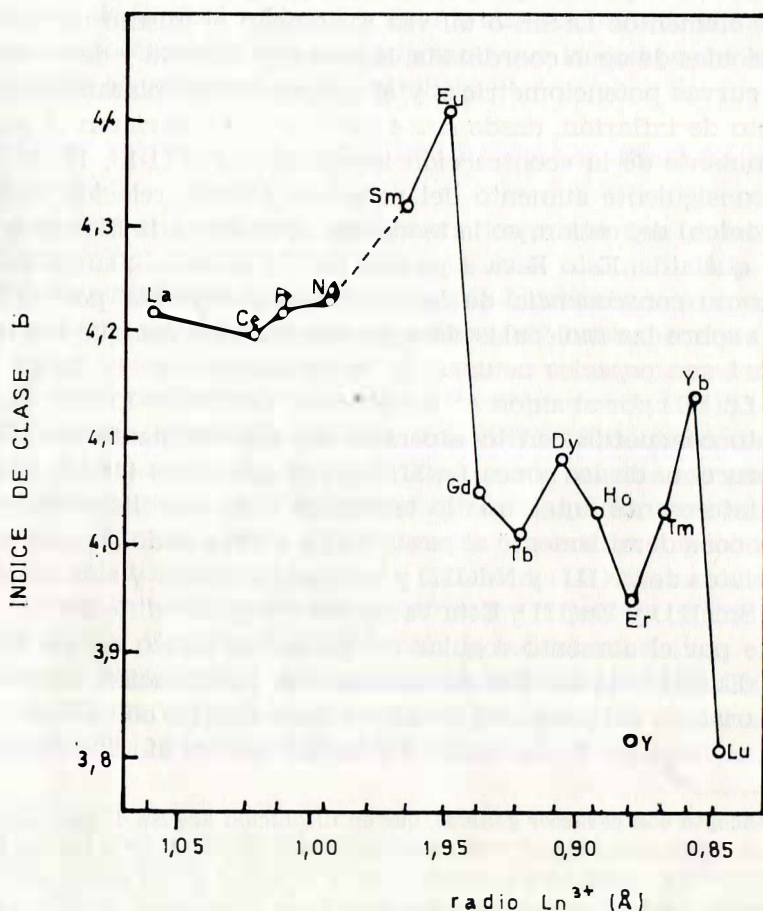


Figura 5.—Variación del índice de clase  $b = [\sum I_{1-3} I(\text{eV}) \times r_{\text{int}}(\text{Å}) / 9]$ ,  $I =$  energía ionización con al radio iónico ( $r_{\text{int}}$ ) de los iones Ln(III).

*Influencia del número de coordinación de los quelatos 1:1*

La tendencia a la hidrólisis de los quelatos del segundo subgrupo es mucho más difícil de sistematizar y correlacionar con los factores antes mencionados y contrasta con la apreciable regularidad observada en la primera mitad de la serie lantánida. Este comportamiento, aparentemente anómalo, puede explicarse admitiendo un cambio en el número de moléculas de agua en los complejos  $[\text{LnA}(\text{H}_2\text{O})_x]$ , tal vez de 5 a 4, para los elementos comprendidos entre Eu y Dy, para los que probablemente coexisten especies con  $x$  y  $(x - 1)$  moléculas de agua. De ser cierto, ambos quelatos tendrían diferente tendencia a la hidrólisis, siendo mayor la del menos hidratado. Sobre esta base, se hace extraordinariamente difícil precedir cuál deberá ser el curso de la valoración potenciométrica en estos casos, puesto que, además de los factores mencionados hasta ahora, debe también influir la interacción  $\text{Ln(III)}-\text{A}^{3-}$  en el número y posición relativa de las moléculas de agua coordinada, la perturbación que deriva de la disociación de la primera molécula de agua en la formación del monohidroxocomplejo, etc. No obstante, la tendencia a la hidrólisis de los quelatos 1:1 de los elementos del final de la serie (Er-Lu) muestra una evolución análoga a la observada para los elementos de cabeza (La-Eu), sugiriendo que en ellos el número de moléculas de agua coordinada es el mismo.

La reducción en una unidad en el número de coordinación de los acuatones lantánidos del centro de la serie, de 9 a 8, se acepta con carácter general (12-14). Un cambio de este tipo ha sido considerado por MITROFANOVA, MARTINENKO y cols. (2-5) para los quelatos 1:1 del ANT con iones  $\text{Ln(III)}$  en disolución, aunque la existencia de una o dos moléculas de agua en estos quelatos y el carácter tetradentado de la complexona representaría un número de coordinación de 5 ó 6, bastante inferior al encontrado en complejos de iones  $\text{Ln(III)}$  con ligandos polidentados (6-13, 16, 20-24). Admitiendo que la coordinación de los aniones  $\text{A}^{3-}$  del ANT y sus análogos represente el desplazamiento de cuatro moléculas de agua de la acuatión  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})^n]^{3+}$ , en todos los casos, se deduce un número de coordinación 9 para los quelatos 1:1 del comienzo de la serie, y de 8, para los del final, de acuerdo con lo deducido por nosotros a partir de sus espectros electrónicos (11). Se ha sugerido un número de coordinación de 9 ó 10 para los sólidos  $\text{Nd(ANT)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  con  $n = 3$  (dos isómeros) o 5 (6-8). El análisis estructu-

ral, por difracción de rayos X, de uno de los isómetros Nd(ANT).  $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  establece un entorno nonacoordinado para el Nd(III) (7).

A la vista de éstas y otras consideraciones (11), no es improbable que la tendencia irregular a la hidrólisis de los quelatos  $[\text{LnA}(\text{H}_2\text{O})_x]$  de los elementos que siguen al Eu refleje una reducción gradual en su número de moléculas de agua coordinada, de  $x$  a  $(x - 1)$ , para los elementos centrales de la serie lantánida.

## CONSIDERACIONES FINALES

El hábito de las valoraciones potenciométricas automáticas de mezclas ácido nitrilotricarboxílico/Ln(III) 1:1, tras la adición de tres equivalentes de base por mol de ácido, informa de la tendencia la hidrólisis de los quelatos formados para dar hidroxocomplejos, desde un punto de vista cualitativo, pero comparativo. La formación de hidroxocomplejos no es un proceso sencillo, aunque refleja en gran parte la hidrólisis de los quelatos 1:1 para dar monohidroxocomplejos y especies análogas con relación  $\text{OH}/\text{Ln} > 1$ . La hidrólisis de estas especies prosigue lentamente, en medio alcalino, probablemente hacia la desproporción en el quelato 1:2, estable en estas condiciones, y  $\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , que precipita. Las diferencias observadas en la tendencia a la formación de hidroxocomplejos en encuentran una justificación aceptable en la influencia ejercida por el potencial iónico y la configuración electrónica de los iones Ln(III) y en la posible reducción en una unidad del número de moléculas de agua coordinada para los quelatos 1:1 de los elementos centrales de la serie (Eu-Ho). En este sentido, la influencia de la configuración electrónica del ion lantánido es siempre mucho menos significativa.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.—SCHWARZENBACH, G.; WILLI, A., y BACH, R. O.: *Helv. Chim. Acta*, 30, 1030 (1947); SCHWARZENBACH, G., y GUT, R.: *Helv. Chim. Acta*, 39, 1589 (1956).
- 2.—MITROFANOVA, N. D.: Tesis Doctoral, Universidad Estatal de Moscow, Moscow, 1966.
- 3.—VARLAMOVA, G. L.; MITROFANOVA, N. D.; MARTYNYENKO, L. I.; PECHUROVA, N. I., y VARLAMOV, V. G.: *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15, 636 (1970).
- 4.—SNEZHKO, N. I.; ANAN'AEVA, L. V.; PECHUROVA, N. I.; MARTYNYENKO, L. I., y SPITSYN, V. I.: *Russ. J. Inorg. Chem.*, 17, 1539 (1972).
- 5.—SNEZHKO, N. I.; PECHUROVA, N. I.; MARTYNYENKO, L. I. y SPITSYN, V. I.: *Russ. J. Inorg. Chem.*, 18, 1714 (1973).



- 6.—MITROFANOVA, N. D.; FEDOROV, B. M., y MARTYNYENKO, L. I.: *Russ. J. Inorg. Chem.*, *19*, 1124 (1974).
- 7.—BEYLAEVA, K. F.; PORAI-KOSHITS, M. A.; MITROFANOVA, N. D., y MARTYNYENKO, L. I.: *J. Struc. Chem.*, *7*, 128 (1966); *9*, 467 (1968).
- 8.—MITROFANOVA, N. D.; MARTYNYENKO, L. I., y GRIGOR'EV, A. I.: *Russ. J. Inorg. Chem.*, *9*, 174 (1964).
- 9.—GONZÁLEZ GARCÍA, S., y NICLOS GUTIÉRREZ, J.: «Aportaciones a la síntesis de tres análogos del ácido nitrilotriacético derivados de alaninas». *Ars. Pharmaceutica*, *22*, 429 (1981).
- 10.—NICLOS GUTIÉRREZ, J., y GONZÁLEZ GARCÍA, S.: «*metric, espectroscopic (NMR, UV, IR) and thermal study of three analogues of the nitrilotriacetic acid*», remitido para su publicación a los *Anales de Química* (8).
- 11.—NICLOS GUTIÉRREZ, J.: Tesis Doctoral, Universidad de Granada (Facultad de Farmacia), Granada, 1980.
- 12.—NIEBOER, E.: «*The Lanthanide Ions as Structural Probes in Biological Systems*», *Struct. Bond.*, *22*, 1-48, Springer-Verlag, Berlín, 1975.
- 13.—KARRAKER, D. G.: *J. Chem. Ed.*, *47*, 420 (1970).
- 14.—BURGESS, J.: «*Metal Ions in Solution*», Ellis Horwood, Halsted Pr  
tribuido por J. Wiley and Sons, New York, 1978. Págs. 28, 150-152, 299, 375-377 y Cpts. 7 y 9.
- 15.—STEELE, M. L., y WERTZ, D. L.: *Inorg. Chem.*, *16*, 1225 (1977) y sus referencias.
- 16.—MOELLER, T.: «*The Lanthanides*», en «*Comprehensive Inorganic Chemistry*», editado por BAILAR, J. C.; EMELEUS, H. J.; NYHOLM, R., y TROTMAN-DICKERSON, A. F.: Pergamon Press, Oxford, 1973, vol. 4, Cap. 44.
- 17.—WILLIAMS, R. J. P., y HALE, J. D.: «*The Classification of Acceptors and Donor in Inorganic Reactions*», *Struct. Bond.*, *1*, 249-281, Springer-Verlag, Berlín, 1966.
- 18.—AHLAND, D. A.; CHARTT, J., y DAVIES, N. R.: *Quart. Rev. Chem. Soc.*, *12*, 265 (1958).
- 19.—KETTLE, S. F. A.: «*Coordination Compounds*», Thomas Nelson and Sons. London, 1975, págs. 47-50.
- 20.—MUETTERTIES, E. L., y WRIGTH, C. M.: *Quart. Rev., Chem. Soc.*, *11*, 109 (1976).
- 21.—YATSIMIRSKII, K. B., y DAVIDENKO, N. K.: *Coord. Chem. Rev.*, *27*, 233 (1979).
- 22.—LEVY, S. C., y POWELL, J. E.: U. S. Atomic Energy Commission, IS-421, Iowa State Univ. Ames. (1961).
- 23.—LEVY, S. C.: «*Some properties of rare earth nitrilotriacetate complexes*». Iowa State Univ. Ann Arbor, Michigan, Orden N.º 62-3014, Disert. Abstr. *23*, 428 (1962).
- 24.—NAKAMOTO, K., y MCCARTHY, F. J. (eds.): «*Spectroscopy and Structure of metal Chelate Compounds*», Wiley, New York, 1968.