

Elektrometrische Untersuchungen über die Komplexbildung von La(III) mit 3.5-Dinitrosalicylsäure

Von

S. S. Dube* und S. S. Dhindsa

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Juli 1970)

Electromeric Studies on the Complex Formation between La(III) and 3.5-Dinitrosalicylic Acid

The complex formation between La(III) and 3.5-dinitrosalicylic acid in 0.1 *m*-KNO₃ medium has been studied potentiometrically and conductometrically. The formation of 1 : 1 and 1 : 2 complexes beyond 3.5 pH was investigated. 1 : 1 complex is formed in solution while 1 : 2 complex is precipitated. The stability constant of the 1 : 1 complex was determined by applying the Calvin and Melchior's extension of Bjerrum's method. The log *K* values have been found to be 4.92, 5.00, and 5.12 at 25, 30 and 35° C, respectively. The values of ΔF , ΔH , and ΔS have also been evaluated at 30° C and found to be — 6.97 Kcal/mole, — 7.49 Kcal/mole, and — 1.70 Kcal/mole/degree, respectively.

Die Komplexbildung zwischen La(III) und 3.5-Dinitrosalicylsäure in 0.1*m*-KNO₃ wurde potentiometrisch und konduktometrisch untersucht. Wir erforschten die Bildung von 1 : 1- und 1 : 2-Komplexen oberhalb pH 3.5. Der 1 : 1-Komplex bildet sich in Lösung, während der 1 : 2-Komplex ausfällt. Die Stabilitätskonstante des 1 : 1-Komplexes wurde durch Anwendung der von Calvin und Melchior erweiterten Methode von Bjerrum bestimmt. Für log *K* fand man Werte von 4.92, 5.00 und 5.12 bei 25°, 30°, beziehungsweise 35° C. Die Werte für ΔF , ΔH und ΔS wurden für 30° C berechnet und bestimmt zu — 6.97 Kcal/Mol, — 7.49 Kcal/Mol, beziehungsweise — 1.70 cal/Mol/Grad.

3.5-Dinitrosalicylsäure (H₂A) nimmt eine wichtige Stellung bei der Diskussion der Hydroxycarbonsäuren ein. Sie bietet zwei Möglichkeiten

* Neue Adresse: Prof. S. S. Dube, Dungar College, Bikaner (Rajasthan), Indien.

zur Koordination, nämlich die OH- und die COOH-Gruppe, welche das Interesse von zahlreichen Forschern für die Untersuchung der Wechselwirkung dieser Säure mit verschiedenen zwei- und dreiwertigen Metallionen erweckten, wie zum Beispiel Ni(II)¹, Co(II)¹, Zn(II)², Mn(II)², Cd(II)², Hg(II)², Be(II)³, Mg(II)⁴, Cu(II)⁵, Pb(II)⁵, Al(III)⁶, Ga(III)⁶, In(III)⁶ und Fe(III)⁷. Eine nähere Betrachtung der Literatur zeigt, daß das La(III)—H₂A-System bis jetzt noch nicht untersucht wurde, und daher erachteten wir die Durchführung dieser Arbeit als lohnend, bei der der Schwerpunkt auf die Stöchiometrie und die Bestimmung thermodynamischer Funktionen gelegt wurde.

Experimenteller Teil

Wir verwendeten La(NO₃)₃ · 6 H₂O, KNO₃ und NaOH als AnalaR-(BDH)-Reagentien 3,5-Dinitrosalicylsäure von Riedel-de Haën (Seelze bei Hannover) und stellten die Lösungen mit bidestill. Wasser her.

Für die pH-Messungen verwendeten wir ein Cambridge (null-deflection) pH-Meter, welches mit einer Genauigkeit bis zu 0.02 pH-Einheiten anzeigt. Eine Glaselektrode mit einem pH-Bereich von 0—14, die wir wiederholt mit Pufferlösungen mit verschiedenen pH-Werten eichten, wurde in Verbindung mit einer gesätt. Kalomelektrode verwendet, die mit der Zelle über eine Salzbrücke mit kleinem elektr. Widerstand verbunden war.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einem Konduktometer (WTW Type LBR, Deutschland) mit optischer Anzeige ausgeführt.

Alle Messungen wurden in einem wäßr. Medium von 0.1*m*-KNO₃ durchgeführt. Die Temperaturregelung erfolgte mit einem elektrisch betriebenen Thermostaten.

Die potentiometrischen und konduktometrischen Titrations von H₂A mit Standardalkalilösungen wurden in An- und Abwesenheit von Lanthanionen, bei verschiedenem Verhältnis von Ligand und Metall, nämlich 1 : 1, 2 : 1 und 3 : 1 durchgeführt. Die von *Calvin* und *Melchior*⁸ erweiterte Methode von *Bjerrum*⁹ wurde zur Berechnung der Stabilitätskonstanten der gebildeten Komplexe angewendet.

Resultate und Diskussion

Stöchiometrie

Um die Stöchiometrie der Komplexspecies, die sich aus La(III) und H₂A bilden, festzustellen, wurde die Größe der Protonenverdrängung

¹ S. S. Dube und S. S. Dhindsa, Indian J. Chem. **7**, 823 (1969).

² S. S. Dube und S. S. Dhindsa, Canad. J. Chem. **48**, 1007 (1970).

³ S. S. Dube und S. S. Dhindsa, Z. Naturforsch. **24 b**, 967 (1969).

⁴ S. S. Dube und S. S. Dhindsa, Z. Naturforsch. **24 b**, 1234 (1969).

⁵ S. S. Dube und S. S. Dhindsa, J. Indian chem. Soc. **46**, 838 (1969).

⁶ V. I. Kuznetsov und N. N. Basargin, J. Neorgan. Khim. **7**, 814 (1962).

⁷ C. Vassiliades, G. Manoussalis und G. Colovas, Chim. Chronika **29**, 322 (1964).

⁸ M. Calvin und N. C. Melchior, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3270 (1948).

⁹ J. Bjerrum, Metal amine formation in aqueous solution (P. Haase & Co.), Kopenhagen, 1941.

bestimmt, indem wir Lösungen mit verschiedenem Ligand—Metall-Verhältnis gegen Standardalkali titrierten.

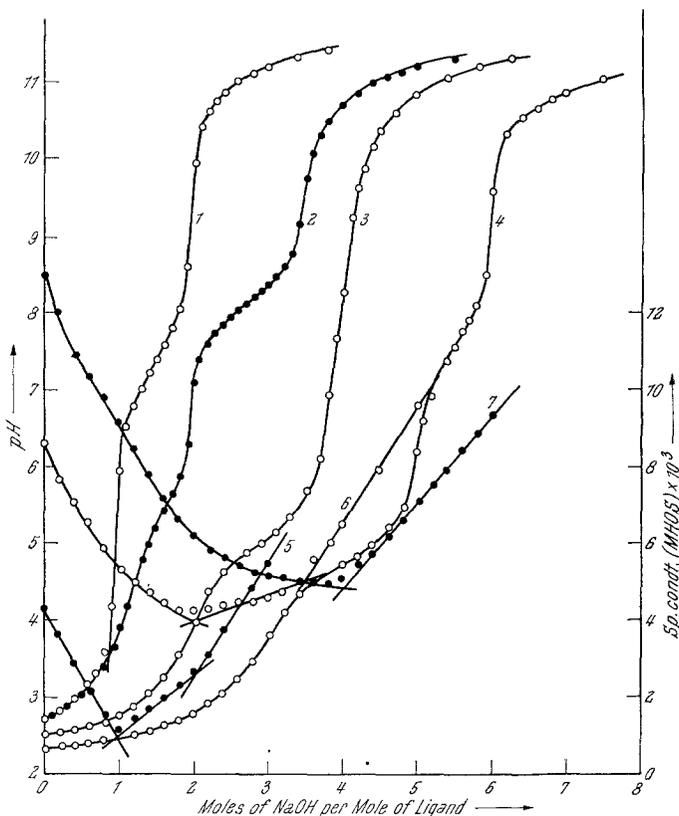
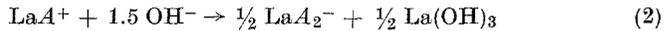
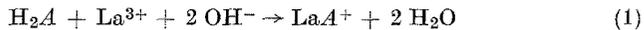


Abb. 1. Potentiometrische und konduktometrische Titrationskurven von H_2A in Ab- und Anwesenheit von $La(III)$ mit $0.1m-NaOH$. Kurven 1 und 5: $5 \cdot 10^{-3}m-H_2A$; Kurven 2 und 6: $5 \cdot 10^{-3}m-H_2A + 5 \cdot 10^{-3}m-La$; Kurven 3 und 7: $1 \cdot 10^{-2}m-H_2A + 5 \cdot 10^{-3}m-La$; Kurve 4: $1.5 \cdot 10^{-2}m-H_2A + 5 \cdot 10^{-3}m-La^{3+}$

Man erhält zwei Endpunkte (Kurven 1 und 5, Abb. 1) nach Zusatz von 1 und 2 Molen $NaOH/Mol$ Ligand (m), die der Neutralisation der Carboxyl- und der Hydroxylgruppe entsprechen. Der Zusatz einer äquimolaren Konzentration von $La(III)$ (Kurve 2, Abb. 1) verändert durch die Komplexbildung die Form der Titrationskurve der freien Liganden sehr stark; infolgedessen wird eine beträchtliche Erniedrigung im Pufferbereich angezeigt. Da der Betrag der freigesetzten Protonen von der relativen Affinität des Liganden zu Wasserstoff- und Metallionen abhängt, zeigen die Kurven 1 und 2 deutlich, daß die Affinität von

La(III) zum Liganden nicht genügend groß ist, um mit der relativ hohen Konzentration der Wasserstoffionen im pH-Bereich von 2.5 bis 3.5 zu konkurrieren, und demzufolge bildet sich in diesem pH-Bereich keine merkbare Menge an Lanthan-Komplex. Oberhalb pH 3.5 nimmt die Affinität des Liganden zum Metall zu, was sich in einer beträchtlichen Erniedrigung im Pufferbereich bemerkbar macht. Das Auftreten von Wendepunkten (Kurve 2, Abb. 1) bei $m = 2$ und 3.5 deutet auf eine stufenweise Bildung von 1 : 1- und 1 : 2-Komplexen, wie folgt, hin:



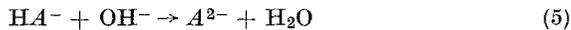
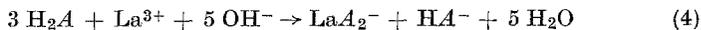
Nach Zusatz von zwei Molen NaOH/Mol Ligand beginnt ein gelblich weißer, gelatinöser Niederschlag auszufallen.

Wenn zwei Mole des Liganden zu einem Mol Lanthan zugefügt wurden, erhält man einen scharfen Wendepunkt der Kurve (Kurve 3, Abb. 1) bei $m = 4$, welcher der Bildung eines 1 : 2-Komplexes entspricht. Die Gleichung kann wie folgt angeschrieben werden:



Das Auftreten des gelblich weißen Niederschlages nach Zusatz von 2 Molen NaOH/Mol Ligand zeigt an, daß sich der 1 : 1-Komplex in Lösung bildet und der 1 : 2-Komplex ausfällt.

Fügt man drei Mole H_2A hinzu, erhält man zwei Wendepunkte in der Kurve (Kurve 4, Abb. 1) bei 5 und 6 Molen NaOH/Mol Ligand. Die Verschiebung der Neutralisationspunkte rührt von der Anwesenheit eines Überschusses des Liganden (ein Mol) her. Die Reaktion kann folgendermaßen dargestellt werden:



Die Zusammensetzung der Komplexe wurde weiters durch potentiometrische Titrations von Lösungen, die das Mononatriumsalz von H_2A und La(III) in verschiedenem Verhältnis, nämlich 1 : 1, 2 : 1 und 3 : 1, enthielten, mit Standardalkali bestätigt.

Leitfähigkeitstitrationen

Die Bildung von 1 : 1- und 1 : 2-Komplexen wurde durch Leitfähigkeitstitrationen weiter gesichert. Die Knickpunkte, die man in den Titrationskurven (gegen Standardalkali) bei einem Ligand—Metall-Verhältnis von 1 : 1 und 2 : 1 erhält (Kurven 6 und 7, Abb. 1), entsprechen den Wendepunkten im Falle der potentiometrischen Titrationskurven (Kurven 2 und 3, Abb. 1) und bestätigen somit die Bildung von 1 : 1- und 1 : 2-Komplexen. In beiden Fällen beginnt der gelblich weiße,

gelatinöse Niederschlag erst nach Zusatz von zwei Molen NaOH/Mol Ligand auszufallen, was beweist, daß sich der 1 : 1-Komplex in Lösung bildet. Der 1 : 2-Komplex hingegen fällt aus.

Stabilitätskonstanten

Wir wendeten die von *Calvin* und *Melchior* erweiterte Methode von *Bjerrum* zur Berechnung der Stabilitätskonstante des 1 : 1-Komplexes,

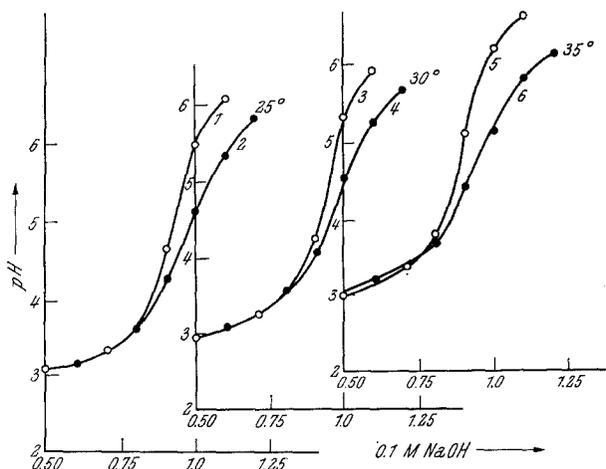


Abb. 2. Potentiometrische Titrationskurven von H_2A in Abwesenheit und Anwesenheit von $La(III)$ mit $0.1m$ - $NaOH$ bei verschiedenen Temperaturen. Kurven 1, 3 und 5: $5 \cdot 10^{-3}m$ - H_2A bei 25° , 30° bzw. $35^\circ C$; Kurven 2, 4 und 6: $5 \cdot 10^{-3}m$ - $H_2A + 6.25 \cdot 10^{-4}m$ - La bei 25° , 30° bzw. $35^\circ C$

der sich in einem pH-Bereich von 3.5—5.5 bildet, aus potentiometrischen Daten an. Die Reaktion der Komplexbildung kann auf folgende Weise dargestellt werden:



Die Stabilitätskonstante ist gegeben durch:

$$[LaA^+] / [La^{3+}] [A^{2-}] = K \quad (7)$$

Die Berechnung von \bar{n} -Werten (welche als die mittlere Zahl der pro Metallatom gebundenen Ligandenmoleküle definiert sind) erfolgte aus Abb. 2, welche die potentiometrischen Titrations von H_2A in An- und Abwesenheit von La^{3+} bei 25° , 30° und $35^\circ C$ darstellt. Die horizontalen Abstände zwischen den Kurven 1 und 2, 3 und 4, und 5 und 6 im pH-Bereich 3.5—5.5 sind ein ziemlich genaues Maß für die zusätzlich verbrauchte Base oder die Gesamtmenge an komplexierten A^{2-} . Dieser Wert,

dividiert durch die Gesamtmenge La^{3+} , liefert \bar{n} . Bei jedem pH wurde A^{2-} -folgendermaßen berechnet:

$$[A^{2-}] = \frac{[\text{H}_2A]_{\text{total}} - [\text{La}A^+]}{[\text{H}^+]^2/K_1K_2 + [\text{H}^+]/K_2 + 1}, \quad (8)$$

wobei K_1 und K_2 die erste und die zweite Dissoziationskonstante des Liganden sind. Die bei 25°, 30° und 35° C bestimmten $\text{p}K_1$ - und $\text{p}K_2$ -Werte sind¹⁰ 2.58 und 7.47, 2.81 und 6.54, bzw. 2.96 und 7.61. Alle Größen in Gl. (8) sind bekannt, und so erhält man eine Reihe von \bar{n} - und $[A^{2-}]$ -Werten für verschiedene pH-Werte, mit deren Hilfe man $\log K$ -Werte, entsprechend einem $\bar{n} = 0.5$, bestimmen kann. Diese Werte für $\log K$ wurden zur Berechnung von \bar{n} für bekannte Werte von $[A^{2-}]$ verwendet. Diese berechneten \bar{n} -Werte wurden gegen $-\log [A^{2-}]$ aufgetragen (Abb. 3). Für die endgültigen Werte von $\log K$ erhält man aus diesen Kurven 4.92, 5.00 und 5.12 bei 25°, 30° bzw. 35° C.

Zur Kontrolle der $\log K$ -Werte wurde die graphische Methode, wie sie von *Rossotti* und *Rossotti*¹¹ für ein System mit nur einem Komplex vorgeschlagen wurde, angewendet, und wir fanden

lineare Abhängigkeiten von $\log \frac{\bar{n}}{\bar{n}-1}$ gegen $\log [A^{2-}]$ mit der Steigung 1 und dem Achsenabschnitt $\log K$.

Thermodynamische Funktionen

Die Werte für die Gesamtänderung der freien Energie (ΔF), der Enthalpie (ΔH) und der Entropie (ΔS) wurden bei 30° C bestimmt. Der Wert für ΔF wurde aus dem Ausdruck $\Delta F = -RT \ln K$ berechnet; ΔF ergab sich zu -6.97 Kcal/Mol.

Der Wert für ΔH wurde mittels Gl. (9) bestimmt:

$$d \log K/d(1/T) = \Delta H/4.57 \quad (9)$$

¹⁰ S. S. Dube und S. S. Dhindsa, *Curr. Sci.* **37**, 642 (1968).

¹¹ J. C. Rossotti und H. Rossotti, *Determination of stability constants* (McGraw-Hill, New York 1961).

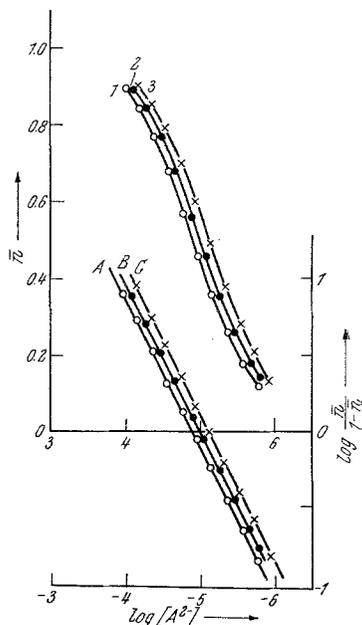


Abb. 3. Bildungskurven (Kurven 1—3: Darstellung von \bar{n} als Funktion von $-\log [A^{2-}]$ bei 25°, 30° bzw. 35° C und Kurven A—C: Darstellung von $\log \frac{\bar{n}}{\bar{n}-1}$ als Funktion von $\log [A^{2-}]$ bei 25°, 30° bzw. 35° C)

Die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen $\log K$ -Werte wurden als Funktion von $1/T$ aufgetragen. Der Gradient der Tangente, die im Punkte $T = 30^\circ \text{C}$ gelegt wurde, wurde ermittelt und $-\Delta H/4.57$ gleichgesetzt. So erhielt man $\Delta H = -7.49 \text{ Kcal/Mol}$.

Die Gesamtänderung der Entropie (ΔS) der Reaktion wurde aus der Gleichung $\Delta S = (\Delta H - \Delta F)/T$ berechnet zu $-1.70 \text{ Kcal/Mol/Grad}$.

Unsere Untersuchungen zeigten deutlich die Bildung von LaA^+ - und LaA_2^- -Komplexen. Die $\log K$ -Werte von LaA^+ bei 25° , 30° und 35°C wurden bestimmt zu 4.92, 5.00 bzw. 5.12. Die ΔF -, ΔH - und ΔS -Werte der Reaktion wurden zu -6.97 Kcal/Mol , -7.49 Kcal/Mol bzw. $-1.70 \text{ Kcal/Mol/Grad}$ bestimmt.

Die Autoren möchten Dr. *C. S. Bhatnagar* und Dr. *M. L. Mittal* für ihre wertvollen Anregungen danken, und ebenso der University Grants Commission, New Delhi, für das Forschungsstipendium, das einem von uns (*S. S. Dhindsa*) zur Verfügung gestellt wurde.