

Potentiometrische Untersuchung der Komplexbildung von β -Resorcylsäure mit Be^{+2} -Ionen

Von

R. C. Sharma, S. S. Dhindsa* und D. N. Bhargava**

Department of Chemistry, Government College Kota (Rajasthan), Indien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Februar 1977)

Potentiometric Study on the Complex Formation of β -Resorcyclic Acid With Be^{+2} Ions

Stability constants of Be complexes of β -resorcyclic acid (H_3A) have been determined potentiometrically at 30°C , maintaining ionic strength at $0.1M$ with KNO_3 . The $\log K_1$ and $\log K_2$ values for 1 : 1 and 1 : 2 complexes are found to be 18.15 and 14.95 resp.

Einleitung

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit der Zusammensetzung und den Stabilitätskonstanten der Komplexe Be^{+2} mit β -Resorcylsäure (β -RSA), über die sich in der Literatur keine Angaben finden.

Experimenteller Teil

Es wurden Analar-Reagentien (BDH) von Berylliumsulfat, Kaliumnitrat und Natriumhydroxyd sowie β -RSA von Fluka in doppelt destilliertem Wasser gelöst. Für die Messung der pH-Werte wurde ein Cambridge-pH-Meter verwendet. Es wurde eine Ionenstärke von $0.1M$ (KNO_3) aufrechterhalten. Alle Titrationen wurden bei 30°C durchgeführt.

Potentiometrische Titrationen von β -RSA wurden mit gestellter NaOH in Abwesenheit und Gegenwart von $\text{Be}(\text{II})$ bei verschiedenen Verhältnissen des Liganden zum Metall, nämlich 1 : 1, 2 : 1 und 3 : 1, durchgeführt. Zur Berechnung der Stabilitätskonstanten der entstandenen Komplexe wurde die von *Calvin* und *Melchior*¹ vorgeschlagene Erweiterung des Verfahrens von *Ejerrum*² angewendet.

Ergebnisse und Diskussion

Das Auftreten einer Stufe nach Zugabe von ein oder zwei Mol NaOH je Mol Ligand (Abb. 1, Kurve 1) entspricht der vollständigen

* P.H.E.D. Laboratorium Kota.

** G.H.S.S., Lakhari (Bundi).

Neutralisierung der COOH^- sowie der p-OH -Gruppe des Liganden. Durch Zusatz einer äquimolaren Konzentration von $\text{Be}^{(II)}$ (Abb. 1, Kurve 2) wird die Form der Titrationskurve gegenüber der des freien Liganden, als Ergebnis der Komplexbildung, bedeutend geändert; infolgedessen erscheint eine bedeutende Erniedrigung in der Pufferregion und werden zwei Beugungen, bei $m = 2$ und $m = 3$, beobachtet,

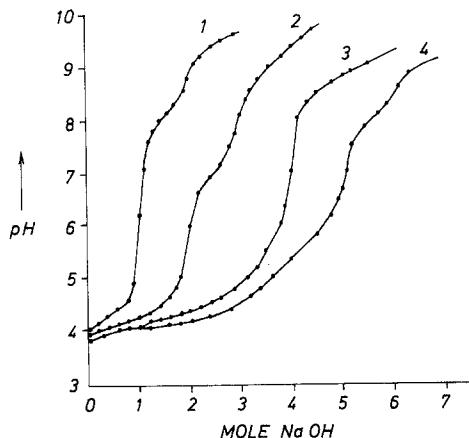


Abb. 1. Kurven der potentiometrischen Titration von H_3A mit $0,1\text{M}$ - NaOH in Abwesenheit und Gegenwart von $\text{Be}^{(II)}$. Kurve 1: $3,33 \times 10^{-3}\text{M}$ H_3A ; 2: $3,33 \times 10^{-3}\text{M}$ $\text{H}_3\text{A} + 3,33 \times 10^{-3}\text{M}$ $\text{Be}^{(II)}$; 3: $6,66 \times 10^{-3}\text{M}$ $\text{H}_3\text{A} + 3,33 \times 10^{-3}\text{M}$ $\text{Be}^{(II)}$; 4: $1 \times 10^{-2}\text{M}$ $\text{H}_3\text{A} + 3,33 \times 10^{-3}\text{M}$ $\text{Be}^{(II)}$

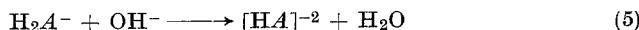
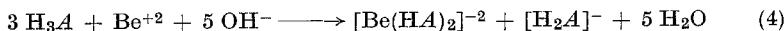
wodurch die stufenweise Bildung von 1:1- und 1:2-Komplexen, wie nachstehend gezeigt, wahrscheinlich gemacht wird:



Werden 2 Mol Ligand zu $\text{Be}^{(II)}$ hinzugefügt (Abb. 1, Kurve 3), dann zeigt die Titrationskurve eine Beugung bei $m = 4$, wodurch die Bildung eines 1:2-Komplexes angezeigt wird, nach



Bei Zugabe von 3 Mol des Liganden zu einem Mol $\text{Be}^{(II)}$ (Abb. 1, Kurve 4) werden zwei Beugungen, bei $m = 5$ und $m = 6$, beobachtet. Die erste entspricht der Bildung des 1:2-Komplexes und der Neutralisation der COOH -Gruppe des dritten Ligandmoleküls und die zweite entspricht der Neutralisation der p-OH -Gruppe.



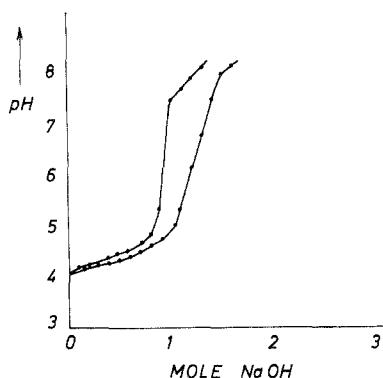


Abb. 2. Potentiometrische Titrationen von $3,33 \times 10^{-3} M$ H_3A mit $0,1 M$ - $NaOH$ in Abwesenheit und Gegenwart von $6,6 \times 10^{-4} M$ Be^{+2}

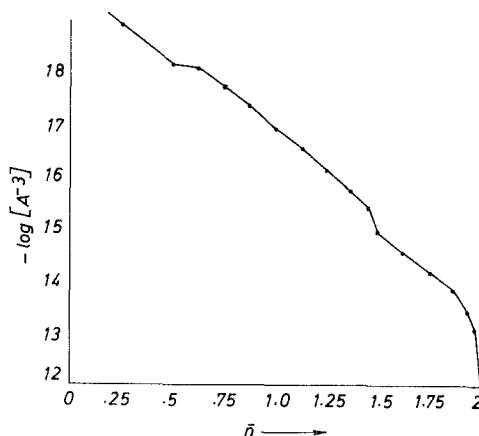
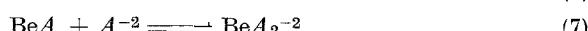
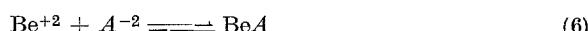


Abb. 3. Graphische Darstellung von \bar{u} gegen $\log [A^{-3}]$

Stabilitätskonstanten

Die Reaktion der Komplexbildung könnte durch die Gleichungen (6) und (7) dargestellt werden:



Die Konstante der Gesamtstabilität β ist gegeben durch

$$\beta = \frac{[BeA_2]^{-2}}{[Be^{+2}][A_2^{-2}]^2} = K_1 K_2 \quad (8)$$

worin K_1 und K_2 die Bildungskonstanten der Reaktionen (6) und (7) sind.

Die Berechnung der \bar{n} -Werte wurde aus Abb. 2 vorgenommen. Bei jedem pH-Wert sind die horizontalen Abstände zwischen den Kurven 1 und 2 ein sehr genaues Maß der zusätzlich verbrauchten Base oder der Gesamtzahl des in den Komplex übergeführten $[A^{-3}]$. Dividiert man diese Zahl durch die Gesamtmenge Be^{2+} , dann erhält man \bar{n} . Bei jedem pH-Wert wurde $[A^{-3}]$ wie folgt berechnet:

$$[A^{-3}] = \frac{(\text{H}_3\text{A})_{\text{Total}} - (\text{BeHA}) - 2[\text{Be}(\text{HA}_2)]^{-2}}{\frac{(\text{H}^+)^3}{K_{a1} K_{a2} K_{a3}} + \frac{(\text{H}^+)^2}{K_{a2} K_{a3}} + \frac{(\text{H}^+)}{K_{a3}} + 1} \quad (9)$$

Hierin sind K_{a1} ($\text{p}K_{a1} = 3,30$), K_{a2} ($\text{p}K_{a2} = 9,125$) und K_{a3} ($\text{p}K_{a3} = 15,6$) die erste, zweite und dritte Dissoziationskonstante³ von H_3A . Alle Größen in den Gl. (8) und (9) sind bekannt, so daß eine Reihe von \bar{n} - und $[A^{-3}]$ -Werten bei verschiedenen pH-Werten erhalten und eine Bildungskurve (Abb. 3) graphisch aufgetragen werden konnte. Die Werte von $\log K_1$ und $\log K_2$ wurden bei $\bar{u} = 0,5$ bzw. 1,5 direkt abgelesen.

Aus der vorliegenden Untersuchung geht deutlich hervor, daß $[\text{BeHA}]^{0-}$ und $[\text{Be}(\text{HA}_2)]^{-2}$ -Komplexe entstehen.

Die Autoren wünschen ihren aufrichtigen Dank Herrn Rektor Dr. *S. D. Gupta* für die Bereitstellung der für diese Arbeit erforderlichen Vorrichtungen und Herrn Dr. *C. S. Bhatanagar*, dem Vorstand des Chemistry Department, für wertvolle Anregungen auszusprechen.

Literatur

- ¹ *M. Calvin* und *N. C. Melchior*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3270 (1948).
- ² *J. Bjerrum*, Metal ammine formation in aqueous solution. Copenhagen: P. Haase & Co. 1941.
- ³ *B. N. Mattoo*, Z. phys. Chem. **22**, 187 (1959).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

R. C. Sharma
Department of Chemistry
Government College
Kota (Rajasthan)
Indien