

Konduktometrische und potentiometrische Untersuchungen der Reaktion von γ -Resorecylsäure (2,6-Dihydroxybenzoesäure) mit Lanthan und Cer

Von

P. C. Vyas und P. K. Vaidya

Aus dem Department of Chemistry, University of Rajasthan, Jaipur,
Indien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Juli 1973)

*Conductometric and Potentiometric Studies of the Reaction of
 γ -Resorcylic Acid (2,6-Dihydroxy Benzoic Acid) with Lan-
thanum and Cerium*

Conductometric and potentiometric titrations of metal and γ -resorcylic acid in the mole ratios of 1:1, 1:2 and 1:3 show the formation of 1:3 and a 1:2 hydroxide complex with lanthanum and cerium in the alkaline pH range. A 1:1 complex is also formed which disproportionates into 1:2 complex and metal hydroxide. The formation of 1:2 hydroxide complex has been confirmed by synthesis and analysis.

Das Verhalten von Lanthanid- und Übergangsmetallionen gegenüber monophenolischen, Liganden wie Salicylsäure, Sulfosalicylsäure sowie vielen anderen Verbindungen, ist schon von vielen Seiten ausführlich untersucht worden¹.

Mit polyphenolischen Liganden, wie Brenzcatechin und Pyrogallol, ist die Darstellung der entsprechenden Brenzcatechin-Chelate (*Fernandes*²) bzw. Pyrogallol-Chelate (*Tserkasevich*³) von Lanthaniden gelungen. Kürzlich haben *Bear* und *Clark*⁴ zwei Komplexverbindungen von Lanthaniden mit 4-Methylbrenzcatechin in einem Lösungsmittelgemisch untersucht. Lanthanidenkomplexe mit Brenzcatechin und Tiron wurden von *Pakhomova et al.*⁵ sowie *Toriumi* und *Taketatsu*⁶ in Lösung untersucht, die Bildung von 1:1- und 1:2-Chelaten von Lanthaniden mit β -Resorecylsäure von *Jahagirdar* und *Khonalkar*⁷ beschrieben.

Die verschiedenen Dihydroxybenzoesäuren weisen stark voneinander abweichende Säurestärken auf: γ -Resorecylsäure ist eine ziemlich starke Säure; ihre Dissoziationskonstante ($5 \cdot 10^{-2}$) übertrifft diejenige anderer

Hydroxybenzoesäuren bei weitem. Die hohe Dissoziationskonstante dieser Säure ist durch die Ausbildung einer Chelatstruktur zwischen dem Carbonylsauerstoff der Carboxylgruppe und den phenolischen Protonen in der 2- und 6-Stellung bedingt⁸. Kürzlich wurde von *Park*⁹ über die Bildung von Metallchelaten mit γ -Resorcyssäure berichtet.

Aus diesem Grunde erschien es uns angebracht, die Reaktion von γ -Resorcyssäure mit Lanthan- und Cer(III)-Ionen mit Hilfe konduktometrischer und potentiometrischer Methoden zu untersuchen. Unsere Untersuchungen ließen auf das Auftreten eines 1 : 2-Komplexes zwischen γ -Resorcyssäure und den Lanthan- oder Cer(III)-Ionen im alkalischen pH-Bereich schließen. Der 1 : 2-Komplex konnte aus der Lösung isoliert, seine Zusammensetzung durch Analyse bewiesen werden.

Experimenteller Teil

Die Vorratslösungen von Lanthan- und Cernitrat (aus Produkten der Fa. Albright and Wilson, Co., England) wurden komplexometrisch nach *Lyle* und *Rehman*¹⁰ gestellt. Die bei den Untersuchungen eingesetzten 0,005*m*-Lösungen der Nitratre wurden durch Verdünnung dieser Standardlösungen hergestellt. 2,6-Dihydroxybenzoesäure (Fluka) schmolz nach Umkristallisieren und Trocknen im Vakuumexsiccator in Übereinstimmung mit Literaturangaben¹¹ scharf bei 167 °C. Die Vorratslösung der Säure wurde potentiometrisch durch alkalimetrische Titration standardisiert und durch Verdünnung eine 0,005*m*-Lösung hergestellt; auch diese Lösung wurde laufend durch potentiometrische Titration kontrolliert.

Die konduktometrischen und potentiometrischen Titrations der in verschiedenen molaren Verhältnissen hergestellten Mischungen von Metallionen und Liganden erfolgten mit 0,05*m*-KOH unter Verwendung einer Tesla RLC-Brücke und einer Leitfähigkeitszelle mit der Zellkonstanten 1,48 bzw. mittels eines mit Netzspannung betriebenen MV 11-pH-Meßgerätes der Fa. Clamann und Grahnert, Dresden. Für die pH-Messung wurde eine Glas- und eine Kalomelelektrode verwendet, das pH-Meter mit Hilfe verschiedener Pufferlösungen geeicht. Die potentiometrischen Titrations wurden an Lösungen konstanter Ionenstärke ($J \underline{\underline{=}} 0,1m\text{-KNO}_3$) in N₂-Atmosphäre vorgenommen; Probenvolumen 50 cm³. Folgende Systeme wurden titriert:

- a) 10 cm³ 0,005*m*- γ -Resorcyssäure + 10 cm³ 1*m*-KNO₃, verdünnt auf 50 cm³;
- b) 5 cm³ 0,005*m*-Metallnitrat + 10 cm³ 1*m*-KNO₃, verdünnt auf 50 cm³;
- c) 5 cm³ 0,005*m*-Metallnitrat + 5 cm³ 0,005*m*- γ -Resorcyssäure + 10 cm³ KNO₃, verdünnt auf 50 cm³ (Metall/Ligandenverhältnis 1 : 1);
- d) 5 cm³ 0,005*m*-Metallnitrat + 10 cm³ 0,005*m*- γ -Resorcyssäure + 10 cm³ KNO₃, verdünnt auf 50 cm³ (Metall/Ligandenverhältnis 1 : 2);
- e) 5 cm³ 0,005*m*-Metallnitrat + 15 cm³ 0,005*m*- γ -Resorcyssäure + 10 cm³ KNO₃, verdünnt auf 50 cm³ (Metall/Ligandenverhältnis 1 : 3).

Die der konduktometrischen Titration unterzogenen Systeme wiesen denselben Gehalt bezüglich Metallnitrat und γ -Resorcyssäure auf wie die Lösungen a), b), c), d) und e), waren jedoch frei von Kaliumnitrat.

Isolierung des 1 : 2-Komplexes.

0,001 Mol des Metallnitrats und 0,002 Mol γ -Resorcylsäure wurden in 10 cm³ dest. Wasser gelöst. Hierauf wurden 5 cm³ einer 1*n*-KOH zugesetzt und das Reaktionssystem durch 20 Min. mit N₂ gespült. Dabei trat im Fall des Lanthans ein weißer, im Fall des Cers ein cremefarbener

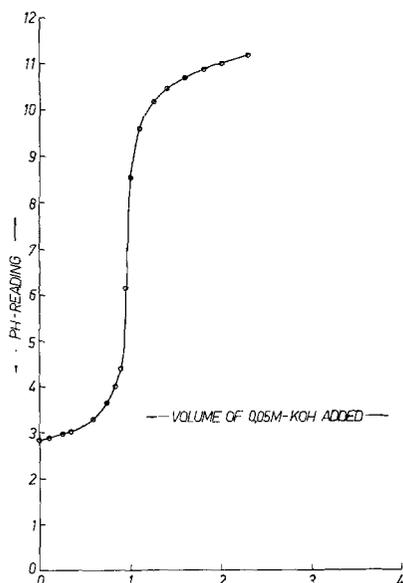


Abb. 1. Potentiometrische (pH-metrische) Titrationskurve für die Titration von 10 cm³ 0,005*m*- γ -Resorcylsäure + 10 cm³ 1*m*-KNO₃ + 30 cm³ H₂O mit 0,05*m*-KOH

Tabelle 1. *Analyse der Verbindung* H₂L₂Ln₂(OH) · 4 H₂O
[L = (C₇H₄O₄), Ln = La oder Ce]

| Formel der Verbindung | Kaliumgehalt der Verbindung (%) | | Lanthanidgehalt der Verbindung (%) | |
|---|---------------------------------|-------|------------------------------------|-------|
| | ber. | gef. | ber. | gef. |
| K ₂ [(C ₇ H ₄ O ₄) ₂ La(OH)] · 4 H ₂ O | 12,77 | 12,68 | 22,88 | 22,62 |
| K ₂ [(C ₇ H ₄ O ₄) ₂ Ce(OH)] · 4 H ₂ O | 12,79 | 12,62 | 22,91 | 22,82 |

Niederschlag auf. Die ausgefallenen Verbindungen wurden in N₂-Atmosphäre abfiltriert und zunächst mit absol. Alkohol, dann mit Äther gewaschen, hierauf zwei Tage lang im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute an Komplex in beiden Fällen 70%. Beide Komplexe sind löslich in heißem Alkohol oder Aceton. In den beiden Verbindungen wurden Lanthan bzw. Cer komplexometrisch bestimmt, der Kaliumgehalt mit Hilfe eines Langehans-Flammenphotometers ermittelt (Tab. 1).

Diskussion und Ergebnisse

Die potentiometrisch ermittelten Titrationskurven der Metallnitrats (Abb. 2 und 3, Kurve 1) sind von ähnlicher Gestalt wie die von Britton¹². Der Wendepunkt liegt bei einem Verbrauch von 2,9 Molen Alkali. Bei der pH-metrischen Titration der γ -Resorcyssäure mit Alkali tritt nur eine einzige Stufe auf; dies weist darauf hin, daß die Dissoziations-

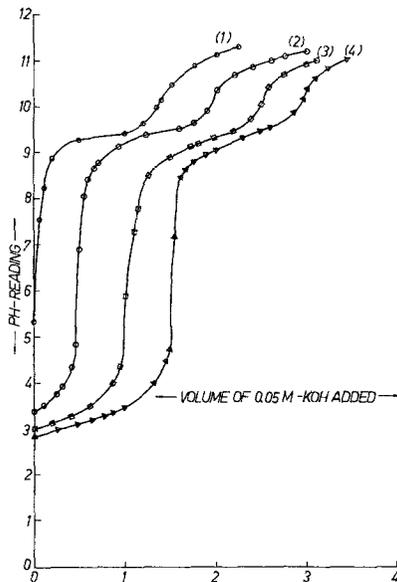
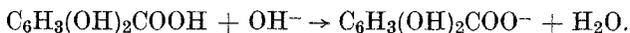


Abb. 2. Potentiometrische (pH-metrische) Titrationskurven der Systeme. (1) 5 cm³ 0,005*m*-La(NO₃)₃ + 10 cm³ 1*m*-KNO₃ + 35 cm³ H₂O; (2) 5 cm³ 0,005*m*-La(NO₃)₃ + 5 cm³ 0,005*m*- γ -Resorcyssäure + 10 cm³ 1*m*-KNO₃ + 30 cm³ H₂O; (3) 5 cm³ 0,005*m*-La(NO₃)₃ + 10 cm³ 0,005*m*- γ -Resorcyssäure + 10 cm³ 1*m*-KNO₃ + 25 cm³ H₂O; (4) 5 cm³ 0,005*m*-La(NO₃)₃ + 15 cm³ 0,005*m*- γ -Resorcyssäure + 10 cm³ 1*m*-KNO₃ + 20 cm³ H₂O

konstanten der verschiedenen Protonen sich nur geringfügig voneinander unterscheiden (Abb. 1).

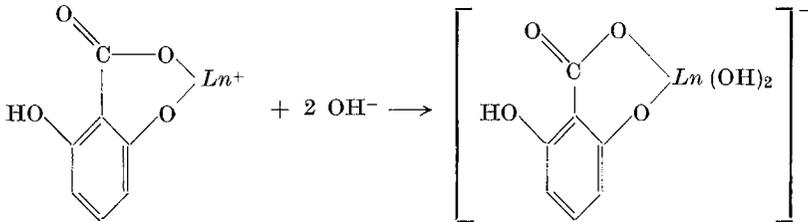
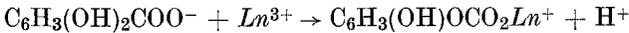
Zwei Wendepunkte treten auf, wenn Mischungen von Metall- und Ligandenlösungen im Molverhältnis 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 mit Alkali titriert werden (Abb. 2 und 3, Kurven 2, 3 und 4). Der erste Wendepunkt liegt bei 1, 2 bzw. 3 Molen Base pro Mol des Metallions; dies spricht dafür, daß zunächst die γ -Resorcyssäure in ihr Kaliumsalz verwandelt wird gemäß der Gleichung



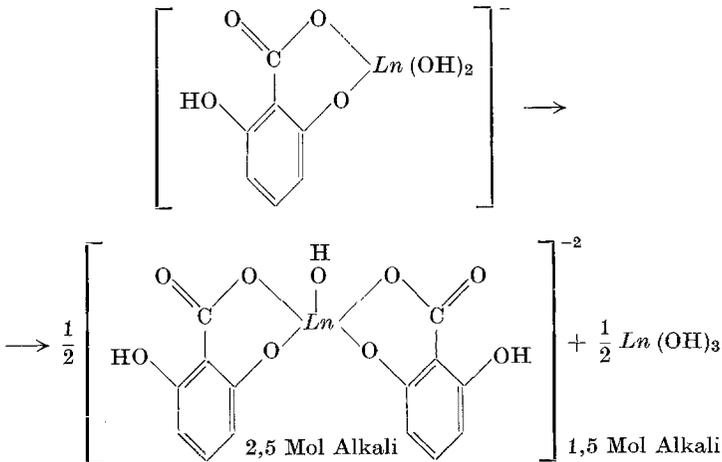
Der zweite Wendepunkt tritt bei allen drei Kurven (Abb. 2 und 3) bei einem pH-Wert von 10 auf und entspricht bei der Titration der Metallion—Liganden-Mischungen im Molverhältnis 1 : 1, 1 : 2 bzw. 1 : 3 einem Alkaligesamtverbrauch von 4, 5 bzw. 6 Molen pro Mol Metallion. Die bei den einzelnen Titrationsen benötigten Alkalimengen lassen auf die folgende Sequenz der Reaktionsschritte schließen:

1. Titration der Metall—Liganden-Lösung 1 : 1

Hier werden vier Mole Alkali verbraucht (Abb. 2 und 3, Kurve 2); davon wird ein Mol zunächst zur Bildung des Kaliumsalzes benötigt. Die restlichen 3 Mole Base zeigen die Bildung eines 1 : 1-Hydroxidkomplexes entsprechend den Reaktionsgleichungen



Der Verbrauch von 4 Molen Alkali wäre dadurch erklärt. Für die Entstehung des Hydroxid-Komplexes spricht das Auftreten eines Niederschlages im alkalischen pH-Bereich sowie die Tatsache, daß der Wendepunkt bei demselben pH-Wert liegt, bei dem Lanthan- und Cerhydroxid ausfallen. Dieser 1 : 1-Komplex scheint gemäß der folgenden Gleichung einer Disproportionierung zu unterliegen:



Die Farbe des Niederschlages (weiß im Fall von Lanthan bzw. creme-farben im Fall von Cer) weist auf eine Disproportionierung des Komplexes in einen 1 : 2-Komplex und Metallhydroxid hin. Die konduktometrischen Titrationskurven der Metall—Liganden-Mischungen im Molverhältnis 1 : 1 besitzen ebenfalls zwei Knicke (Abb. 4 und 5, Kurve 2),

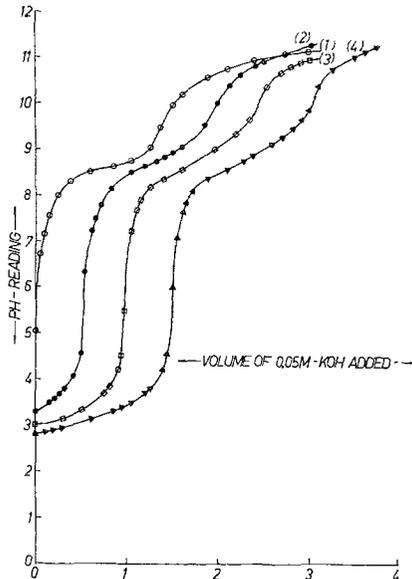


Abb. 3. Potentiometrische (pH-metrische) Titrationskurve der Systeme. (1) 5 cm³ 0,005*m*-Ce(NO₃)₃ + 10 cm³ KNO₃ + 35 cm³ H₂O; (2) 5 cm³ 0,005*m*-Ce(NO₃)₃ + 5 cm³ 0,005*m*- γ -Resorcylsäure + 10 cm³ 1*m*-KNO₃ + 30 cm³ H₂O; (3) 5 cm³ 0,005*m*-Ce(NO₃)₃ + 10 cm³ 0,005*m*- γ -Resorcylsäure + 10 cm³ 1*m*-KNO₃ + 25 cm³ H₂O; (4) 5 cm³ 0,005*m*-Ce(NO₃)₃ + 15 cm³ 0,005*m*- γ -Resorcylsäure + 10 cm³ 1*m*-KNO₃ + 20 cm³ H₂O

die bei 1 Mol Alkali bzw. 3,65 Mol Alkali pro Mol Metallion liegen und daher ebenfalls anzeigen, daß zunächst das Kaliumsalz der Säure gebildet wird (1. Knick) und dieses mit dem Lanthanidion zu einem 1 : 1-Komplex zusammentritt. Dieser Komplex reagiert dann — wie bereits vorgeschlagen — mit Hydroxylionen unter Bildung eines Hydroxid-Komplexes.

2. Bei Verbrauch von 5 Molen Alkali pro Mol Metallion

Der Verbrauch von 5 Molen Alkali bei der Titration von Metallion—Liganden-Mischungen im Molverhältnis 1 : 2 läßt darauf schließen, daß bei der Bildung des Kaliumsalzes der γ -Resorcylsäure 2 Mole Alkali

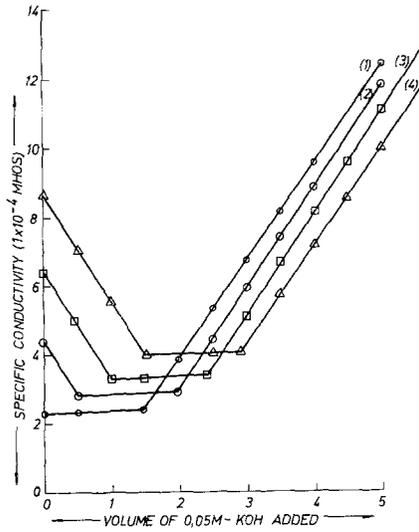


Abb. 4. Konduktometrische Titrationskurven der Systeme. (1) 5 cm^3 $0,005m\text{-La}(\text{NO}_3)_3 + 45\text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$; (2) 5 cm^3 $0,005m\text{-La}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{ cm}^3$ $0,005m\text{-}\gamma\text{-Resorecylsäure} + 40\text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$; (3) 5 cm^3 $0,005m\text{-La}(\text{NO}_3)_3 + 10\text{ cm}^3$ $0,005m\text{-}\gamma\text{-Resorecylsäure} + 35\text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$; (4) 5 cm^3 $0,005m\text{-La}(\text{NO}_3)_3 + 15\text{ cm}^3$ $0,005m\text{-}\gamma\text{-Resorecylsäure} + 30\text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$. Titrationsmittel: $0,05m\text{-KOH}$

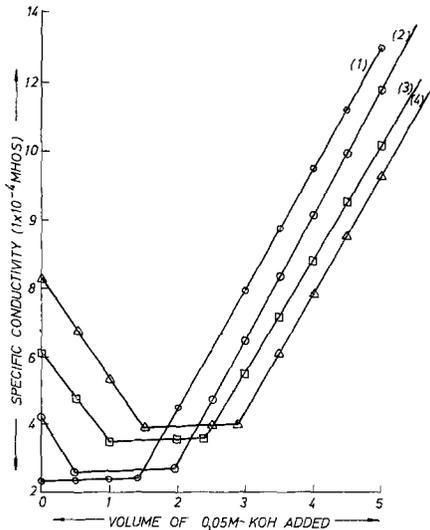
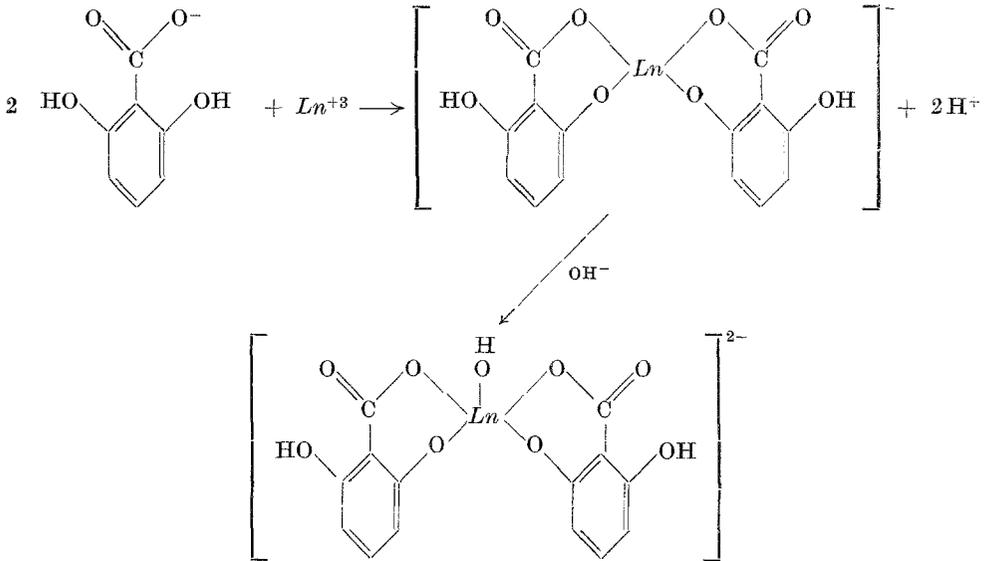
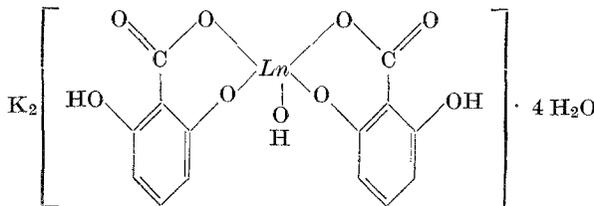


Abb. 5. Konduktometrische Titration der Systeme. (1) 5 cm^3 $0,005m\text{-Ce}(\text{NO}_3)_3 + 45\text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$; (2) 5 cm^3 $0,005m\text{-Ce}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{ cm}^3$ $0,005m\text{-}\gamma\text{-Resorecylsäure} + 40\text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$; (3) 5 cm^3 $0,005m\text{-Ce}(\text{NO}_3)_3 + 10\text{ cm}^3$ $0,005m\text{-}\gamma\text{-Resorecylsäure} + 35\text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$; (4) 5 cm^3 $0,005m\text{-Ce}(\text{NO}_3)_3 + 15\text{ cm}^3$ $0,005m\text{-}\gamma\text{-Resorecylsäure} + 30\text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$. Titrationsmittel: $0,05m\text{-KOH}$

verbraucht werden und dieses dann mit dem Metallion einen 1 : 2-Komplex gemäß der Gleichung

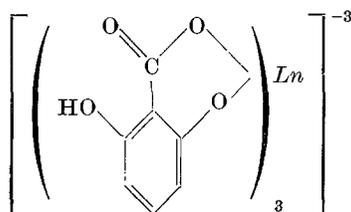


bildet. Das fünfte Mol Alkali addiert sich dann an den 1 : 2-Komplex. Die Entstehung dieses Komplexes geht auch aus der konduktometrischen Titration hervor. Die konduktometrische Titrationskurve (Abb. 4 und 5, Kurve 3) zeigt sowohl bei Lanthan als auch bei Cer zwei Knickpunkte, den ersten nach einem Zusatz von zwei Molen Alkali, den zweiten nach 4,8 Molen Alkalizugabe. Der Verbrauch von 4,8 Molen Alkali weist — wie schon zuvor erwähnt — auf das Vorliegen eines 1 : 2-Komplexes hin. Daraus läßt sich auch schließen, daß der Komplex im alkalischen pH-Bereich beständig ist. Der 1 : 1-Komplex, der bei Reaktion von einem Mol Metallion und einem Mol γ -Resorcyssäure entsteht, disproportioniert sich — wie bereits erwähnt — im alkalischen pH-Bereich; die 1 : 2-Komplexe sind hingegen aus der Lösung isolierbar. Berechneter und gefundener Metallgehalt der Komplexe stimmen innerhalb der experimentellen Fehler miteinander überein. Dem 1 : 2-Komplex kommt höchstwahrscheinlich die Struktur



zu.

Bei der Titration von Metallion—Liganden-Mischungen im Molverhältnis 1 : 3 mit Alkali lassen sich zwei Wendepunkte in der potentiometrischen Titrationskurve erkennen (Abb. 2 und 3, Kurve 4). Der erste Wendepunkt liegt bei einem Alkalizusatz von 3 Molen, der zweite scheint nach einer Alkalizugabe von 6 Molen auf. Dies weist auf die Bildung eines 1 : 3-Komplexes der Struktur



hin. Die konduktometrische Titrationskurve (Abb. 4 und 5, Kurve 4) besitzt in Übereinstimmung damit Knicke bei Alkalizusätzen von 3 und 5,8 Molen; dies spricht ebenfalls für die Bildung eines 1 : 3-Komplexes.

Es fällt auf, daß der Alkaliverbrauch bei der konduktometrischen Titration stets um 0,2 Mole niedriger liegt als der stöchiometrischen Menge entspricht. Dieses Phänomen wurde auch von Britton¹² bei der Titration von Lanthan- und Cerionen beobachtet und ist möglicherweise durch Adsorptions- und Hydrolyseerscheinungen bedingt.

Die Verfasser sind Herrn Prof. R. C. Mehrotra, Head des Departments of Chemistry der University of Rajasthan, für die Ermöglichung der Durchführung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ Y. Murakami, Katsuyuki, Nakamura und M. Tokunaga, Bull. Chem. Soc. Japan **36**, 669 (1963); Kazuo Hiro, Nippon Kagaku Zasshi **83**, 715 (1962); L. Sommer, Collect. Czech. Chem. Commun. **28**, 2102 (1963); R. M. Sathe und Ch. Venkateshwarlu, Collect. Czech. Chem. Commun. **27**, 701 (1962); Michael, R. Valinoti und B. Sanford, J. Pharm. Sci. **51**, 201 (1962); R. M. Sathe, N. Mahadevan und S. Y. Shetty, J. Indian Chem. Soc. **6**, 755 (1968); Matsumoto, Tomotsu, Saiake, Masatada, Yonekubo, Tatsuo, Nippon Kagaku Zasshi **89**, 944 (1968); V. T. Athavle, C. V. Krishnan und P. S. Ramanathan, Indian J. Chem. **6**, 330 (1968); P. J. Antikainen und Viro Maija, Suomen Kemistilehti B. **41**, 206 (1968); Tsin-Jao Jin., L. Sommer und A. Okac, Collect. Czech. Chem. Commun. **27**, 1171 (1962); M. L. N. Reddi und U. V. Seshaiyah, Indian J. Chem. **2** (1), 34 (1964); L. Oniciu und E. Schmidt, Acad. Rep. Populare, Romine studii Cercetari Chim. **11**, 363 (1963); I. A. Tserkovnitskaya und A. K. Charykov, Izv. Vysshikh

Uchebn, Zavedenii, Khim. i. Khim. Tekhnol **7**, 544 (1964); *J. M. Roo* und *U. V. Seshaiiah*, Bull. Chem. Soc. Japan **39**, 2668 (1966); *S. Crisp*, *S. R. C. Hughes* und *D. H. Price*, J. Chem. Soc. A **1968**, 603; *G. Ostacoli*, *E. Campi*, und *Maria Carla Gennaro*, Gazz. Chim. Ital. **98**, 301 (1968); *L. Sommer*, *T. Sepel* und *L. Kurilova*, Collect. Czech. Chem. Commun. **30**, 3426 (1965); *M. Bartusek* und *L. Sommer*, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 2397 (1965); *M. Bartusek*, Coll. Czech. Chem. Commun. **32**, 116, 757 (1967); *M. Gefola*, *A. S. Tompa*, *A. V. Celiano* und *P. S. Gentile*, Inorg. Chem. **1**, 290 (1962); *C. R. Kanekar*, *N. V. Thakur* und *S. M. Jogdeo*, Bull. Chem. Soc. Japan **41**, 759 (1968); *S. B. Pirkes* und *M. T. Shestakova*, J. Neorg. Khim. **14**, 895 (1969).

² *L. Fernandes*, Gazz. Chim. ital. **56**, 416 (1926).

³ *K. V. Tsevkasevich* und *N. S. Poluktov*, Ukr. Khim. J. **30**, 146 (1964).

⁴ *J. L. Bear* und *M. E. Clark*, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 2811 (1969).

⁵ *D. V. Pakhomova*, *V. N. Kumok* und *V. V. Serebrennikov*, J. Neorg. Khim. **14**, 1434 (1969).

⁶ *T. Taketatsu* und *T. Toriumi*, Talanta **17**, 465 (1970).

⁷ *D. V. Jahagirdar* und *D. D. Khanolkar*, Proc. Chem. Symp. Ist (1969) (Pub. 1970), 2 (303—307), Chy. and Metallurgy Commun. of the Deptt. of Atomic Energy, Bombay.

⁸ *W. Baker*, Nature **137**, 236 (1936).

⁹ *M. V. Park*, J. Chem. Soc. A **1966**, 816; Nature **197**, 287 (1963).

¹⁰ *S. J. Lyle* und *Md. M. Rahman*, Talanta **10**, 1177 (1963).

¹¹ Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Comp. 1959.

¹² *T. S. Hubert*, Hydrogen Ions, Vol. II, S. 85—86. London: Chapman and Hall. 1956.

Dr. P. C. Vyas
Department of Chemistry
University of Rajasthan
IND-302004 Jaipur-4
India