

**Diss. ETH 6002**

**Gleichgewichte und Kinetik  
von Komplexbildungsreaktionen  
der Seltenen Erden**

ABHANDLUNG

zur Erlangung  
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von

ROBERT GEHRIG  
dipl. Chem. ETH  
geboren am 9. Oktober 1948  
von Ebnat-Kappel (Kt. St. Gallen)

Angenommen auf Antrag von

Prof. G. Geier, Referent  
Prof. W. Schneider, Korreferent

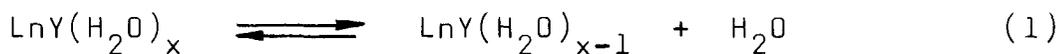
1977

## 9. Zusammenfassung

Kinetische Untersuchungen mit der T-Sprung-Methode von Komplexbildungsreaktionen einiger  $\text{Ln}^{3+}$ -Aquoionen mit mehrzähligen Liganden ( $\text{TMM}^-$ ,  $\text{MUR}^-$ ,  $\text{TROP}^-$ ,  $\text{HTROP}$  und  $\text{HOXS}^-$ ) zeigten, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht immer in der ersten Wassersubstitution besteht. Die Ergebnisse mit  $\text{TMM}^-$  und  $\text{MUR}^-$  machen klar, dass die Chelatbildung (zweite resp. dritte  $\text{H}_2\text{O}$ -Substitution) verlangsamend auf die Bruttogeschwindigkeitskonstante  $k_A$  einwirkt. Der Geschwindigkeitsbereich von  $k_A$  liegt für diese Reaktionen zwischen  $10^8$  und  $10^7 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , für die Komplexbildung mit  $\text{TROP}^-$  dagegen zwischen  $2 \cdot 10^9$  und  $5 \cdot 10^8 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (vgl. Fig. 74).

Mit  $\text{TMM}$  wurde ein Ligand untersucht, welcher die Tendenz der Lanthaniden zu höherer Komplexbildung besonders deutlich zeigt ( $\beta_3 = (K_1)^3$  für  $\text{Yb}^{3+}$ ). Für diese Reaktion von  $\text{Yb}^{3+}$  mit  $\text{TMM}^-$  konnte auch die 1:2 Komplexbildung kinetisch untersucht werden. Die Bruttogeschwindigkeit liegt mit  $3 \cdot 10^5 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  um etwa einen Faktor 100 langsamer als die der 1:1 Komplexbildung.

Gleichgewichte und Kinetik von Mischkomplexbildungen wurden an den  $\text{Ln}(\text{HDTA})$ -Chelaten mit  $\text{OXS}^{2-}$ ,  $\text{HOXS}^-$ ,  $\text{NOXS}^{2-}$  und  $\text{TMM}^-$ , an den  $\text{Ln}(\text{EDTA})$ -Chelaten mit  $\text{NOXS}^{2-}$ ,  $\text{TROP}^-$  und  $\text{HTROP}$  untersucht. Bei diesen Reaktionen nehmen die  $k_A$ -Werte in der Regel im Laufe der Ln-Reihe um mehrere Größenordnungen ab (Fig. 75 und 76). Die Hydratationsgleichgewichte (1),



deren Existenz für EDTA zwischen Sm und Tb sichergestellt ist, für HDTA zwischen Eu und Tm vermutet wird, wirken sich deutlich auf das kinetische Verhalten aus. Bei der Auftragung der  $k_A$  vs. OZ der Lanthaniden kann oft eine Diskontinuität im Bereiche des Koordinationszahlwechsels beobachtet werden. Die Mischkomplexbildung von  $\text{Ln}(\text{EDTA})^-$  mit  $\text{TROP}^-$  scheint wie diejenige mit  $\text{OXS}^{2-}$  [4] an dieser Stelle den Mechanismus von dissoziativ ( $\text{LnY}(\text{H}_2\text{O})_x$ -Serie) nach assoziativ ( $\text{LnY}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}$ -Serie) zu wechseln.

Bei den Mischkomplexbildungen von  $\text{Ln}(\text{HDTA})$  mit  $\text{OXS}^{2-}$  und  $\text{NOXS}^{2-}$  lassen analoge Diskontinuitäten im Verlauf der  $k_A$ -Werte ebenfalls auf einen Mechanismuswechsel im Bereiche des Koordinationszahlwechsels schliessen. Die hier viel weniger ausgeprägte Abnahme der  $k_A$  (Bereich  $3 \cdot 10^7$  bis  $1 \cdot 10^6 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) gegen Ende der Ln-Reihe dürfte mit dem längergezogenen Existenzbereich der Hydratationsgleichgewichte (Eu bis Tm) zusammenhängen.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Mischkomplexbildung von  $\text{Ln}(\text{HDTA})$  mit  $\text{TMM}^-$  nehmen ziemlich monoton ab, ohne Anzeichen für einen Mechanismuswechsel zu zeigen.

## Summary

The equilibria and kinetics (temperature jump method) of tripositive lanthanide ion complex formation reactions have been investigated with several bi- and tridentate ligands. It is shown that not only 1:1-complexes, but also 1:2- as well as 1:3-complexes are present in aqueous solutions.

To determine the influence of coordinated ligands on the lability of metal-water bonds, ternary complex formations of the lanthanide chelates  $\text{LnY}$  ( $\text{Y} = \text{EDTA}$  and  $\text{N}$ -(2-Hydroxyethyl)-ethylenediamine- $\text{NNN}'$ -triacetate) with bi- and tridentate ligands have been studied. The mechanisms and rates depend strongly on coordination numbers and coordination geometries of the lanthanide chelate complexes involved.