

ARS PHARMACEUTICA

REVISTA DE LA FACULTAD DE FARMACIA
UNIVERSIDAD DE GRANADA

Tomo XXV - Núm. 3

1984

Director:

Prof. Dr. D. Jesús Cabo Torres

Director Ejecutivo:

Prof. Dr. D. José Luis Valverde

Secretario de Redacción:

Prof. Dr. D. José Jiménez
Martín

Redacción y Administración:

Facultad de Farmacia.
Granada - España.

Dep. Legal. GR: núm. 17-1960

ISSN 0004 - 2927

Imprime:

Gráficas del Sur, S. A
Boquerón, 6
Granada 1984

Sumario

PAG.

- Estabilidad de los complejos de algunos ácidos aminotricarboxílicos con iones lantano (III). Parte I. Estudio potenciométrico y conductimétrico, por S. González García y J. Nicolás Gutiérrez 265
- Adsorción de carboxamidas sobre la superficie del electrodo de gota de mercurio, por C. del Valle, G. Crovetto y J. Thomas 293
- Características bioclimáticas, edafológicas y botánicas de la Sierra de Loja (Granada). II parte, por G. Marín, E. Ortega y J. Párraga... .. 301
- Estudio óptico del tamaño y forma de las partículas de polvos de talco, por Delgado Rodríguez, M.; Delgado Calvo-Flores, R., Gámiz Martín, E. y Delgado Calvo-Flores, G. 317
- Degradación del ácido acetilsalicílico en ácido acético glacial. Influencia catalítica de la presencia de ácido sulfúrico y acetato sódico en el medio, por Martínez, F., Sánchez. M. y Thomas, J. 331
- Precipitación de calcita y estruvita por bacterias aisladas de las aguas del Pantano del Cubillas, por Ferrón Vílchez, M. C.; Rivadeneyra, M. A.; Pérez-García, I.; Ramos-Cormenzana, A. 341
- Degradación del 4,5-diamino-2,6-dioxo-3-metil-1,2,3,6-tetrahidropirimidina en disolución acuosa, por C. Valenzuela Calahorra y A. Matilla Hernández... .. 349
- Crítica de Libros 363

TRABAJOS ORIGINALES DE LA FACULTAD

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA FARMACEUTICA

Prof. Dr. S. González García

“ESTABILIDAD DE LOS COMPLEJOS DE ALGUNOS ACIDOS AMINOTRICARBOXILICOS CON IONES LANTANIDO (III). PARTE. I. ESTUDIO POTENCIOMETRICO Y CONDUCTIMETRICO”.*

S. González García ** y J. Niclós Gutiérrez **

RESUMEN

La neutralización de mezclas $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{H}_3\text{A}$ 1:1 y 1:2 [Ln = itrio o un elemento lantánido; $\text{H}_3\text{A} = \text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{CRR}]_n \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \text{CO}_2\text{H})_2$] conduce a la formación de LnA y/o LnA_2^{3-} en dos procesos bastante separados. Se han determinado las constantes estequiométricas de formación de estos complejos con el ácido nitrilotriacético $\text{NTA} = \text{H}_3\text{A}$; $n = 1$, $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ y con tres complexonas análogas, $\text{H}_3\text{A} = (\text{MNTA}; n = 1, \text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{H})$, $(\text{DNNTA}; n = 1, \text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3)$, $(\text{NPDA}, n = 2, \text{R} = \text{R}' = \text{H})$, a 25°C , $I = 0,1 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ (KNO_3). La tendencia a la formación de estos complejos crece generalmente al avanzar en la serie La-Lu, excepto para LnA_2^{3-} con NTA o MNTA y los elementos centrales del segundo subgrupo. La estabilidad de los complejos crece, también, en la serie lantánida. Para cada catión $\text{Ln}(\text{III})$ la secuencia de estabilidad es $\text{DNNTA} > \text{NTA} > \text{MNTA} \gg \text{NPDA} \gg$ iminodiacetato, excepto para los complejos de $\text{La}(\text{III})$ y para YA_2^{3-} en que se ha encontrado el orden $\text{MNTA} > \text{NTA}$.

* Extracto en parte de la Tesis Doctoral de J. Niclós Gutiérrez, Universidad de Granada, 1980. Presentado en parte a la XVIII Reunión Bienal Real Soc. Esp. Fís. Quím. (Simpo. Quím. Coord.), Comunicación científica 22.3, Colegio Universitario de Burgos, Burgos, 1980.

** Departamento de Química Inorgánica Farmacéutica, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, Granada.

SUMMARY

The neutralization of 1:2 and 1:1 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{H}_3\text{A}$ mixtures [$\text{Ln} = \text{yttrium or a lanthanide element; H}_3\text{A} = \text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{CRR}']_n \text{N}(\text{CH}_2 \text{CO}_2\text{H})_2$] leads to the LnA_2^{3-} and/or LnA formation in two clearly separate processes. Stoichiometric formation constants of these complexes with nitrilotriacetic acid (NTA = H_3A , $n = 1$, $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$) and three analogous complexones [$\text{H}_3\text{A} = (\text{MNTA}; n = 1$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$), (DNTA; $n = 1$, $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$), (NPDA, $n = 2$, $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$)] were determined at 25°C , $I = 0,1 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$ (KNO_3). The tendency to form these complexes generally increases through the La-Lu series, except for LnA_2^{3-} with NTA or MNTA and the central elements in the second subgroup. The stability of the complexes also increases in the lanthanide series. For each Ln(III) cation the stability sequence is $\text{DNTA} > \text{NTA} > \text{MNTA} \gg \text{NPDA} \gg \text{iminodiacetate}$, except for the La(III) complexes and for YA_2^{3-} where $\text{MNTA} > \text{NTA}$ order is found.

INTRODUCCION

Estudios potenciométricos, 1-9 espectrales, 10-30, térmicos, 31-33 calorimétricos, 34-37 cromatográficos, 17, 38, 39 gravimétricos 40 y de otros tipos 41, 42 revelan que el ácido nitrilotriacético (H_3X o NTA) forma con iones lantánido(III) o de itrio(III) quelatos LnX (1:1) y LnX_2^{3-} (1:2, estables en medio ácido y alcalino, respectivamente, que se aislan como hidratos $\text{LnX} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 4 \text{ ó } 5$) o sales hidratadas $\text{K}_3\text{LnX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4 \text{ ó } 6$). * Se ha establecido la estructura cristalina 30 de uno de los dos isómeros sólidos $\text{NdX} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Los quelatos LnX forman hidroxocomplejos con $\text{OH}/\text{Ln} \geq 1$ en medio alcalino acuoso 3-9 o hidroalcohólico 9, con cierta tendencia a polimerizarse en disolución acuosa 8. La información que se tiene de estos hidroxocomplejos es contradictoria 43. La existencia de quelatos protonados no ha sido rigurosamente establecida, aunque se ha señalado 14 la presencia de $\text{Nd}(\text{HX})^+$ y $\text{Nd}(\text{HX})_2^-$ en disoluciones acuosas con $1.5 \geq \text{pH} \geq 1.9$.

* Los complejos en disolución acuosa son especies solvatadas, con moléculas de agua en número suficiente para satisfacer las exigencias del entorno del ion metálico. Así, LnX en disolución representa $[\text{LnX}(\text{H}_2\text{O})_n]_{\text{aq}}$ etc.

Rieckanska y cols.⁴⁴ determinan las constantes de estabilidad de quelatos de ácidos C-alkil-nitrilotriacéticos con iones Ln(III) y encuentran que las diferencias de estabilidad de los complejos 1:2 de Sm(III) a Yb(III) y los 1:1 de toda la serie lantánida, siguen, para los sustituyentes, el orden metilo > H > etilo > n-propilo > i-propilo. González García y cols.⁴⁵ encuentran que el ácido C-metilnitrilotriacético forma con iones Ln(III) quelatos 1:1, 1:2 y, también, hidroxocomplejos.

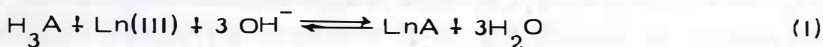
Esta publicación inicia un estudio sistemático de los efectos de sustituyentes metilo y metileno en la capacidad complejante del NTA, como prototipo, investigando la composición y estabilidad de los complejos formados con iones Ln(III) y cuatro ácidos nitrilotricarboxílicos (H_3A), de fórmula general $HOOC [CRR']_n N(CH_2COOH)_2$: NTA ($n = 1, R = R' = H$), C-metilnitrilotriacético (MNTA) o N,N-bis (carboximetil)-D,L - α -Alanina ($n = 1, R = CH_3, R' = H$); C,C-dimetilnitrilotriacético (DNNTA) o N,N-bis (carboximetil)-2-metil- α -Alanina ($n = 1, R = R' = CH_3$); y nitrilopropionico-diacético (NPDA) o N,N-bis (carboximetil)- β -alanina ($n = 2, R = R' = H$). La preparación y caracterización de estos análogos del NTA ha sido anteriormente considerada por nosotros.^{47, 48}

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

Los resultados del estudio potenciométrico y conductimétrico de los ácidos NTA, MNTA, DNNTA y NPDA y sus mezclas Ln(III): H_3A 1:1 y 1:2 se resumen con varias selecciones de curvas que ilustran los equilibrios de formación de complejos. La hidrólisis alcalina de las mezclas 1:1 muestra una tendencia menos regular que lo reflejado en esta publicación y ha sido discutida en otra publicación.⁵²

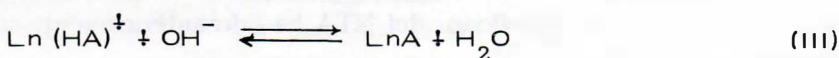
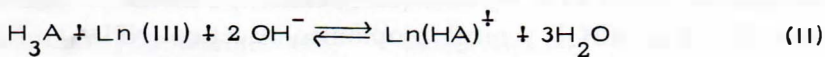
Valoración de mezclas Ln(III): H_3A 1:1. - Las curvas potenciométricas de mezclas 1:1 (Fig. 1) muestran, en todos los casos, una zona tampón ácida separada, por una inflexión definida para $a = 3$, de otra en la región alcalina, con una última inflexión⁵² para $4 \leq a < 4.5$. Las curvas conductimétricas muestran el descenso de conductividad hasta $a = 3$, creciendo después con una inflexión en $a \sim 4$ (Fig. 2 y 3). Este

comportamiento contrasta con el de los ácidos y constituye una clara indicación de la formación de complejos. En medio ácido, la neutralización puede escribirse:



Este equilibrio implica un proceso de competencia entre Ln(III) y H^+ por A^{3-} , solvatados. El grado de formación de LnA depende del pH y de la estabilidad relativa del complejo y de las especies protonadas del ligando. Para los cuatro ligandos, la posición relativa de las curvas potenciométricas hasta $a = 3$ sugiere ⁴³, en líneas generales, un aumento de la estabilidad de LnA al avanzar en la serie La-Lu.

Podría considerarse la formación de quelatos protonados $Ln(HA)^+$ que se neutralicen solapadamente al ácido para dar LnA, según (II) y (III):



No obstante, la formación de estos quelatos catiónicos no ha sido detectada para el NTA en las condiciones de nuestro trabajo ($pH > 2$) y debe descartarse por la ausencia de una inflexión para $a = 2$ en las valoraciones potenciométricas y conductimétricas. Por consiguiente, los ligandos A^{3-} deben actuar como tetradentados.

Las valoraciones conductimétricas con DNTA ($2 \leq a \leq 3$) y NPDA ($1 \leq a \leq 3$) (Fig. 3) con los primeros elementos lantánidos tienen hábito curvilíneo, lo que se atribuye al solapamiento de la formación de LnA y la valoración de estos ácidos. Nótese que la neutralización de DNTA no se aprecia potenciométricamente (Fig. 1) y conductimétricamente, ⁴⁸ y que el hábito de la valoración conductimétrica de NPDA (Fig. 3) es creciente para $1 \leq a \leq 3$.

Valoraciones de mezclas Ln(III): H₃A 1:2.- El comportamiento potenciométrico de las mezclas 1:2 difiere claramente del descrito para las 1:1. Las curvas potenciométricas (Fig. 4) muestran, para los prime-

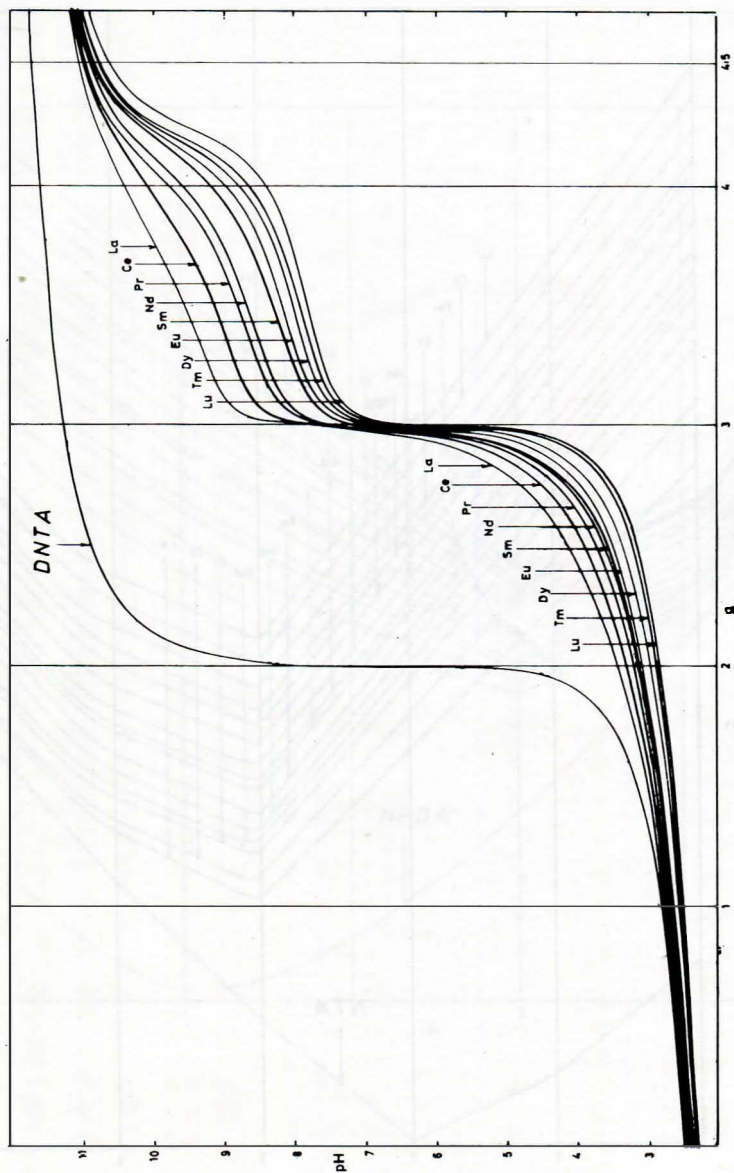


Figura 1.- Valoraciones potenciométricas de DNTA ($2.463 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$) y algunas de sus mezclas equimolares con $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ frente a KOH ($0,104 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$).

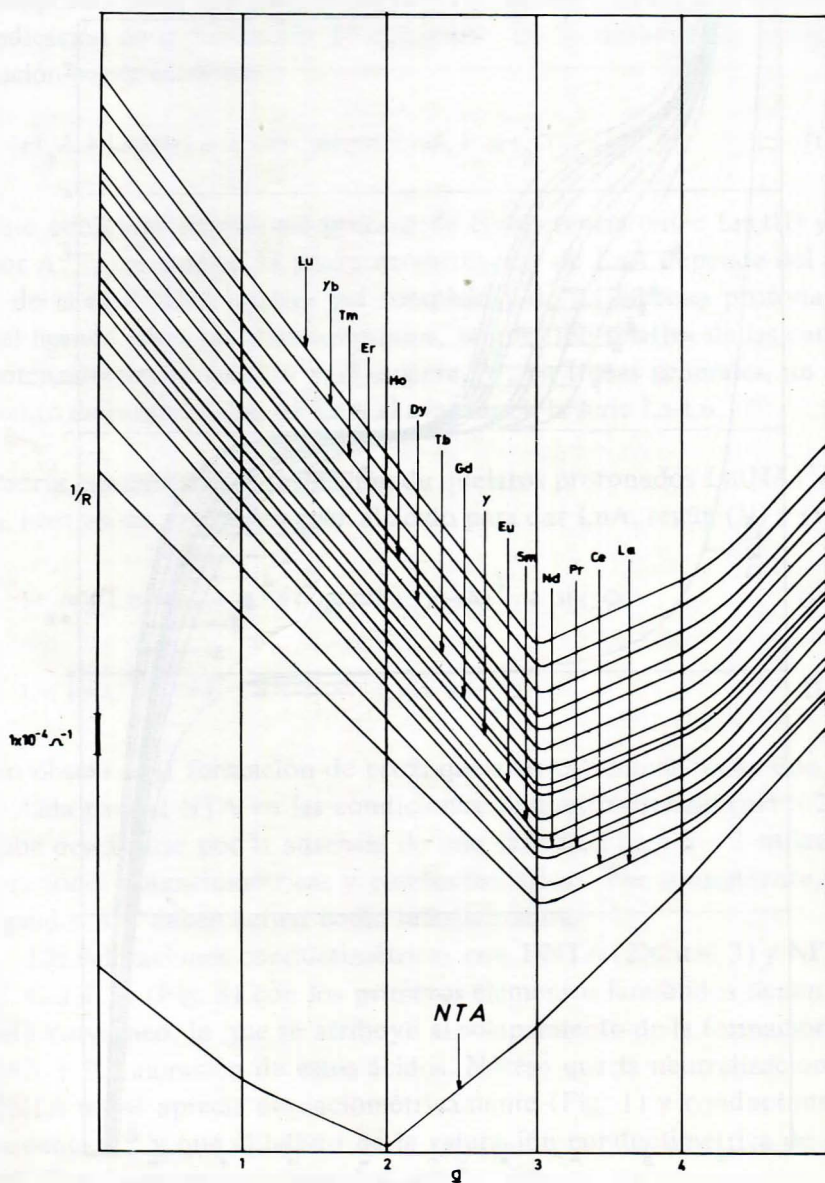


Figura 2.- Valoraciones conductimétricas de NTA ($1.954 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$) y algunas de sus mezclas equimolares con $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ frente a KOH ($9,67 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$).

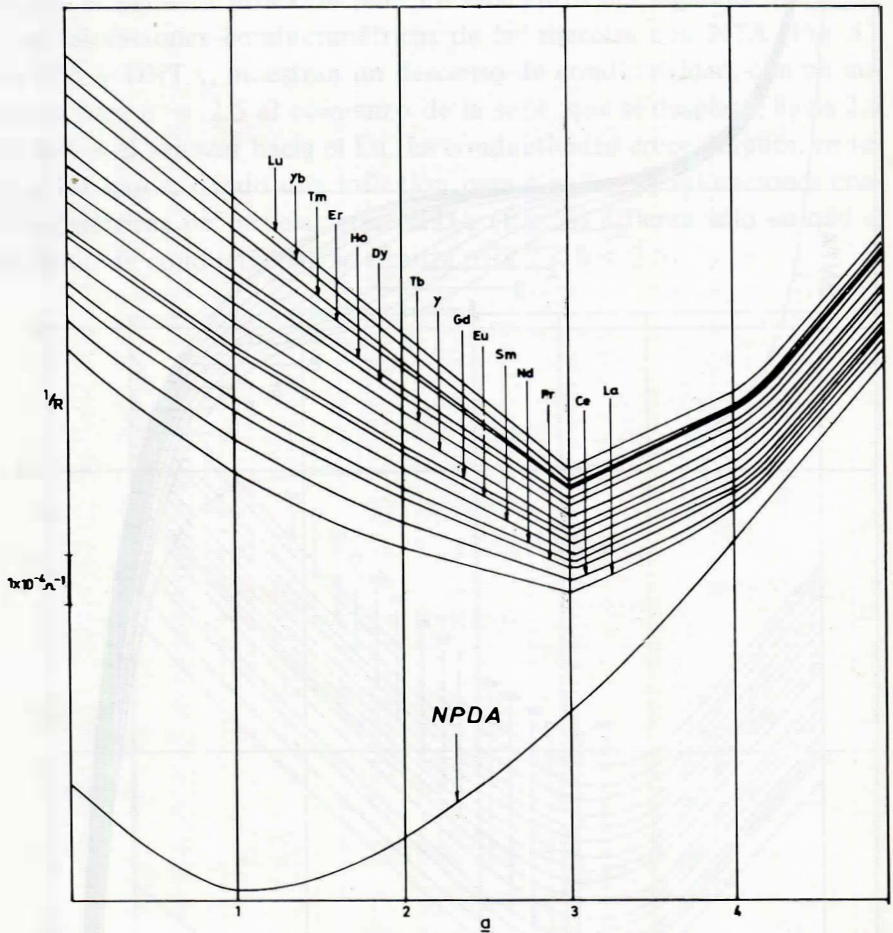


Figura 3.- Valoraciones conductimétricas de NPDA ($1.82 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$) y algunas de sus mezclas equimolares con $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ frente a KOH ($9.63 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$).

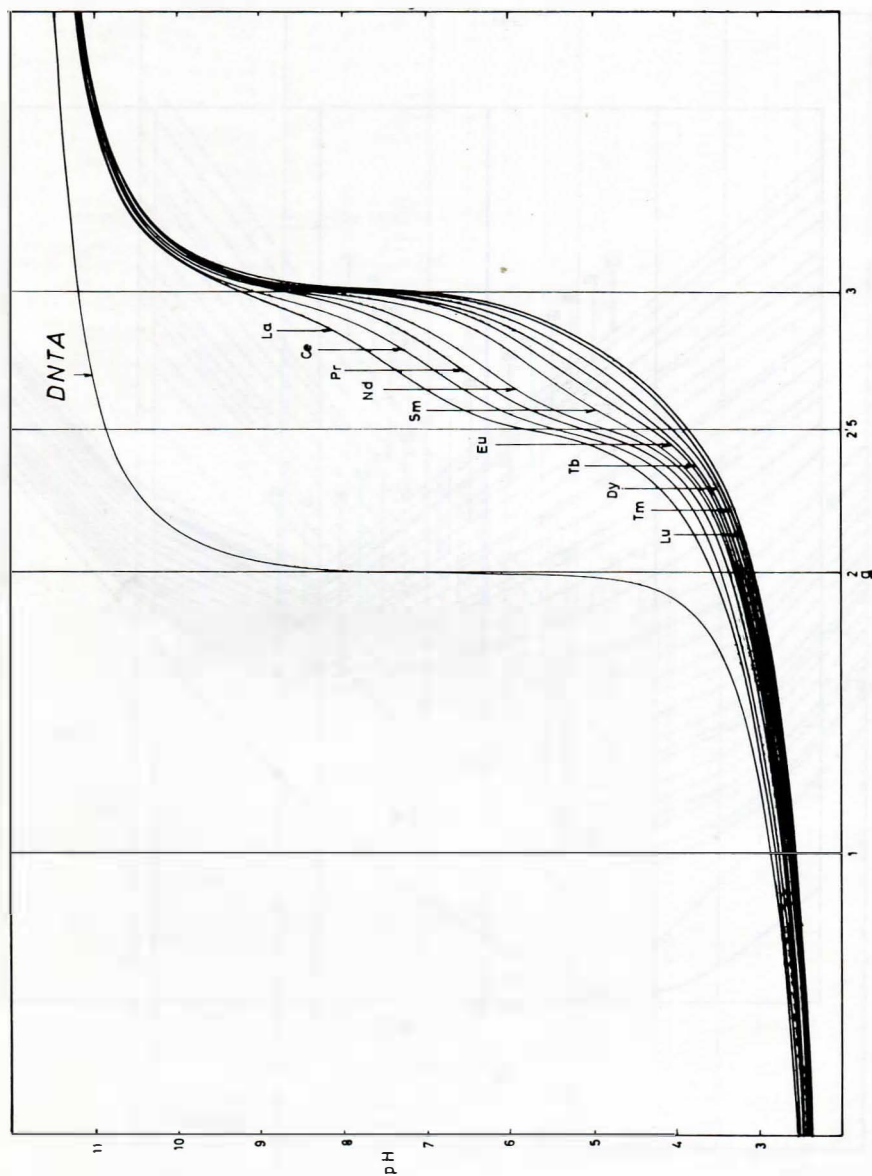


Figura 4.- Valoraciones potenciométricas de DNTA ($2.389 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$) y algunas de sus mezclas $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$: DNTA 1:1 frente a KOH ($9.793 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$).

ros elementos de la serie, dos inflexiones en $a = 2.5$ y $a = 3$. Al avanzar en el subgrupo del cerio ocurre un progresivo desplazamiento de las curvas hacia menores valores de pH y hacia $a = 3$, dejando de apreciarse la primera inflexión para los elementos del segundo subgrupo. Las valoraciones conductimétricas de las mezclas con NTA (Fig. 5), MNTA y DNTA, muestran un descenso de conductividad, con un mínimo para $a = 2.5$ al comienzo de la serie, que se desplaza, hacia $2.5 < a < 3$ al avanzar hacia el Lu. La conductividad crece después, en todos los casos, dando una inflexión para $a = 3$. Las valoraciones conductimétricas de mezclas con NPDA (Fig. 6) difieren sólo en que el mínimo de conductividad se alcanza para $2 < a < 2.5$.

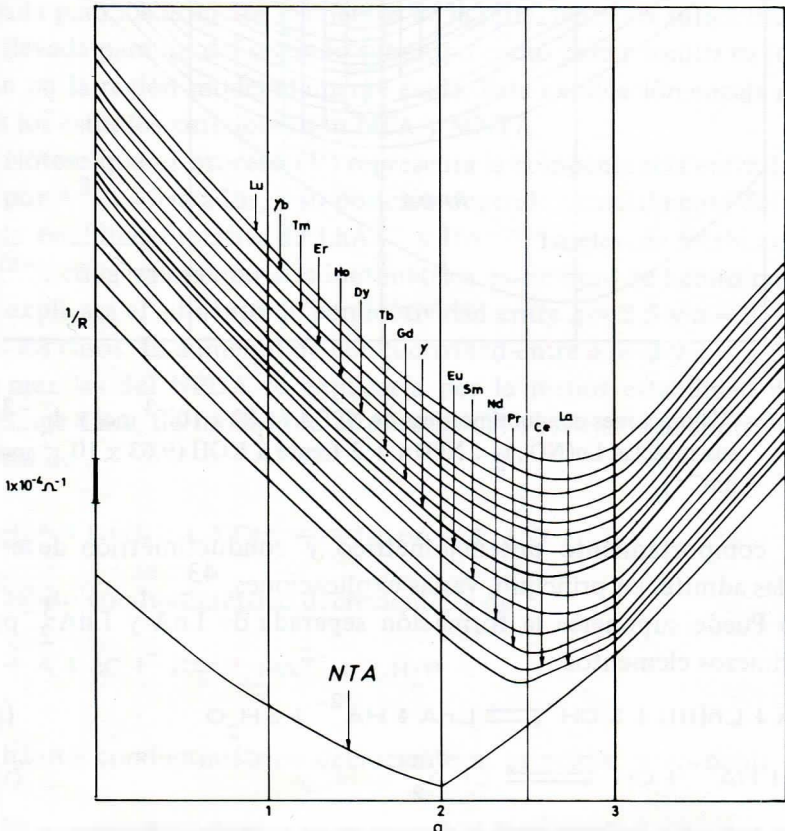


Figura 5.- Valoraciones conductimétricas de NTA ($1.954 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$) y sus mezclas $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{NTA} 1:2$ frente a KOH ($9.67 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$).

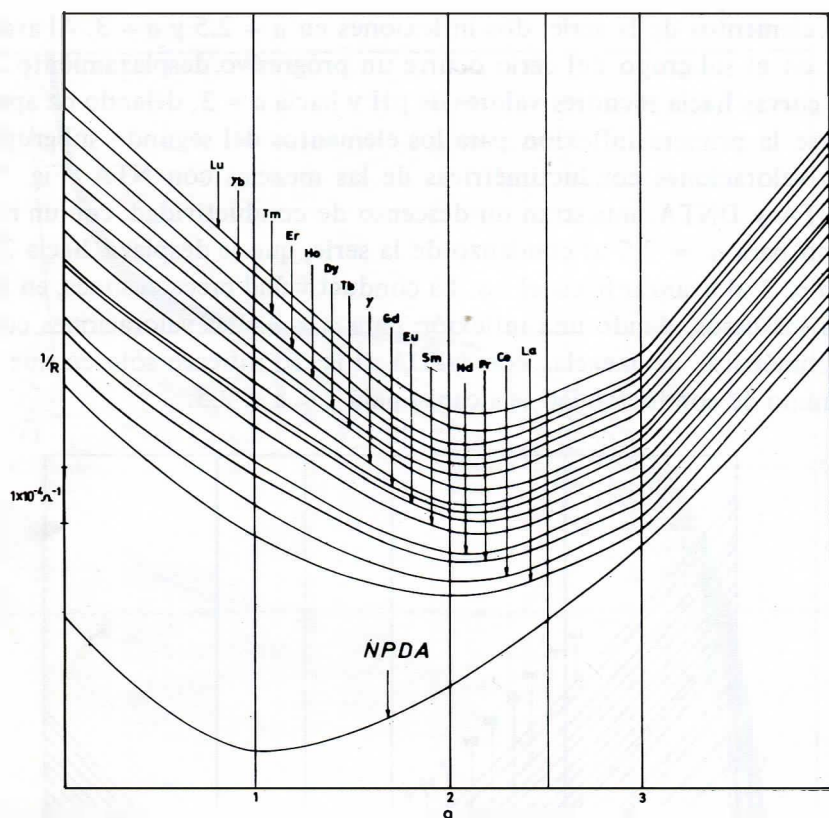
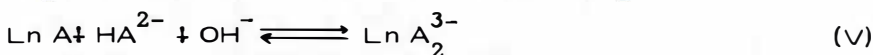


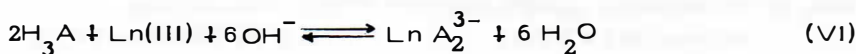
Figura 6.- Valoraciones conductimétricas de NPDA ($1.82 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$) y sus mezclas $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$: NPDA 1:2 frente a KOH ($9.63 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$).

El comportamiento potenciométrico y conductimétrico de estas mezclas admite, en principio, varias explicaciones.⁴³

(i) Puede suponerse la formación separada de LnA y LnA_2^{3-} para los primeros elementos:



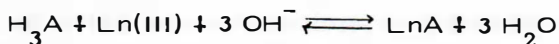
que se solapa al avanzar en la serie dando un proceso global



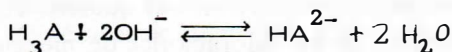
para los elementos del segundo subgrupo. Sin embargo, este comportamiento no es el esperado de la magnitud relativa de las constantes de estabilidad de los quelatos de NTA²⁻ y MNTA,⁴⁴ ni del estudio de RMN de Merbach y col.²⁹, que sugiere la formación bastante separada para los quelatos 1:1 y 1:2 de La(III), Y(III) y Lu(III).

(ii) Otra interpretación consiste en postular que el solapamiento de la formación de ambos quelatos no ocurre en extensión importante, ni siquiera para los elementos del segundo subgrupo. En tal caso, la estabilidad relativa de los quelatos 1:1 y 1:2 de cada catión debería ser siempre bastante distinta y el comportamiento observado para las mezclas 1:1 reflejaría el aumento de estabilidad de LnA_2^{3-} , desde ser moderada para los primeros elementos de la serie, hasta ser suficientemente elevada para los del segundo subgrupo como para permitir su formación en la región moderadamente ácida. Esta explicación encaja mejor con los estudios anteriores con NTA y MNTA.

Nótese que el proceso (V) representa la competencia entre LnA y H^+ por A^{3-} , solvatados, y su posición depende esencialmente del pH y de la estabilidad relativa de LnA_2^{3-} y HA^{2-} . La elevada estabilidad de HA^{2-} , cuya valoración conductimétrica es siempre de hábito creciente, explicará el aumento de conductividad entre $a = 2.5$ y $a = 3$, en todos los casos. El aumento de conductividad entre $a = 2$ y $a = 2.5$ para las mezclas del NPDA se explicaría por la menor estabilidad de sus quelatos LnA , de modo que el proceso (IV) reflejaría la contribución global de



de hábito conductimétrico decreciente, y de



de hábito conductimétrico decreciente al principio, y creciente al final.

El exámen de la Fig. 5 muestra que la inflexión para $a = 2.5$ se hace menos definida al avanzar en la serie La-Lu, lo que indicaría, de acuerdo con lo que se viene diciendo, un ligero solapamiento de la for-

mación de los quelatos 1:1 y 1:2 para los elementos del segundo subgrupo.

La formación de quelatos protonados, p. ej. $\text{LnA}(\text{HA})^{2-}$, con uno de los ligandos conteniendo un grupo carboxílico no coordinado, puede descartarse porque su valoración conductimétrica para dar LnA_2^{3-} (entre $a = 2.5$ y $a = 3$) sería de hábito decreciente, como ocurre en la valoración del primer protón de los ácidos. La formación de este tipo de complejos no ha sido observada para el NTA en las condiciones de nuestro estudio ($\text{pH} > 2$). La existencia de quelatos de esta composición, pero con uno de los ligandos protonado en el átomo de nitrógeno, ha sido considerada por Merbach y col. ²⁹ para explicar la cinética de la formación de LnX_2^{3-} por catálisis ácida, aunque no se ha encontrado evidencia experimental de su existencia en los estudios de RMN ^{28, 29} y de IR ³³. Por consiguiente, puede aceptarse que los ligandos A^{3-} actúan como tetradentados en LnA_2^{3-} .

Constantes de formación de los complejos. La Tabla I incluye las constantes de formación estequiométricas obtenidas según se ha indicado. El valor del $\log K_1$ deducido por el método algebraico para distintos puntos de la valoración de cada mezcla 1:1 no es "constante" y su aumento al avanzar en la valoración respecto a otras magnitudes medidas o calculadas (a , pH , pA , \bar{n}_{exp}) difiere para los distintos sistemas $\text{Ln(III)-H}_3\text{A}$ investigados. ⁴³ Puede admitirse que los valores calculados al comienzo de la valoración son "demasiado bajos" porque el error con que se mide el pA es mayor a medida que crece su magnitud, esto es, a medida que decrece el pH de la mezcla. Los valores calculados al final, con datos de pH para $a \sim 3$ resultan "demasiado elevados", probablemente debido al predominio de los efectos de la hidrólisis del quelato 1:1 y del acuolantánido (III), existentes en equilibrio, sobre el efecto de la formación de una pequeña proporción del quelato 1:2. Como se verá más adelante, el análisis de las valoraciones de mezclas 1:1 indica, para $a = 3$, la existencia predominante de LnA junto con una pequeña proporción de acuocación y de quelato 1:2. Los datos de los K_1 promediados se han elegido arbitrariamente en el intervalo de valoración para el que su magnitud se mantiene "más constante". Los valores de $\log K_1$ así obtenidos se consideran los más precisos y fueron usados para diversos cálculos.

TABLA I.- Constantes estequiométricas de formación de los quelatos LnA (log K₁) y LnA₃³⁻ (log K₂) a 25°C y I = 0,1 mol x dm⁻³ (KNO₃).

NTA ^d	pk ₁ = 1,57 ± 0,05; pk ₂ = 2,44 ± 0,02; pk ₃ = 9,65 ± 0,02				MNTA ^d pk ₁ = 1,38 ± 0,04; pk ₂ = 2,48 ± 0,02; pk ₃ = 10,37 ± 0,02			
	log K ₁ ^a	log K ₁ ^b	log K ₁ ^c	log K ₂ ^c	log K ₁ ^a	log K ₁ ^b	log K ₁ ^c	log K ₂ ^c
La	10,13 ± 0,02 (10)	10,14	10,08	6,92	10,18 ± 0,05 (8)	10,20	10,07	7,00
Ce	10,64 ± 0,02 (10)	10,58	10,42	7,58	10,46 ± 0,04 (11)	10,45	10,41	7,58
Pr	10,92 ± 0,03 (9)	-	-	8,10	10,67 ± 0,05 (10)	10,68	10,79	7,87
Nd	11,03 ± 0,03 (10)	-	-	8,28	10,87 ± 0,04 (10)	10,81	10,87	8,20
Sm	11,34 ± 0,02 (10)	-	-	8,79	11,09 ± 0,08 (11)	11,01	11,03	8,71
Eu	11,31 ± 0,06 (10)	-	-	8,95	11,18 ± 0,02 (10)	11,15	11,10	8,97
Gd	11,27 ± 0,05 (10)	-	-	8,98	11,13 ± 0,04 (10)	11,12	11,05	9,05
Tb	11,55 ± 0,06 (10)	-	-	9,05	11,25 ± 0,05 (9)	11,21	11,05	9,24
Dy	11,72 ± 0,05 (10)	-	-	9,17	11,41 ± 0,07 (7)	11,25	-	9,09
Ho	11,93 ± 0,05 (9)	-	-	9,00	11,45 ± 0,04 (9)	11,40	-	9,07
Er	12,10 ± 0,10 (8)	-	-	8,91	11,82 ± 0,04 (8)	-	-	9,14
Tm	12,30 ± 0,08	-	-	8,93	11,95 ± 0,04 (9)	-	-	9,20
Yb	12,42 ± 0,07 (8)	-	-	9,07	12,09 ± 0,02 (10)	-	-	9,33
Lu	12,45 ± 0,07 (7)	-	-	9,19	12,21 ± 0,02 (10)	-	-	9,42
Y	11,43 ± 0,05 (10)	-	-	8,84	11,35 ± 0,06 (10)	-	-	9,10

DNTA ^d	pk ₁ = 1,33 ± 0,04; pk ₂ = 2,47 ± 0,02; pk ₃ = 11,38 ± 0,02				NPDA ^d pk ₁ = 2,15 ± 0,02; pk ₂ = 3,75 ± 0,02; pk ₃ = 9,58 ± 0,02			
	log K ₁ ^a	log K ₁ ^b	log K ₁ ^c	log K ₂ ^c	log K ₁ ^a	log K ₁ ^b	log K ₁ ^c	log K ₂ ^c
La	10,40 ± 0,02 (7)	10,38	10,35	7,27	8,93 ± 0,01 (7)	8,92	8,90	6,20
Ce	10,79 ± 0,03 (8)	10,78	10,74	7,66	9,33 ± 0,02 (8)	9,32	9,31	6,64
Pr	10,99 ± 0,04 (10)	10,95	11,02	8,08	9,56 ± 0,01 (10)	9,54	9,53	6,98
Nd	11,16 ± 0,02 (9)	11,12	11,18	8,37	9,67 ± 0,02 (12)	9,67	9,62	7,04
Sm	11,44 ± 0,01 (11)	11,45	11,47	8,95	10,01 ± 0,02 (15)	10,00	9,98	7,20
Eu	11,58 ± 0,04 (13)	11,58	11,57	9,09	10,06 ± 0,02 (15)	10,04	10,01	7,25
Gd	11,65 ± 0,04 (14)	11,65	11,72	9,17	10,08 ± 0,02 (14)	10,06	10,06	7,33
Tb	11,88 ± 0,03 (13)	11,90	11,92	9,41	10,27 ± 0,01 (13)	10,25	10,25	7,50
Dy	11,98 ± 0,04 (13)	11,98	12,04	9,60	10,44 ± 0,02 (13)	10,42	10,53	7,66
Ho	12,10 ± 0,03 (14)	12,10	11,10	9,74	10,60 ± 0,03 (13)	10,58	10,59	7,81
Er	12,32 ± 0,03 (14)	12,33	-	9,85	10,73 ± 0,04 (12)	10,73	10,72	8,06
Tm	12,49 ± 0,03 (13)	-	-	9,97	10,83 ± 0,03 (14)	10,84	10,83	8,27
Yb	12,64 ± 0,05 (12)	-	-	10,04	10,91 ± 0,02 (14)	10,93	10,89	8,31
Lu	12,77 ± 0,02 (12)	-	-	10,10	11,01 ± 0,03 (14)	10,97	11,00	8,38
Y	11,81	11,80	11,85	9,38	10,23 ± 0,02 (13)	10,24	10,20	7,59

^a Valor promedio encontrado por el método algebraico adaptado de Chaberek y Martell, con la desviación standard y el número de valores promediados entre paréntesis. ^b Valores encontrados por el método de Bjerrum con los datos potenciométricos de las mezclas 1:1. ^c Valores encontrados por el método de Bjerrum con los datos potenciométricos de mezclas Ln(III)/H₃A 1:2, ^d Valores de pK_a de los ácidos, tomados de la ref. 47.

Se ha encontrado ⁴³ que el valor de \bar{n}_{exp} al comienzo de cada valoración es mayor cuanto menor es la afinidad protónica ($\sum pk_a$) del ligando [NTA (13.66) < MNTA (14.33) < DNTA (15.18) < NPDA

(15.48)] y mayor la estabilidad de sus complejos [DNTA > NTA > MNTA \gg NPDA]. Así, para los ácidos nitrilotriacéticos, con semejantes pk_1 , pk_2 y $\log K_1$, el valor de \bar{n}_{exp} al comienzo de la valoración decrece generalmente con el pk_3 de la complexona (NTA < MNTA < DNTA). El método de Bjerrum sólo permite estimar el $\log K_1$ para los quelatos de La y Ce con NTA, y para los de MNTA y DNTA con elementos del primer subgrupo y algunos del subgrupo del itrio. Sin embargo, este método arroja un valor de $\log K_1$ con los datos de todas las mezclas 1:1 y 1:2 del NPDA, el ligando de mayor afinidad protónica y bastante menor estabilidad de los complejos. Con todo, los datos de $\log K_1$ obtenidos por este método deben considerarse como orientativos.

La comparación de nuestros resultados con los de otros investigadores (Fig. 7) muestra una razonable concordancia para los complejos

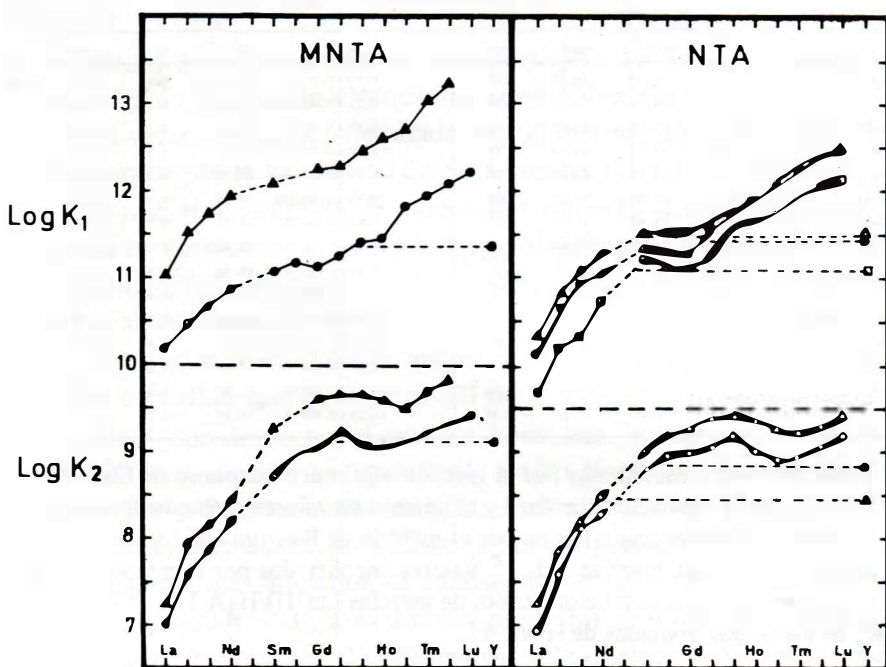


Figura 7.- Constantes de formación estequiométricas de los quelatos 1:1 ($\log K_1$) y 1:2 ($\log K_2$) de iones Ln(III) con NTA y MNTA: o = presente trabajo, I = 0,1 (KNO_3), 25°C; II = ref. 1, 0, 5 ($NaClO_4$), 25°C; Δ = ref. 2, I = 0,1 (KNO_3) 25°C; ▲ = ref. 44, I = 0,1 (KNO_3), 20°C.

del NTA, dentro de los límites aceptables para las diferencias en el método experimental y de cálculo. La evolución de los $\log K$ para los quelatos del MNTA encontrada por Riecanška y cols.⁴⁴ y nosotros es similar; sin embargo, sus resultados indican que los complejos de este ácido son generalmente más estables que los de NTA, en contra de nuestras observaciones, que sólo establecen dicha secuencia para los quelatos de La y el 1:2 de Y.

Función de formación y diagramas del grado de formación de los complejos.- La representación de \bar{n}_{exp} frente al pA obtenido con los datos de las mezclas 1:2 muestra, en todos los casos, la esperada disminución del pA con el aumento de \bar{n}_{exp} , con una inflexión más o menos definida para $\bar{n}_{\text{exp}} = 1$. La posición relativa de las curvas $\bar{n}_{\text{exp}} = f(\text{pA})$ crece con bastante regularidad para los ácidos DNTA y NPDA (Fig. 8) al avanzar en la serie La-Lu, pero este orden se altera para NTA y MNTA con los elementos del segundo subgrupo⁴³. La inflexión para $\bar{n}_{\text{exp}} = 1$ se hace menos definida para los elementos centrales de la serie con NTA, MNTA y DNTA, indicando la mayor tendencia a solapar la formación de los complejos en estos casos. De acuerdo con esto, la diferencia $\log K_1 - \log K_2$ decrece para los elementos centrales de la serie con los tres ácidos nitrilotriacéticos⁴³, mientras permanece relativamente constante para los complejos del NPDA, que muestran su inflexión de $\bar{n}_{\text{exp}} = f(\text{pA})$ con semejante definición para toda la serie (Fig. 8).

La comparación de los valores de \bar{n}_{exp} estimados para distintos puntos de las valoraciones potenciométricas 1:1 y 1:2 (con $a < 3$) y los \bar{n}_{cal} con los datos de $\log K_1$ y $\log K_2$ de la Tabla I muestra, en líneas generales, una gran concordancia ($\bar{n}_{\text{exp}} = \bar{n}_{\text{cal}} \pm 0,01$) excepto para los datos correspondientes al comienzo y al final de la valoración, donde cabe pensar se suman varios errores (Fig. 9).

Una idea adecuada de la extensión con que debe solapar la formación de los quelatos 1:1 y 1:2 puede obtenerse a partir de los diagramas del grado de formación, $\alpha_1 = f(\text{pA})$. Se han construido estos diagramas para todos los sistemas investigados⁴³. De su observación se desprende que el máximo grado de formación de los quelatos LnA es siempre algo menor que la unidad (Tabla II), $0,83 \leq \alpha_1 \leq 0,96$, indi-

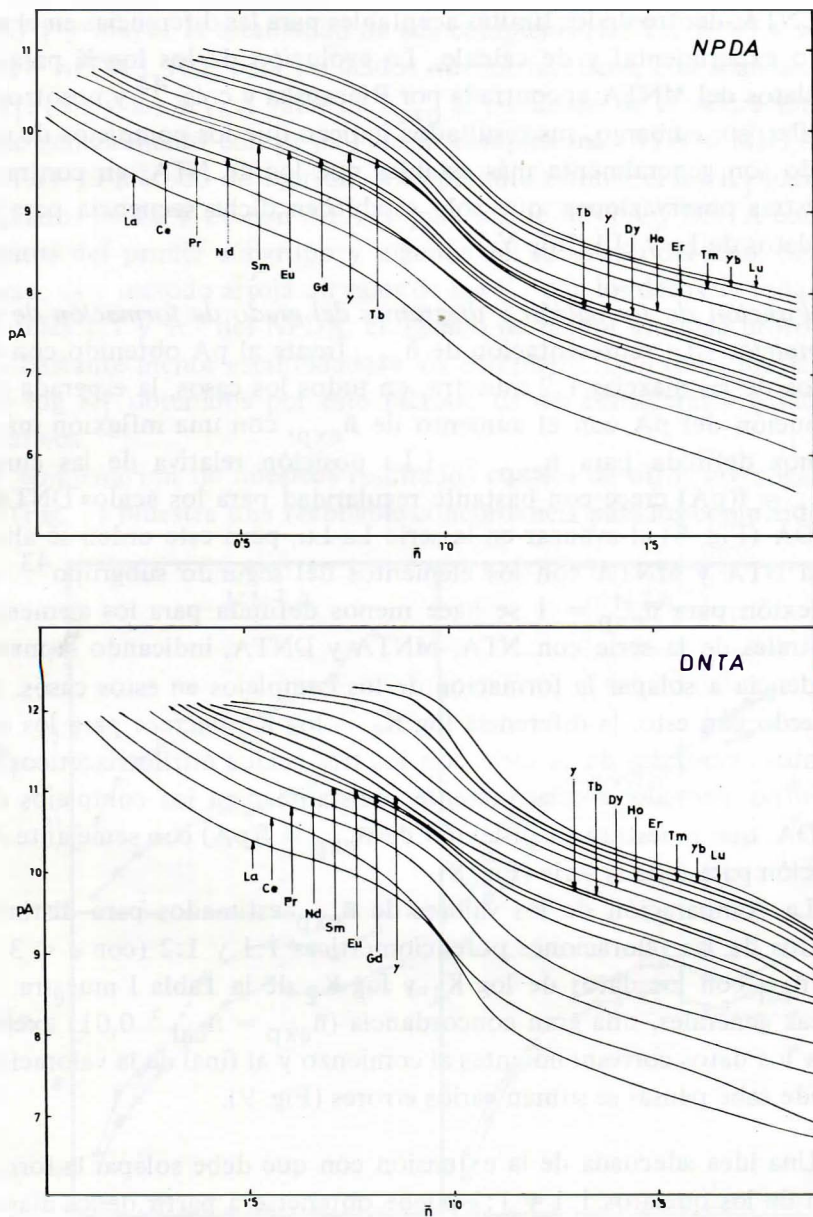


Figura 8.- Funciones de formación de los complejos de DNTA y NPDA obtenidas con datos potenciométricos de mezclas $Ln(III): H_3 A$ 1:2.

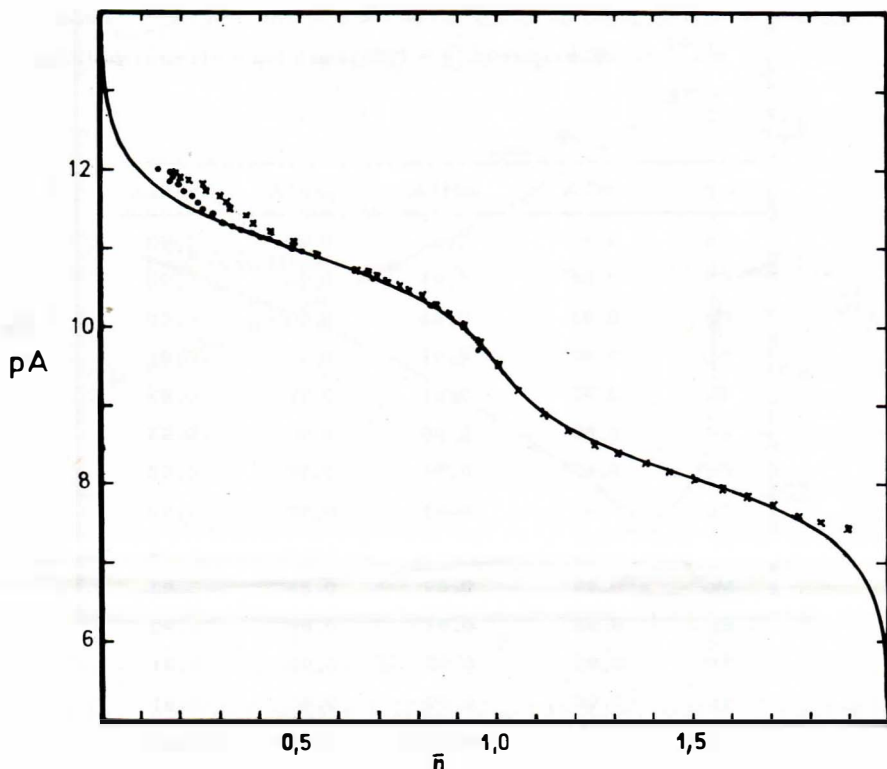


Figura 9.- Comparación de los valores \bar{n}_{exp} encontrados con datos potenciométricos de mezclas Pr(III): DNTA 1:1 (.) y 1:2 (x) con \bar{n}_{cal} (línea continua) para $\log K_1 = 10.99$ y $\log K_2 = 8.09$.

cando que la formación de ambos quelatos solapa en todos los casos en alguna extensión. Puede verse que para cualquier sistema Ln(III-NPDA) ($0,91 \leq \alpha_1 \leq 0,93$) el solapamiento debe ser similar, mientras para los restantes casos ($0,83 \leq \alpha_1 \leq 0,96$) el solapamiento es algo más importante para los elementos centrales de la serie.

Análisis de las curvas de valoración.- La Fig. 10 muestra, como ejemplo, el análisis de la valoración potenciométrica de la mezcla Ho(III): DNTA 1:1, ilustrando que para $a = 3$ la formación del quelato HoA es máxima ($\alpha_1 = 0,89 = \alpha_{1\max}$ en Tabla II) pero incompleta, coexistiendo en escasa proporción el acuocación ($\alpha_0 = 0,03$) y el quelato 1:2 ($\alpha_2 = 0,08$).

TABLA II. - Máximo grado de formación de los quelatos LnA ($\alpha_{1 \max}$) deducidos⁴³ de los diagramas $\alpha_i = f(pA)$ para los sistemas Ln(III):H₃A = 1:2

Ln	$\alpha_{1 \max}$			
	NTA	MNTA	DNTA	NPDA
La	0.95	0.95	0.95	0.92
Ce	0.94	0.93	0.94	0.92
Pr	0.93	0.93	0.93	0.91
Nd	0.92	0.91	0.93	0.91
Sm	0.90	0.88	0.90	0.93
Eu	0.88	0.86	0.90	0.93
Gd	0.87	0.84	0.90	0.92
Tb	0.90	0.83	0.90	0.92
Dy	0.90	0.88	0.89	0.92
Mo	0.94	0.89	0.88	0.93
Er	0.95	0.91	0.89	0.92
Tm	0.96	0.92	0.90	0.91
Yb	0.96	0.92	0.90	0.91
Ln	0.96	0.93	0.92	0.91
Y	0.91	0.87	0.89	0.91

El análisis de las curvas de mezclas 1:2 de un elemento del comienzo de la serie (Fig. 11) muestra que el grado de formación del complejo LnA crece en el orden que decrece la afinidad protónica de los ligandos (NPDA < DNTA < MNTA < NTA), alcanzando su máximo ($\alpha_1 > 0,90$) para $a \approx 2,5$. La formación del quelato 1:2 ocurre esencialmente entre $a = 2,5$ y $a = 3$, en un proceso marcadamente separado del anterior, y tiende a ser completa para $a = 3$.

El análisis de las valoraciones 1:2 con elementos del segundo subgrupo revela que el grado de formación del quelato 1:1 puede alcanzar su máximo al comienzo de la valoración (como en el sistema Tm-NTA, con $\alpha_1 = \alpha_{1 \max} = 0,96$) y es bastante superior para las mezclas con ácidos nitrilotriacéticos que para las de NPDA, indicando que el equilibrio de formación del complejo no sólo depende de la afinidad protó-

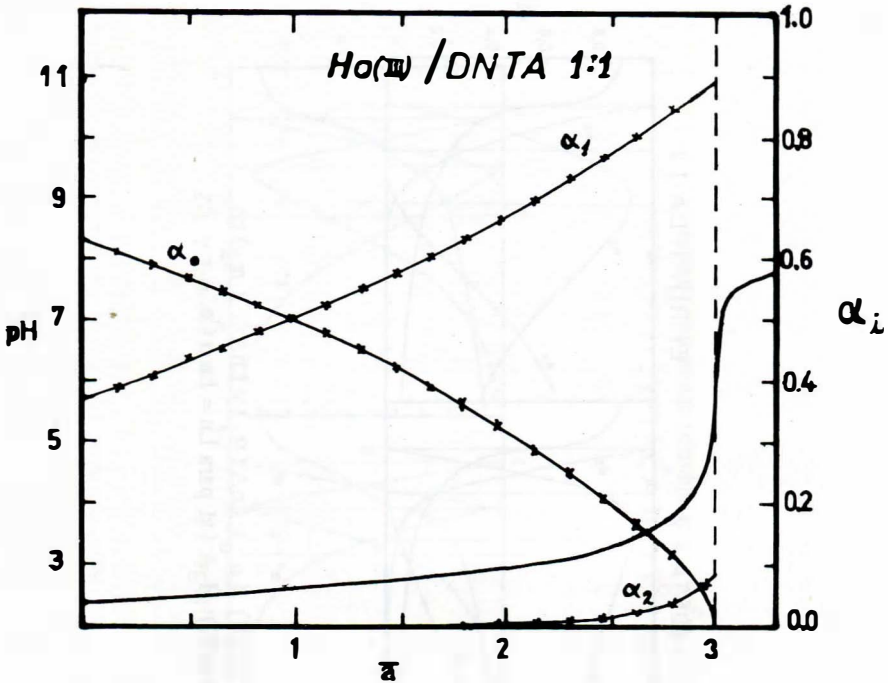


Figura 10.- Grado de formación de Ho(III) (α_0), HoA (α_1) y HoA $_2^{3-}$ (α_2) en la valoración de Ho(III): DNTA 1:1.

nica del ligando, sino también de la estabilidad del quelato resultante. Para los ácidos nitrilotriacéticos, la formación de LnA $_2^{3-}$ puede ocurrir desde el comienzo de la valoración. No obstante, en todos estos casos, la formación del quelato 1:2 ocurre esencialmente para $a > 2$, en un proceso marcadamente separado de la formación del quelato 1:1, tendiendo a ser completa ($\alpha_2 = 1$) para $a = 3$.

Puede finalmente notarse que en todos los casos, la formación de los quelatos es suficientemente resuelta para que la determinación del log K_2 por el método de Bjerrum conduzca a valores fiables.

Relaciones de estabilidad.- La tendencia a formar quelatos 1:1 ($\log K_1$) y 1:2 ($\log K_2$) crece con carácter general a lo largo de la serie lantánida, a excepción de los quelatos LnA $_2^{3-}$ de NTA y MNTA que muestran un comportamiento decreciente para los elementos centrales del segundo subgrupo (Fig. 7).

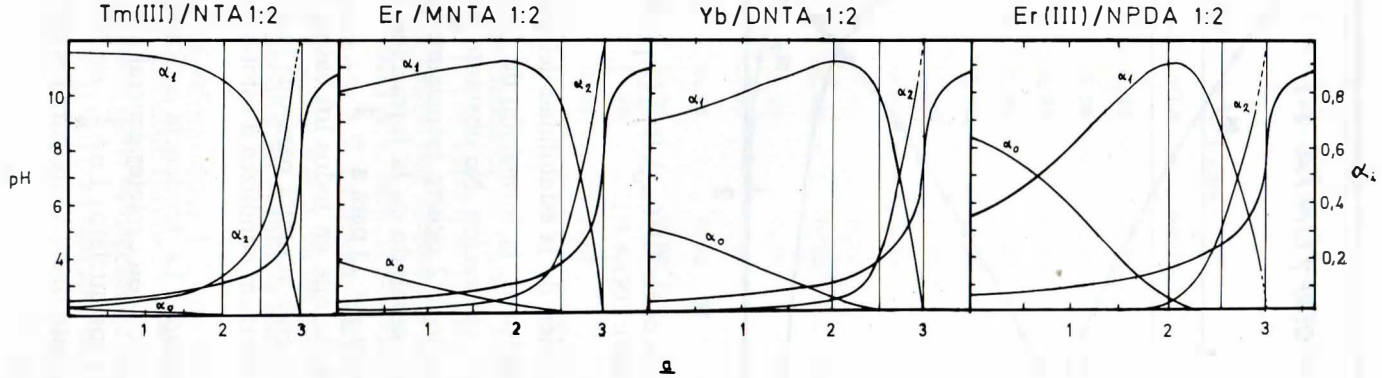


Figura 11.- Grado de formación de Ln(III) (α_0), LnA (α_1) y LnA_2^{3-} (α_2) en la valoración de mezclas Ln(III): H_3A 1:1 para Ln = La o Ce.

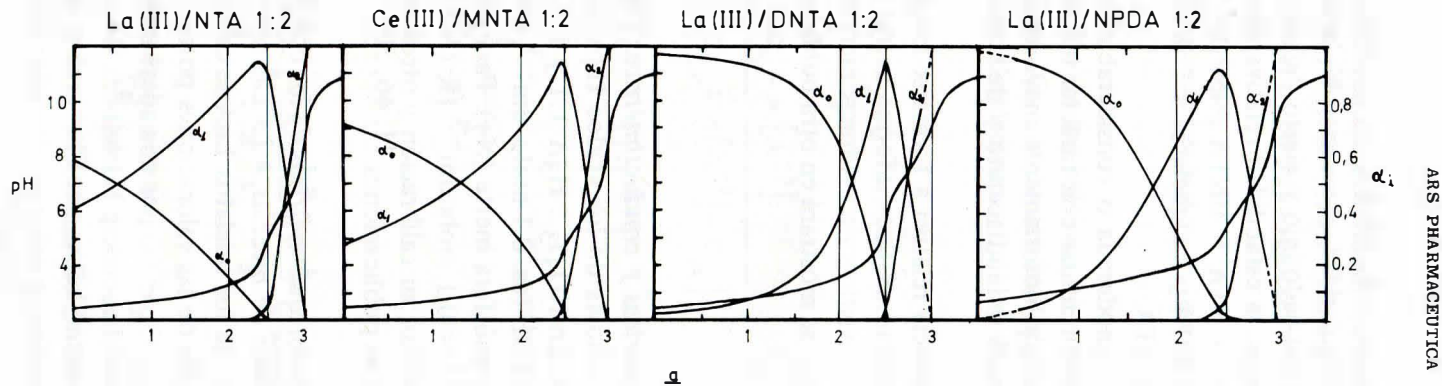


Figura 12.- Grado de formación de Ln(III) (α_0), LnA (α_1) y LnA_2^{3-} (α_2) en la valoración de mezclas Ln(III): H_3A 1:2 de algunos elementos lantánidos del segundo subgrupo.

La estabilidad de los quelatos 1:1 ($\log K_1$) y 1:2 ($\log K_1 + \log K_2$) crece, aunque con cierta irregularidad, al avanzar, en la serie lantánida, mostrando la interrupción del gadolinio y cierto "efecto tétrada" ⁴³. En ambas series de complejos, la estabilidad relativa sigue, para los ligandos, la secuencia DNTA > NTA > MNTA \gg NPDA, con la excepción de los complejos de La(III) y los quelatos 1:2 de Y(III), más estables para MNTA que para NTA.

Son todos complejos de moderada o considerable estabilidad, en donde los ligandos A^{3-} deben actuar con carácter tetradentado, siendo sus constantes de formación notoriamente mayores que para complejos del quelante tridentado iminodiacetato y de la misma estequiometría. ⁵⁴

La estabilidad y la tendencia relativa a formarse los quelatos 1:1 y 1:2 de estos ácidos aminotricarboxílicos informa acerca de la influencia de las propiedades características de los iones metálicos, los ligandos y los complejos ⁴³, según se mostrará en otra publicación.

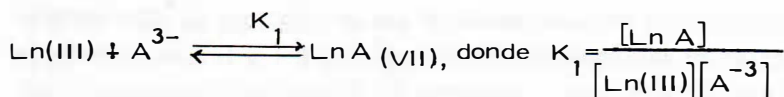
EXPERIMENTAL

Valoraciones potenciométricas y conductimétricas.- Se han valorado (25 cm^3) disoluciones acuosas de los ácidos H_3A (ca. $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$) y de mezclas $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : H_3A$ 1:1 y 1:2, $\text{Ln} = \text{Y, La, Lu}$ (excepto Pm), frente a KOH (ca. $0,1 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3}$, exenta de CO_2) a $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$ y bajo atmósfera inerte (N_2). Para las valoraciones potenciométricas se ajustó $I = 0,1 \text{ mol} \times \text{dm}^{-3} [\text{K}(\text{NO}_3)]$. El equipo de las valoraciones automáticas, su calibración y otros detalles experimentales se describen en otras publicaciones. ^{41, 46, 50}

Constantes de formación estequiométricas de los complejos.

(A) *Cálculo de K_1 con datos de mezclas 1:1.*- Las constantes K_1 de formación estequiométricas de los quelatos LnA se calcularon con datos de la zona tampón ácida de las valoraciones potenciométricas de mezclas 1:1 ($\text{pH}, C_A, a; C_{\text{Ln}}/C_A$): (a) por una adaptación del método algebraico desarrollado por Chaberek y Martell ⁴⁷; (b) por una modificación del método de Bjerrum, hecha por Chaberek y col., ⁴⁷ que da resultados coincidentes con (a); y (c) por el clásico método de Bje-

rum. 50 La diferencias de estabilidad entre los quelatos 1:1 y 1:2 del NTA² y MNTA⁴⁴ y el comportamiento análogo de los ácidos H₃A permiten considerar, en estas valoraciones, solo el equilibrio



Por combinación de los balances de masa para las concentraciones totales de ligando, C_A, y de catión, C_{Ln}, con la ecuación simplificada de la condición de electroneutralidad de la disolución,⁴⁹ se deduce⁴³ que

$$[\text{A}^{3-}] = \frac{(3 - a) C_A + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{Y} \quad (\text{VIII})$$

$$K_1 = \frac{C_A - X [\text{A}^{3-}]}{[\text{A}^{3-}] [C_{\text{Ln}} + X [\text{A}^{3-}] - C_A]} \quad (\text{IX})$$

$$\bar{n}_{\text{exp}} = \frac{1}{C_{\text{Ln}}} [C_A - X [\text{A}^{3-}]] \quad (\text{X})$$

$$K_1 = \frac{\bar{n}}{[\text{A}^{3-}] (1 - \bar{n})} \quad (\text{XI})$$

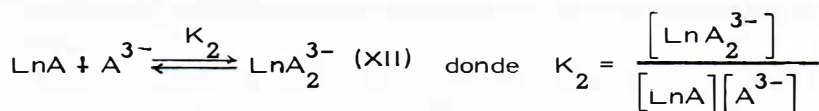
donde

$$Y = \frac{3[\text{H}^+]^3}{k_1 k_2 k_3} + \frac{2[\text{H}^+]^2}{k_2 k_3} + \frac{[\text{H}^+]}{k_3} \quad \text{y} \quad X = \frac{[\text{H}^+]^3}{k_1 k_2 k_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{k_2 k_3} + \frac{[\text{H}^+]}{k_3} + 1$$

a es el número de equivalentes de base adicionado por mol de ligando; *k*₁, *k*₂ y *k*₃, las constantes de las sucesivas disociaciones estequiométricas de H₃A; \bar{n} , el número medio de ligandos A³⁻ unidos por catión Ln(III) y [A³⁻] la concentración de ligando libre en el equilibrio.

El método (a) usa (II) y (III); (b), (II), (IV) y (V); y (c) toma $\log k_1 = pA = -\log(A^{3-})$ para $\bar{n} = 0,5$ en la representación de \bar{n}_{exp} frente a $pA(\bar{n}_{\text{exp}} = f(pA))$, función de formación del complejo.

(B) *Cálculo de K_1 y K_2 con datos de las mezclas 1:2.*- Por la apreciable separación de la formación de los quelatos 1:1 y 1:2, el método de Bjerrum permite buscar sus constantes de formación estequiométricas, K_1 y K_2 , con datos (pH, a, C_A , C_{Ln}/C_A) de las valoraciones potenciométricas de mezclas 1:2, considerando los equilibrios sucesivos (I) y (VI).



$[A^{3-}]$ y \bar{n}_{exp} vienen dados por (II) y (IV), respectivamente. Entonces, $\log K_1$ y $\log K_2$ se pueden obtener ⁴⁶ por los valores de pA para $\bar{n} = 0,5$ y $\bar{n} = 1,5$, respectivamente, en la representación de \bar{n} frente a pA .

(C) *Otros cálculos (a) Diagramas de la formación sucesiva de complejos o del grado de formación.*

Para disoluciones en las que sólo coexisten $Ln(\text{III})$, LnA y LnA_2^{3-} , sus correspondientes grados de formación, α_0 , α_1 y α_2 , se calculan ^{50, 51} por:

$$\alpha_0 = \frac{[Ln(\text{III})]}{C_{Ln}} = \frac{1}{1 + K_1[A^{3-}] + K_1K_2[A^{3-}]^2} \quad (\text{XIII})$$

$$\alpha_1 = \frac{[LnA]}{C_{Ln}} = \frac{[Ln(\text{III})]}{C_{Ln}} \cdot \frac{[LnA]}{[Ln(\text{III})]} = \alpha_0 \cdot K_1[A^{3-}] \quad (\text{XIV})$$

$$\alpha_2 = \frac{[LnA_2^{3-}]}{C_{Ln}} = \alpha_0 K_1 K_2 [A^{3-}]^2 = \alpha_1 K_2 [A^{3-}] \quad (\text{XV})$$

Estas ecuaciones indican ^{50, 51} que la fracción molar en que coexisten el catión libre y los complejos depende sólo de la concentración del ligando libre* en el equilibrio, $[A^{3-}]$, y de la estabilidad relativa de los complejos (K_1 y K_2). Con los datos de K_1 y K_2 , obtenidos según (A) y (B), se han construido los diagramas del grado de formación, $\alpha_i = f(pA)$ (con $i = 0, 1, 2$) para todos los sistemas $Ln(III) - H_3A$ investigados⁴³.

(b) *Cálculo de la concentración de los complejos.* Conociendo C_{Ln} , K_1 y K_2 y determinando $[A^{3-}]$ por la expresión (II), la concentración de las especies complejas resulta, según (XIII) a (XV):

$$[Ln(III)] = \alpha_0 C_{Ln}; [LnA] = \alpha_1 C_{Ln} \text{ y } [LnA_2^{3-}] = \alpha_2 C_{Ln}$$

(c) *Cálculo de la función de formación de los complejos.* Se tiene que:

$$\bar{n} = \frac{[LnA] + 2 [LnA_2^{3-}]}{C_{Ln}} = \alpha_1 + 2 \alpha_2 \quad (XVI)$$

Esta expresión permite calcular \bar{n}_{cal} para diferentes valores de pA cuando se conocen K_1 y K_2 , y por tanto, se calculan α_1 y α_2 . La comparación de $\bar{n}_{cal} = f(pA)$ con $\bar{n}_{exp} = f(pA)$, obtenida por (I) y (III), permite ilustrar la concordancia entre los valores de \bar{n} experimentales y calculados. Esta concordancia se puede estimar igualmente calculando \bar{n}_{cal} con los datos de K_1 , K_2 y los valores de pA obtenidos a partir de los datos de las valoraciones potenciométricas, para compararlos después con los correspondientes valores de \bar{n}_{exp} (ecuación IV). Los datos experimentales usados para calcular K_2 ($1 < 1,7$) están en buen acuerdo con los calculados ($\bar{n}_{cal} = \bar{n}_{exp} \pm 0,01$) a partir de esta constante, el valor de K_1 encontrado por el método algebraico y los valores experimentales de pA .

* Nótese que $[A^{3-}]$, según (II), depende a su vez de a , pH , K_1 , K_2 , K_3 , C_{Ln} y C_A . Sin embargo, en general, la concentración de ligando libre en equilibrio puede encontrarse para otros sistemas metal-ligando por otros caminos.

(d) *Análisis de las valoraciones potenciométricas.* Se han usado los valores de K_1 y K_2 y los datos de pA obtenidos por (II) para calcular el grado de formación α_i de las especies del ion Ln(III) en equilibrio, en distintos puntos de las curvas potenciométricas 1:1 y 1:2 con $0 \leq a \leq 3$. Este análisis suministra valiosa información para la interpretación de las curvas.

Tratamiento de los datos.- Todos los cálculos se realizaron con programas diseñados para un calculador Hewlett-Packard HP-97. El tratamiento de los datos para el cálculo de las constantes de formación estequiométricas de los complejos se ha descrito con detalle ⁴³.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. T.F. GRITMON, M.P. GROEDKEN y C.R. CHOPPIN, J.; *Inorg. Nucl. Chem.* **39**, 2021 (1977).
2. T. MOELLER y R. FERRUS; *Inorg. Chem.* **1**, 49 (1961).
3. G. ANDEREGG; *Helv. Chim. Acta*, **43**, 825 (1960).
4. G. SCHWARZENBACH y G. FREITAG, *ibid.*, **34**, 1492, (1951); G. SCHWARZENBACH y R. GUT. *Ibid.*, **39**, 1589 (1956).
5. G. SCHWARZENBACH, A. WILLI and R.O. ; *Bach, Helv. Chim. Acta*, **30** 1303 (1947).
6. G.L. VARLAMOVA, N.D. MITROFANOVA, L.I. MARTYNNENKO, N.I. PECHUROVA y V.G. VARLANOV, *Russ. J.; Inorg. Chem. (Engle. Trans)*, **15**, 636 (1970).
7. N.D. MILTROFANOVA, Ph. D. Thesis, Moscow State University, 1966.
8. N.I. SNEZHKO, L.V. ANAN'AEVA; N.I. PECHUROVA, L.I. MARTYNNENKO y V.I. SPINTSIN, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **17** 1539 (1972)
9. N.I. SNEZHKO, N.I. PECHUROVA, L.I. MARTYNNENKO y V.I. SPITSIN, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **18**, 1714 (1973).
10. F. BOULANGER, *Ann. Chim. (París)*, **7**, 732 (1952).
11. N.A. KOSTROMINA, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **19**, 360 (1974).
12. G.R. CHOPPIN, D.E. HENRIE y R.B. BUIJS, ; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 1743 (1966).
13. D.E. HENRIE, R.L. FELLOW y G.R. CHOPPIN, *Coord. Chem. Rev.*, **18**, 199 (1976); R.L. FELLOW. Ph. D. Dissert., Florida State University, Tallahassee, 1972.
14. T.V. TERNOVAYA y N.A. KOSTROMINA, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **10**, 1100 (1965).
15. N.A. KOSTROMINA, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **24**, 1676 (1979)

16. K.V. ASTAKHOV, V.B. BERINIKIN, V.I. ZIMIN y A.D. ZVERKOVA, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.) 6, 1057 (1961).
17. L.I. MARTYNENKO, N.D. MITROFANOVA y V.I. SPYTSIN, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1945 (1968).
18. S. MISUMI, S. KIDA, T. ISOBE y INAZUMI, Bull. Chem. Soc. Jpn., 41, 25 (1968).
19. S. MISUMI, S. KIDA y M. AIHARA, Coord. Chem. Rev., 3, 189 (1968).
20. T.V. TERNAVAYA, K.B. YATSIMIRSKII y N.A. KOSTROMINA, Zh. Prikl. Spektrosk. 7, 405 (1967). (Chem. Abst. 68: 109831 b).
21. N.A. KOSTROMINA y N.N. TANANAEVA, Dolk. Akad. Nauk. SSSR, 218, 137 (1974).
22. S.S.L. SURANA, R.C. MATHUR, P.C. MEHTA y S.P.TANDON Appl. Phys., 6, 363 (1975).
23. N.V. BREDENFEL'D, M.L. GAIDUK y V.F. ZOLIN, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.) 45, 372 (1971).
24. K.B. YATSIMIRSKII, N.K. DAVIDENKO. N.A. KOSTROMINA y T.V. TERNORAYA, Teor. Eksp. Khim., 1, 100 (1965) (Chem. Abst. 63: 3769 e).
25. K.V. ASTAKOV, V.B. VERENIKIN, V.B. ZIMIN y A.D. ZEREKOVA, Zh. Neorg. Khim., 6 2069 (1961). (Chem. Abst. 56: 11174 h).
26. N.A. KOSTROMINA y N.N. TANANAEVA, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 16 462 (1971).
27. A. MERBACH y F. GNAEGI, Helv. Chim. Acta, 54, 691 (1971).
28. E.K. KORCHENMAYA, Redkozem. Elementary, Akad. Nauk SSSR, Inst. Geokhim., Analit. Khim., 141 (1963) (Chem. Abst. 61: 2694 h).
29. K.F. BELYAEVA, M.A. PORAI-KOSHITS y T.I. MALONOVSKII, Porc. Semin. Crystallochem. Coord. Metallorg. Compounds II, Inst. Prikl. Fiz. Kishniev SRR, 13-14 (1973).
30. K.F. BELYAEVA, M.A. PORAI-KOSHITS, N.D. MITROFANOVA and L. I. MARTINENKO, J. Struct. Chem. (Engl. Transl.), 7, 128 (1966); 9 467 (1968).
31. N.D. MILTROFANOVA, B.M. FEDOROV y L.I. MARTYNENKO, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 19, 1124 (1974).
32. V.A. LOGVINENKO, V.M. GORVACHEV, G.F. NIJITCHENKO. L.I. MIACHINA y V.A. NIKOLAEV, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk 5, 11 (1970).
33. N.D. MITROFANOVA, L.I. MARTYNENKO y A.I. GRIGOR'EV, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 9, 174 (1964), 13, 1518 (1968).
34. N.V. BREDENFEL'D, K.V. ASTAKOV y E.V. SHMIDT, Nauch. Tr. Gos. Nanchn-Issled. Proektn. Inst. Redkometal. Prom., 20, 11 (1968) (Chem. Abst. 71:16384 e).
35. T.F. GRITMON, M.P. GROEDKEN y G.R. CHOPPIN, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 2025 (1977).

36. P.L. de la PRAUDIERE y L.A.K. STAVELEY,; J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1713 (1964).
37. P.M. MILYUKOV y N.V. POLENOVA, Izv. Vyssh. Ucheb Zaved. Khim Teckhnol., 12, 409 (1969) (Chem. Abst. 71: 33987 w); 13, 2841 (1970) (Chem. Abst. 73: 49249 j).
38. N.D. MITROFANOVA y L.I. MARTYNENKO, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.), 5, 539 (1962); Vestn. Mosk. Univ., Khim., 24, 18 (1969).
39. F. BARBARA, Ann. Univ. Marii Curie-Sklodowska, 26-27, 213, 223, 235, 241, 249, 251 (1972).
40. W. MAKOWSKA y B. BORKOWSKI, Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.) 20, 521 (1975).
41. T. MOELLER, D.F. MARTIN L.C. THOMPSON, R.FERRUSG.R. FIESTEL y J. RANDALL. Chem. Rev., 65, 1 (1965).
42. S.C. LEVY y J.E. POWELL, U.S.A. At. En. Comm. Report. IS 421 (1961); S.C. LEVY, Ph. D. Dissert. Iowa, State University, Dissert. Abst., 23, 1713 (1964).
43. J. NICLOS GUTIERREZ, J. Tesis Doctoral, Universidad de Granada, (1980).
44. E. RIECANSKA, J. MAJER y A. BUMBALOVA, Chem. Zvesti., 28, 768 (1974).
45. S. GONZALEZ GARCIA, F. J. SANCHEZ SANTOS y J. NICLOS GUTIERREZ, "Complejos de cationes trivalentes de las tierras raras con el ácido D, L-alanin-N, N-bis (carboximetil): Estudio en disolución". Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, 1975.
46. S. GONZALEZ GARCIA y J. NICLOS GUTIERREZ, XVIII Reunión Bienal Real Soc. Esp. Fis. Quím. (Simp. Quím. Coord.) Comunicación Científica, 22, 2, Burgos, 1980.
47. S. GONZALEZ GARCIA y J. NICLOS GUTIERREZ, Ars Pharmaceutica, 22, 429 (1981).
48. J. NICLOS GUTIERREZ y S. GONZALEZ GARCIA, Ars Pharmaceutica, en prensa.
49. S. CHABEREK y A.E. MARTELL, J. Am. Chem. Soc., 74, 5052 (1952); 74, 5052 (1952); 75, 2888 (1954).
50. F.R. HARTLEY, C. BURGESS y R. ALCOCK, "Solution equilibria", Ellis Horwood, Chichester, 1980. Cap. 3 y 7.
51. W.B. GUENTHER, "Chemical equilibrium", Plenum Press, New York, 1975, Cap. 8 y 9.
52. S. GONZALEZ GARCIA y J. NICLOS GUTIERREZ, Ars Pharmaceutica, 23, 463 (1982).
53. S. CHABEREK y A.E. MARTELL, "Organic Sequestering Agents", Wiley, New York, 1959.
54. L.B. THOMPSON, Inorg. Chem. 1, 490 (1962).