Table 2. X-ray powder diffraction data of $3Nd_2O_3 \cdot Sb_2O_5$. The indexing is based on the cubic cell with dimension $a = 10{\cdot}82$ Å

$3Nd_2O_3 \cdot Sb_2O_5$			
$h^2+k^2+l^2$	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	I/I_o
3	3·124	3·124	100
4	2·704	2·705	28
8	1·913	1·913	34
11	1·631	1·631	25
12	1·561	1·562	6
16	1·352	1·353	3
19	1·240	1·241	5
20	1·210	1·210	7
24	1·105	1·104	5

Table 3. X-ray diffraction data of $2Nd_2O_3 \cdot 3Sb_2O_3$. The indexing is based on the cubic cell with dimension $a = 5{\cdot}495$ Å

$h^2+k^2+l^2$	d (Å)
3	3·178 (s)
4	2·748 (m)
8	1·943 (m)
11	1·657 (m)

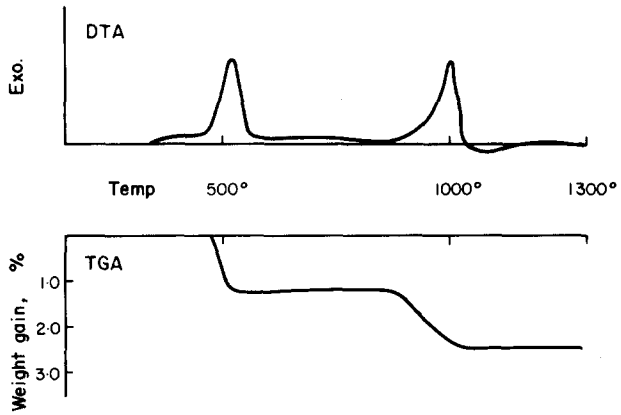

Fig. 1. DTA and TGA curves of the system $3Nd_2O_3$–Sb_2O_3.

Department of Applied Chemistry
Faculty of Engineering
Osaka University
Yamadakami, Suita-shi, Osaka-fu
Japan

GIN-YA ADACHI
TADASHI HIGUCHI
JIRO SHIOKAWA

J. inorg. nucl. Chem., 1971, Vol. 33, pp. 1523 to 1527. Pergamon Press. Printed in Great Britain

La réaction des nitrilotriacetates metalliques avec l'homoproline

(*First received* 11 *August* 1970; *in revised form* 25 *August* 1970)

ON A etudié seulement recemment les complexes simples de l'homoproline (l'acide piperidine carboxylique (2)) avec les mataux de transition[1, 2] et aucun complexe mixte contenant ce ligand n'a été etudié jusqu'à present.

1. A. Weiss, S. Fallab et H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* **38**, 265 (1955).
2. A. Arbus et C. Tissier, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris* **264C**, 1049 (1967).

Dans ce travail nous avons etudié les complexes mixtes qui resultent de la reaction des nitrilotriacetates métalliques avec l'homoproline.

L'homoproline est un amino-acide contenant un azote secondaire cyclisé et se comporte comme un ligand bicoordinant. Par consequence on a eu l'intérêt de comparer le comportement de ce ligand avec le comportement des amino-acides qui paraissent dans des processus biochimiques.

Des complexes mixtes contenant des amino-acides usuels ont été étudié auparavant dans ce laboratoire[3–6] et ailleurs[7–11].

EXPERIMENTALES

On a utilisé des solutions de nitrate metallique etalonnées prealablement par des methodes complexometriques[12, 13]. L'homoproline (*d, l*) utilisé fut un produit de la firme Nutritional Biochemicals Corporation.

Les titrages ont été effectués dans un becher a parois double relié a un thermostat circulateur de type Colora et la temperature a été maintenue constante avec une precision de 0,02°C.

Pour mesurer les pH on a utilisé un pH metre "Radiometer Modele 26". Le pH metre a été calibré à l'aide de solutions tampons dont on connait le pH a chaque temperature. On a calculé la concentration des protons par la formule $a_+ = C_+ . f$ et pour calculer f on a utilisé l'equation de Davies mentionné dans l'ouvrage de Butler[14]. Tout les experiences furent effectues à une force ionique de I = 0,1 M KNO_3.

RÉSULTATS

On a titré a l'aide de soude des melanges contenant des quantités équimoleculaires de nitrate metallique (Me^{2+}), de nitrilotriacetate disodique (XH^{2-}) et de *d, l* homoproline (*L*H). Sur la Fig. 1 on montre des titrages typiques effectuées a 25°C. Soit "*a*" le nombre de moles de soude ajouté par mole de metal. De la Fig. 1 on voit clairement qu' il y a deux points d'inflexion situées respectivement a $a = 1$ et a $a = 2$. Jusqu'a $a = 1$ on forme le complexe simple MeX^- par la reaction

$$Me^{2+} + XH^{2-} \rightarrow MeX^- + H^+ \tag{1}$$

Entre $a = 1$ et $a = 2$ il se forme le complexe mixte $MeXL^{2-}$ par la reaction

$$MeX^- + LH \rightarrow MeXL^{2-} + H^+ \tag{2}$$

La constante de formation K_f du complexe mixte a été calculé par la methode de Schwarzenbach et Martell[15, 16] utilisant les points experimentaux de la region située entre $a = 1$ et $a = 2$. Comme nous l'avons demontré auparavant[4–6], par cette methode on obtient les formules de calcul suivantes:

$$(L^-) = \frac{(2-a)C_{Me} + (OH^-) - (H^+)}{(H^+)/K_1} \tag{3}$$

3. J. Israeli, *Can. J. Chem.* **41**, 2710 (1963).
4. J. Israeli et M. Cecchetti, *Talanta* **15**, 1031 (1968).
5. J. Israeli et M. Cecchetti, *J. inorg. nucl. Chem.* **30**, 2709 (1968).
6. J. Israeli et M. Cecchetti, *Can. J. Chem.* **46**, 3821 (1968).
7. N. E. Jacobs et D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **6**, 2038 (1967).
8. D. Hopgood et R. Angelici, *J. Am. chem. Soc.* **90**, 2508 (1968).
9. D. D. Perrin, J. G. Sayce et V. S. Sharma, *J. Am. chem. Soc.* 1755 (1967).
10. R. P. Martin et R. A. Paris, *Bull. Soc. chim. Fr.* 3170 (1964).
11. G. Degischer et G. H. Nancollas, *Inorg. Chem.* **9**, 1259 (1970).
12. H. Flaschka, *EDTA Titrations*. Pergamon Press, Oxford (1959).
13. F. J. Welcher, *The Analytical Use of EDTA*. Van Nostrand, New York (1958).
14. J. N. Butler, *Ionic Equilibrium* p. 437. Addison Wesley (1964).
15. G. Schwarzenbach, A. Willi et O. R. Bach, *Helv Chim. Acta* **30**, 1303 (1947).
16. S. Chaberek et A. E. Martell, *J. Am. chem. Soc.* **74**, 5053 (1952).

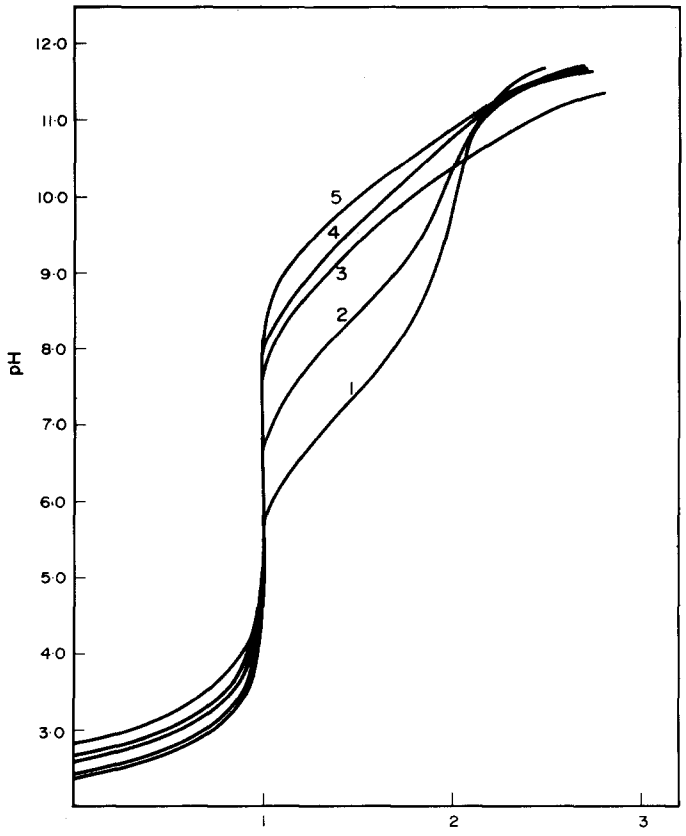

Fig. 1. Titrage à l'aide de soude d'un melange equimoleculaire de nitrate de metal 0,02 M en presence du nitrilotriacetate disodique 0,02 M et de homoproline 0,02 M à une force ionique $I = 0{,}1$ M KNO_3 et à une temperature de 25°C. Le nombre de moles de soude ajouté par mole de metal est denoté par "a". 1 – Me = Cu; → 2 – Me = Ni; → 3 – Me = Zn; → 4 – Me = Co; 5 – Me = Cd.

$$K_f(L^-) + 1 = \frac{C_{Me}}{(L^-)\{1 + (H^+)/K_1\}} = y \tag{4}$$

Dans ces formules C_{Me} est la concentration totale du metal et K_1 est la constante de dissociation de LH. Sur la Fig. 2 on montre un graphique typique pour le calcul de K_f. On a obtenu la meme valeur de K_f lorsque les concentrations initiales $C_{Me} = C_X = C_L$ varient entre 0,02M et 0,004 M.

Dans le Tableau 1 on donne les valeurs de pK_1 a differentes temperatures. Avec l'aide de ces valeurs de pK_1 on a calculé $\log K_f$ a differentes temperatures et les resultats sont donnés dans le Tableau 2.

Pour calculer l'enthalpie de la reaction de formation des complexes mixtes (ΔH^o) on a fait un graphique de $\ln K_f$ envers $1/T$ et on a multiplié par R la pente de la ligne resultante. A chaque temperature on a calculé la valeur de ΔS^o en utilisant les formules:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \tag{5}$$

et

$$\Delta G^\circ = -RT \,.\, \ln K_f \tag{6}$$

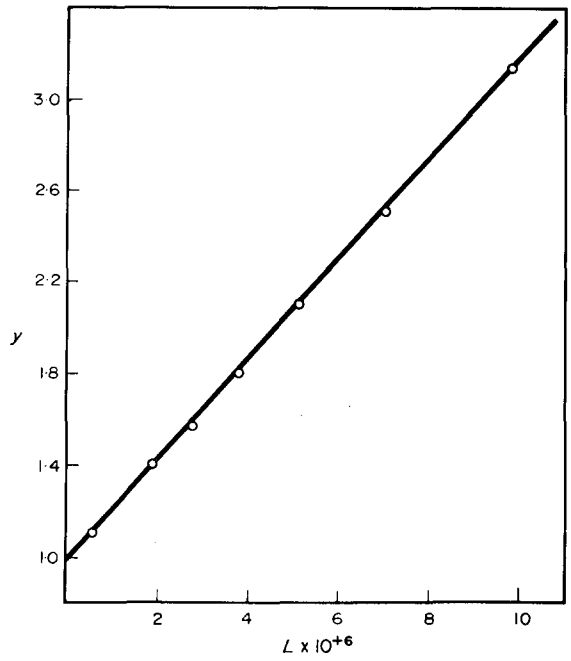

Fig. 2. Calcul de la constante de formation du complexe mixte de cuivre pour des concentrations initiales $C_{Me} = C_x = C_L = 0{,}02$ M et $t = 25°C$.

Tableau 1. Les valeurs de pK_1 a differentes temperatures a I = 0,1 M KNO_3

t	15°C	25°C	50°C	70°C
pK_1	10,74±0,01	10,52±0,01	9,89±0,01	9,47±0,01

Les valeurs moyennes de ΔS^o, comme ΔH^o sont egalement donnés dans le Tableau 2.

DISCUSSION

Les resultats du Tableau 2 nous montre clairement que les constantes de formation des complexes mixtes suivent, à chaque temperature, la serie de Irving–Williams[17] et on peut les arranger d'apres l'ordre suivant.

$$Cu > Ni > Zn > Co > Cd.$$

Il est interessant de noter que la reaction de formation des complexes mixtes est une reaction exothermique et que l'exothermicité de cette reaction suit le même ordre que les constantes de stabilité.

On remarque également qu'on a obtenu un ΔS^o negatif seulement pour cuivre (II) tandis que pour les autres métaux on obtient des petites valeurs de ΔS^o qui d'ailleurs sont positives. On explique les valeurs positives de ΔS^o obtenues dans le cas du Ni, Co, Zn, Cd, en supposant que le metal reste hexacoordonné et admettant que la formation du complexe mixte est accompagné par la liberation de deux molecules d'eau lies au metal et le remplacement de ceux ci par le ligand bicoordinant.

Pour expliquer la diminution d'entropie qui accompagne la formation du complexe mixte de

17. H. Irving et R. J. P. Williams, *J. chem. Soc.* 3192 (1953).

Tableau 2. Les constantes de formation de complexes mixtes Me XL^{2-} et les enthalpies et entropies de la reaction de formation de ces complexes *a*. I = 0,1 M KNO_3

Metal	log K_f 15°C	25°C	50°C	70°C	$-\Delta H^o$ kcal/mole	ΔS^o u.e/mole
Cu(II)	5,56 ± 0,01	5,33 ± 0,01	4,72 ± 0,01	4,38 ± 0,01	10,1 ± 0,6	−9,6 ± 0,1
Ni(II)	4,16 ± 0,02	4,12 ± 0,02	3,75 ± 0,02	3,64 ± 0,02	4,8 ± 0,4	+2,6 ± 0,2
Zn(II)	3,32 ± 0,05	3,19 ± 0,05	2,96 ± 0,05	2,82 ± 0,05	4,3 ± 0,2	+0,2 ± 0,1
Co(II)	3,09 ± 0,02	3,03 ± 0,02	2,84 ± 0,02	2,69 ± 0,02	3,5 ± 0,4	+2,3 ± 0,1
Cd(II)	2,48 ± 0,05	2,44 ± 0,05	2,31 ± 0,05	2,26 ± 0,05	2,3 ± 0,2	+3,5 ± 0,1

cuivre (II) nous supposons que dû à l'effet Jahn–Teller deux groupement carboxylés axiales provenant de nitrilotriacetate s'eloignent du metal et sont ensuite solvatés. L'effet Jahn–Teller se manifeste également par la fait que la réaction de formation du complexe mixte de cuivre est beaucoup plus exothermique que la reaction de formation du complexe mixte de nickel. D'apres Yatsimirskii [18] si une reaction pour cuivre est plus exothermique que la reaction correspondante du nickel, c'est une preuve que dans le cuivre il y a une stabilisation par l'effet Jahn–Teller.

Nancollas (II) a observé recemment que $\Delta S^o = -14$ u.e. pour la reaction de formation du complexe mixte cuivre–ethylenediaminediacetate–ethylenediamine a partir de cuivre–ethylenediaminediacetate et ethylenediamine. Il a suggeré également que la reaction de formation de ce complexe mixte est accompagné par la liberation de deux groupements carboxylés et leur solvation simultané.

Si K_f (homoproline) et K_f (glycine) sont réspectivement les constantes de formation des complexes mixtes resultant de la reaction des nitrilotriacetates metalliques avec l'homoproline ou avec la glycine, on peut ecrire pour eux la relation lineaire suivante:

$$\log K_f(\text{homoproline}) = 1{,}28 \log K_f(\text{glycine}) + 1{,}10 \qquad (7)$$

Les constants de formation des complexes mixtes contenant glycine ont été redeterminees dans ce laboratoire [19].

Remerciements—L'un de nous (J.I.) remercie le Conseil National de Recherches du Canada pour une subvention de recherches grace à laquelle il a pu octroyer une bourse de recherche a J.R.C.

Département de Chimie
Université de Moncton
Moncton, New Brunswick
Canada

J. ISRAELI
J. R. CAYOUETTE

18. K. B. Yatsimirskii, *Z. neorg. Khim.* **1**, 2451 (1956).
19. J. Israeli et J. R. Cayouette, *Can. J. Chem.* Sous presse.