

Potentiometrische Untersuchung der Komplexbildung von β -Resorcyssäure 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 -Resorcylic
Acid With Be^{+2} Ions*

Stability constants of Be complexes of β -resorcylic 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 - mit β -Resorcyssäure (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 Titrationsen wurden bei 30 °C durchgeführt.

Potentiometrische Titrationsen von β -*RSA* wurden mit gestellter NaOH in Abwesenheit und Gegenwart von Be(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 *Bjerrum*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., Lakheri (Bundi).

Neutralisierung der COOH- sowie der p-OH-Gruppe des Liganden. Durch Zusatz einer äquimolaren Konzentration von 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,

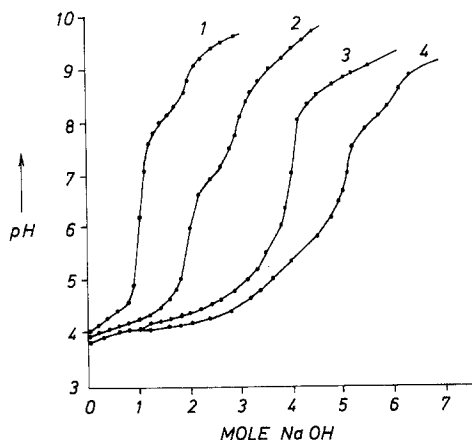
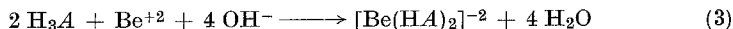


Abb. 1. Kurven der potentiometrischen Titration von H_3A mit $0,1M-NaOH$ in Abwesenheit und Gegenwart von Be^{+2} . Kurve 1: $3,33 \times 10^{-3}M H_3A$; 2: $3,33 \times 10^{-3}M H_3A + 3,33 \times 10^{-3}M Be^{+2}$; 3: $6,66 \times 10^{-3}M H_3A + 3,33 \times 10^{-3}M Be^{+2}$; 4: $1 \times 10^{-2}M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

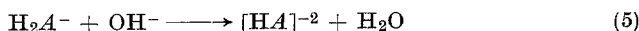
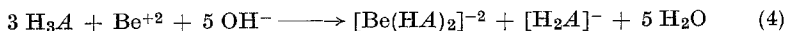
wodurch die stufenweise Bildung von 1 : 1- und 1 : 2-Komplexen, wie nachstehend gezeigt, wahrscheinlich gemacht wird:



Werden 2 Mol Ligand zu 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 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.



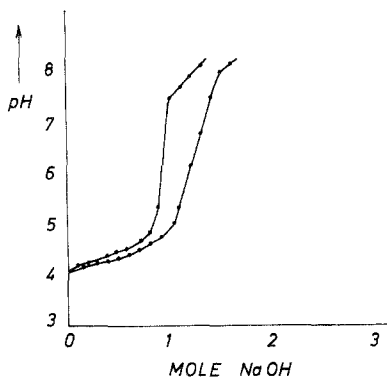


Abb. 2. Potentiometrische Titrations von $3,33 \times 10^{-3} M$ H_3A mit $0,1 M$ - $NaOH$ in Abwesenheit und Gegenwart von $6,6 \times 10^{-4} M$ Be^{+2}

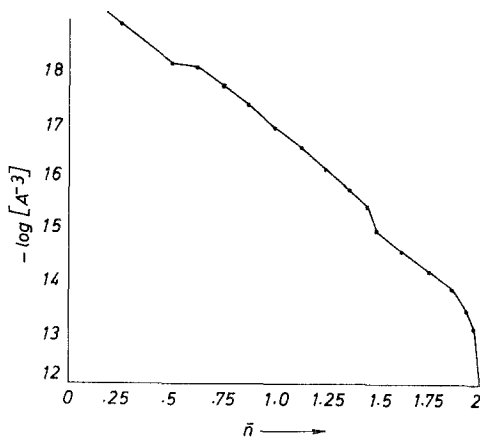
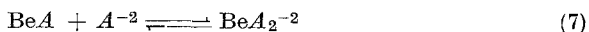


Abb. 3. Graphische Darstellung von \bar{u} gegen $\log [A^{-3}]$

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:

$$[A^{-3}] = \frac{(\text{H}_3A)_{\text{Total}} - (\text{BeHA}) - 2[\text{Be}(\text{HA}_2)]^{-2}}{\frac{(\text{H}^+)^3}{K_{a1} K_{a2} K_{a3}} + \frac{(\text{H}^+)^2}{K_{a2} K_{a3}} + \frac{(\text{H}^+)}{K_{a3}} + 1} \quad (9)$$

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. Bhatnagar, 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