

Komplexbildung zwischen Borsäure und Salizylsäure

J. HAVEL, L. HAVELKOVÁ und M. BARTUŠEK

*Institut für analytische Chemie der J. E. Purkyně-Universität,
Brno*

Eingegangen am 16. September 1968

In revidierter Form am 13. März 1969

Die Bildung von Komplexen der Borsäure mit Salizylsäure im Verhältnis der Komponenten 1 : 1 und 1 : 2 wurde durch potentiometrische Titration mit einer Maßlösung von Natriumhydroxid in verdünnten wäßrigen Lösungen des $\text{pH} \leq 4$ bestimmt.

The complex formation between boric- and salicylic acid in proportion 1 : 1 and 1 : 2 of both compounds was investigated by potentiometric titration with sodium hydroxide in diluted aqueous solutions of the $\text{pH} \leq 4$.

Die Reaktion der Salizylsäure (H_2R) mit Borsäure ist mit Wasserkondensation verbunden [1]. Ein ähnlicher Reaktionsmechanismus wurde bei Reaktionen der Borsäure [2] mit Polyalkoholen und Polyphenolen nachgewiesen und wird auch bei Reaktionen einiger sauerstoffhaltiger Anionen [1, 3] mit Chelat bildenden Polyolen vorausgesetzt. Aus konzentrierten wäßrigen Lösungen der Salizylsäure wurden Verbindungen $\text{Me}^{\text{I}}\text{BR}_2$ isoliert [4], diese hydrolysieren im Wasser. Das Chelat der Salizylsäure wurde bei der extraktiven photometrischen Bestimmung des Bors [5, 6] analytisch ausgewertet. Leitfähigkeitsmessungen der Löslichkeit von Salizylsäure in wäßrigen Lösungen von Borsäure [7] wiesen die Bildung nur eines einzelnen Komplexes $\text{BR}(\text{OH})_2^-$ nach. Das Komplex BR_2^- wurde erst in Lösungen von Salizylsalzen [1] mit $c_{\text{R}} > 0,01 \text{ M}$ bestimmt.

Phenolliganden mit Bildung eines fünfgliedrigen Chelatzyklus [8, 9] geben mit Borsäure in verdünnten wäßrigen Lösungen nur Komplexe 1 : 1 [8, 9]. Eine sehr leichte Bildung von Chelaten mit zwei Liganden wurde nur bei der Chromotropsäure [10] beobachtet und auch bei ihren Bromderivaten [11]. Diese Liganden bilden einen sechsgliedrigen Chelatzyklus. Der Komplex von Borsäure mit Chromotropsäure im Verhältnis der Komponenten 1 : 2 wurde schon bei $c_{\text{R}} > 10^{-4} \text{ M}$ in Lösungen mit einem großen Überschuß an Borsäure [10] nachgewiesen. In verdünnten wäßrigen Lösungen von Polyphenolen, ähnlich wie bei Polyalkoholen, wurden nur Anionchelate von Bor des Types $\text{BR}(\text{OH})_2$ und BR_2 nachgewiesen (die Ladung der Ionen ist zur Vereinfachung ausgelassen), aber nicht Komplexsäuren des Types $\text{HBR}(\text{OH})_2$ und HBR_2 [9]. Die Komplexbildung des Bors verläuft in Lösungen von Polyolen in etwas saurerem Milieu, als die Dissoziation des komplex nicht gebundenen Reagens.

In Voraussetzung einer Analogie der Bildung von Chelaten der Salizylsäure und der Chromotropsäure wollten wir in dieser Arbeit Verbindungen der Borsäure beobachten, die in verdünnten ($c_{\text{R}} < 0,01 \text{ M}$) wäßrigen Lösungen von Salizylsäure entstehen.

Experimenteller Teil

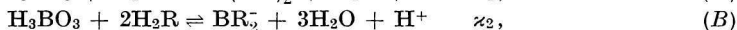
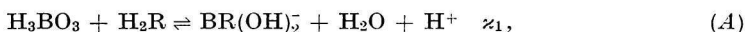
Die Lösungen von Bor- und Salizylsäure wurden aus Einwaagen von Präparaten des Reinheitsgrades p. a. (Lachema, Brno) hergestellt und ihre Konzentrationen durch Neutralisationstitrations bestimmt. Die Titration mit einer Maßlösung von 0,1 N-NAOH, frei von Carbonaten verlief in Stickstoffatmosphäre bei 25,0°C. Die Ionenstärke der mit Salpetersäure angesäuerten Lösungen wurde durch Zugabe von Kaliumnitrat auf Ionenstärke $\mu = 0,1$ eingestellt. Zu den Messungen wurde das Gerät PHM 22 SE (Radiometer Copenhagen) mit Glas- und gesättigter Kalomelektrode angewandt. Das Potential stellte sich in weniger als einer Minute ein. Bei wiederholten Titrations waren die Abweichungen der gemessenen pH-Werte maximal $\pm 0,01$.

Es wurden Lösungen von $c_R = 0,005$ M bei $c_B = 0,26, 0,10$ und $0,04$ M und von $c_R = 0,00714$ M bei $c_B = 0,0952$ M titriert.

Da in Lösungen, wo $c_B \neq 0$ ist $c_B \gg c_R$, kann die in dieser Studie benützte Approximation $c_B \approx [\text{H}_3\text{BO}_3]$ zu keinen wesentlichen Abweichungen führen. Die Titrationskurven wurden im Bereich von pH 2,2 bis 4,4 registriert, die Funktion ${}_{\text{R}}\bar{z}$ erreicht in diesem Gebiet Werte 0,2–0,95 für $c_B = 0$ und 0,6–0,95 für $c_B = 0,26$ M.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Bewertung der Titrationskurven (Abb. 1) verfolgen wir in den Lösungen die Gleichgewichte (A–C)



Die Funktion ${}_{\text{R}}\bar{z}$ gibt die durchschnittliche Zahl von Protonen an, die durch ein Molekül des Reagens H_2R abgezweigt wurde und ist durch die Beziehung (1) gegeben, aus welcher wir durch Einsetzen der Gleichgewichtskonstanten aus den Gleichungen (A–C) die Beziehung (2) erhalten

$${}_{\text{R}}\bar{z} = \frac{[\text{HR}] + [\text{BR}(\text{OH})_2] + [\text{BR}_2]}{[\text{H}_2\text{R}] + [\text{HR}] + [\text{BR}(\text{OH})_2] + 2[\text{BR}_2]}, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\bar{z}[\text{H}]}{1 - {}_{\text{R}}\bar{z}} &= K_{a_1} + \kappa_1[\text{H}_3\text{BO}_3] - \frac{2{}_{\text{R}}\bar{z} - 1}{1 - {}_{\text{R}}\bar{z}} \kappa_2[\text{H}_3\text{BO}_3][\text{H}_2\text{R}] = \\ &= \frac{K_{a_1} + \kappa_1[\text{H}_3\text{BO}_3] + \kappa_2[\text{H}_3\text{BO}_3][\text{H}_2\text{R}]}{1 + \kappa_2[\text{H}_3\text{BO}_3][\text{H}_2\text{R}]} \end{aligned} \quad (2)$$

Falls wir $[\text{H}]$ für ${}_{\text{R}}\bar{z} = 0,5$ als $[\text{H}_A]$ bezeichnen, erhalten wir die Gleichung (3)

$$[\text{H}_A] = K_{a_1} + \kappa_1[\text{H}_3\text{BO}_3]. \quad (3)$$

Ihre lineare Transformation $[\text{H}_A] = f([\text{H}_3\text{BO}_3])$ ermöglicht den graphischen Wert κ_1 aus der Richtlinie zu bestimmen.

Durch Vergleich der Werte K_{a_1} , graphisch nach (3) bestimmt, mit demselben Wert, welcher bei Abwesenheit von Borsäure bestimmt wurde, ist es möglich die Richtigkeit der verwendeten Methode zu bewerten.

Der Ausdruck (2) ist der Beziehung (4) äquivalent

$$\log \frac{r\bar{z}}{1 - r\bar{z}} = \text{pH} + \log \frac{K_{a_1} + \kappa_1[\text{H}_3\text{BO}_3] + \kappa_2[\text{H}_3\text{BO}_3][\text{H}_2\text{R}]}{1 + \kappa_2[\text{H}_3\text{BO}_3][\text{H}_2\text{R}]} \cdot \quad (4)$$

$$\frac{1}{[\text{H}]}$$

Ihre graphische Transformation

$$\log r\bar{z}(1 - r\bar{z}) = f(\text{pH})_{\text{H}_3\text{BO}_3} = \text{const}$$

ist linear und hat den Wert der Richtlinie gleich eins nur, falls $\kappa_2 = 0$, oder $[\text{H}_3\text{BO}_3] = 0$. Durch Modifikation der Gleichung (4) erhalten wir den Ausdruck (5)

$$\frac{1 - r\bar{z}}{r\bar{z} \cdot [\text{H}]} = \frac{1 + \kappa_2[\text{H}_3\text{BO}_3][\text{H}_2\text{R}]/[\text{H}]}{K_{a_1} + \kappa_1[\text{H}_3\text{BO}_3] + \kappa_2[\text{H}_3\text{BO}_3][\text{H}_2\text{R}]} \quad (5)$$

Die graphische Transformation nach

$$\frac{1 - r\bar{z}}{r\bar{z} \cdot [\text{H}]} = f\left(\frac{[\text{H}_2\text{R}]}{[\text{H}]}\right)_{\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{const}}$$

ist linear, falls die Ungleichheit (6) gilt

$$\kappa_2[\text{H}_3\text{BO}_3][\text{H}_2\text{R}] \ll K_{a_1} + \kappa_1[\text{H}_3\text{BO}_3]. \quad (6)$$

Falls nur eine geringe Menge des Komplexes mit zwei Reagenzien entsteht, d. h. es überwiegen bedeutend die Gleichgewichte (A) und (C), ist es möglich in den Ausdruck (5) aus der Beziehung (7) zu substituieren

$$[\text{H}_2\text{R}] = (1 - r\bar{z}) c_R. \quad (7)$$

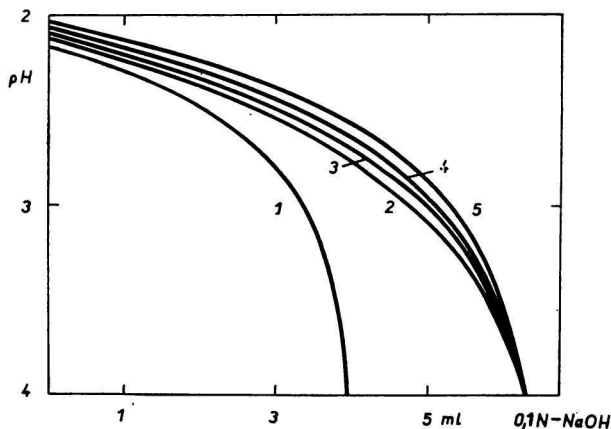


Abb. 1. Titrationskurven der Lösungen der Salizyl- und Borsäure bei Titration durch die Maßlösung von 0,1 N-NaOH.

Ausgangsvolumen $V_0 = 40$ ml, $c_{\text{HNO}_3} = 0,01$.

c_R : 1. 0; 2-5. $5 \cdot 10^{-3}$ M.

c_B : 1., 2. 0; 3. $4 \cdot 10^{-2}$ M; 4. $1 \cdot 10^{-1}$ M; 5. $2,6 \cdot 10^{-1}$ M.

Die Richtlinie der Geraden nach (5) erlaubt den Wert κ_2 zu bestimmen; falls wir aber die Approximation (7) benutzen, erhalten wir nur den angenäherten Wert κ_2 . Die Verlässlichkeit dieser Schätzung können wir durch Extrapolation der Beziehung (5) für $[\text{H}_2\text{R}]/[\text{H}] \rightarrow 0$ überprüfen und durch Vergleich mit dem bekannten Grenzwert des Ausdruckes (8)

$$\lim_{r\bar{z} \cdot [\text{H}]_{[\text{H}_2\text{R}] \rightarrow 0}} \frac{1 - r\bar{z}}{r\bar{z} \cdot [\text{H}]_{[\text{H}_2\text{R}] \rightarrow 0}} = \frac{1}{K_{a_1} + \kappa_1[\text{H}_3\text{BO}_3]} = \frac{1}{[\text{H}_A]} \quad (8)$$

Die Titrationskurven der Lösungen, welche farblos bleiben, verschieben sich in saueren Bereich um das gleiche c_R mit Ansteigen von c_B ; es verläuft daher die Reaktion zwischen beiden Komponenten, aber die Form der Kurve (Abb. 1) verändert sich dabei nicht bedeutend. Bei Erhöhung von c_R wurden keine Abweichungen des Verlaufes der Bildungskurven $r\bar{z} = f(\text{pH})_{c_B = \text{const}}$ beobachtet, aber das Ansteigen des c_R von 0,005 auf 0,00714 M ist nicht so groß, daß die Bildung des Komplexes mit zwei Reagenzien sich genügend deutlich in Abweichungen des Verlaufes der Bildungsfunktion bemerkbar machen könnte. Auch bei Anwesenheit eines Überschusses an Borsäure bleibt in schwachsaurem Milieu die Salizylsäure eine einwertige Säure, der Wert der Funktion $r\bar{z}$ nähert sich zu 1,0, es bleibt aber $r\bar{z} < 1$.

Die logarithmische Analyse nach (4) ergibt Geraden (Abb. 2); nur für $c_B = 0$ ist $\text{tg } \alpha = 1$. Für Lösungen mit Borsäure wurden kleinere Werte gefunden: die Tangente $\text{tg } \alpha = 0,90$ für $c_B = 0,04$ M, $\text{tg } \alpha = 0,75$ für $c_B = 0,1$ M und $\text{tg } \alpha = 0,65$ für $c_B = 0,26$ M. Der lineare Verlauf der Funktion in Abb. 2 gestattet optimales Ablesen der Werte pH_A ; diese wurden bei der Konstruktion des Diagramms nach Beziehung (3) verwendet. Die Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit des $[\text{H}_A]$ von c_B ; aus diesem Diagramm wurde der Wert der Konstante der Reaktion (4) $\text{p}\kappa_1 = 1,62^*$ und $\text{p}K_{a_1} = 3,00$ bestimmt.

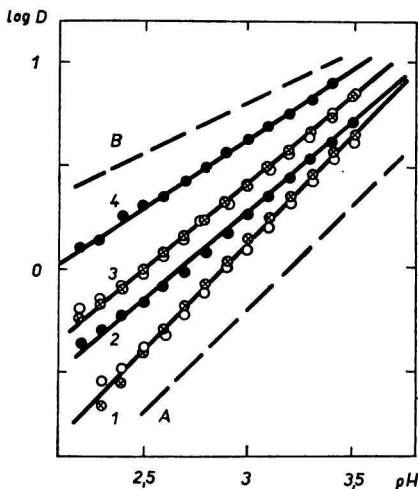


Abb. 2. Logarithmische Analyse nach (4).

$$D = r\bar{z}/(1 - r\bar{z}).$$

c_B : 1. 0; 2. $4 \cdot 10^{-2}$ M; 3. $1 \cdot 10^{-1}$ M; 4. 2,6 $\cdot 10^{-1}$ M.

c_R : \circ $5 \cdot 10^{-3}$ M; \bullet $5 \cdot 10^{-3}$ M; \oplus $7,14 \cdot 10^{-3}$ M. Die gestrichelt gezeichneten Geraden haben den Wert des Richtungskoeffizienten $\text{tg } \alpha = 1$ A; $\text{tg } \alpha = 0,5$ B.

* Bei den Berechnungen der Werte der Konstante wurde die Aktivität der Wasserstoffionen eingesetzt; die Konzentration der weiteren Komponenten und die Aktivität des Wassers wurde in den Ausdruck der Konstante einbezogen.

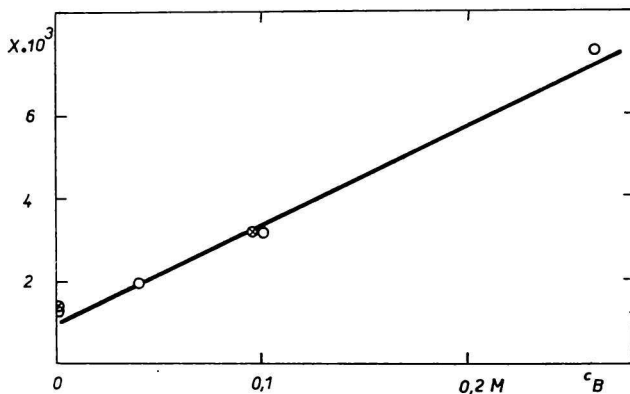


Abb. 3. Graphische Transformation nach (3).

$x = [\text{H}_A]$; c_R : ○ $5 \cdot 10^{-3}$ M; ⊕ $7,14 \cdot 10^{-3}$ M.

Mit Erhöhen von c_B dissoziieren Wasserstoffionen in saurerem Milieu; diese Tatsache kann durch die Reaktion (A) erklärt werden; gleichzeitig verringert sich der Steigung der Geraden im Diagramme nach (4) und zur Erklärung dieser Tatsache genügt nicht die alleinige Voraussetzung, daß in der Lösung nur die Gleichungen (A) und (C) verlaufen. Falls die Reaktion (A) verläuft, dann verschiebt sich mit Erhöhung von c_B die Bildung des Komplexes in saureres Milieu. In solcher Lösung ist aber gleichzeitig ein kleinerer Teil des als Komplex nicht gebundenen Reagens dissoziiert und dadurch sind günstigere Bedingungen für den Übergang des Chelates $\text{BR}(\text{OH})_2$ auf BR_2 (Reaktion D) gegeben. Diese Umwandlung ist weder mit einer Freisetzung, noch mit einem Verbrauch an Säure verbunden

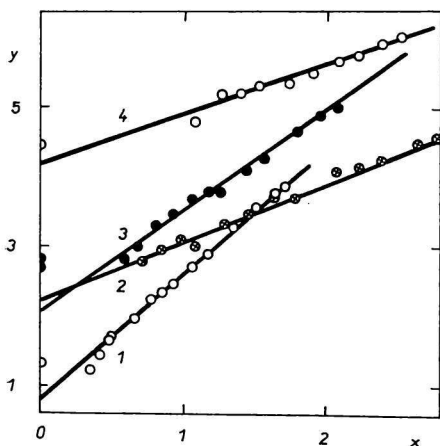


Abb. 4. Graphische Transformation nach (5).

$$y = (1 - R\bar{z})/R\bar{z} \cdot [\text{H}] \cdot 10^2; \quad x = c_R(1 - R\bar{z})/[\text{H}].$$

c_B : 1. $2,6 \cdot 10^{-1}$ M; 2. $9,52 \cdot 10^{-2}$ M; 3. $10 \cdot 10^{-2}$ M; 4. $4 \cdot 10^{-2}$ M.

c_R : 1., 3., 4. $5 \cdot 10^{-3}$ M; 2. $7,14 \cdot 10^{-3}$ M.

Punkte mit Ordinate $x = 0$ haben den Wert von $[\text{H}_A]^{-1}$; s. Gleichung (8).

Daraus geht hervor, daß in einer Reihe saurer Lösungen vom gleichen c_R und gleichem pH die größte Konzentration des Chelates BR_2 in der Lösung mit höchstem Wert des c_B anzutreffen ist. Darum wurden in dieser Lösung vom Einheitswert die am meisten unterschiedlichen Steigungen der Geraden nach (4) gemessen. Bei einer weiteren Titration mit alkalischer Lösung dissoziiert H_2R auf HR und dies bewirkt eine Hydrolyse des Chelates BR_2 (Reaktion *D*). Das praktisch sofortige Einstellen des pH bei der Titration zeigt, daß in den untersuchten Lösungen diese Hydrolyse genügend schnell verläuft. Im Falle, daß in Lösungen vom $pH \sim 4$ eine bedeutende Konzentration von BR_2 zusammen mit $BR(OH)_2$ und HR koexistieren würde, wäre der Wert $R\bar{z}$ bedeutend kleiner als eins [10].

Die Abb. 4 bringt ein Diagramm nach (5) unter Anwendung der Approximation (7); die Abhängigkeit ist linear und im Grenzwert für $c_R (1 - R\bar{z})/[H] \rightarrow 0$ zeigt sie genügend gute Übereinstimmung mit den Werten $1/[H_A]$, die in Abb. 4 gleichfalls eingezeichnet sind. Aus den Abschnitten, die durch die Gerade an der Achse y ausgeschnitten wurden, konnten die Werte $p\kappa_1 = 1,44, 1,50, 1,53$ und $1,55$ berechnet werden. Diese Werte sind in Betracht zur benützten Approximation (7) mit einem größeren Fehler behaftet, wie der Wert $p\kappa_1 = 1,62$, welcher aus der Beziehung (3) abgeleitet wurde. Durch Steigung der Geraden in Abb. 4 ergibt sich $\log \kappa_2 = 0,52, 0,67, 0,77$ und $0,84$. Die Werte $\log \kappa_2 = 0,7$ und $\log k = 2,3$ kann man als eine gute Schätzung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (*B*) und (*D*) betrachten. Dieser Wert gibt an, daß im Bereich der untersuchten Konzentrationen (die Werte für $[H]$ gemäß der Ordnungszahl um 0,001, für $[H_3BO_3]$ um 0,1 und für $[H_2R]$ um 0,001) in den Lösungen das Komplex $BR(OH)_2$ überwiegt und daß für die, in dieser Arbeit verwendeten Konzentrationen die Ungleichheit (6) erfüllt ist.

Unsere Ergebnisse zeigen, daß in Lösungen von $pH 2-4$ welche Borsäure in Konzentrationen um 0,1 M enthalten sowie Salizylsäure des Wertes $c_R \sim 0,005$ M, nach Reaktion (*A*) hauptsächlich das Komplex $BR(OH)_2$ entsteht, dabei ist $\log \kappa_1 = -1,62$. Das Komplex BR_2 entsteht unter diesen Bedingungen nur in kleinerem Ausmaße; die in der Studie angeführten Transformationen ermöglichen nur eine Schätzung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (*B*), $\log \kappa_2 = 0,7$.

Wir bewiesen, daß Komplexe des Bors BR_2 mit Salizylsäure, als Typ eines phenolartigen Liganden, die einen sechsgliedrigen Zyklus bilden, schon in Lösungen nicht allzu großer Konzentration der Reagenzien entstehen. Ähnlich ist es mit Derivaten der Salizylsäure [10, 11], ganz unterschiedlich verläuft die Reaktion mit *o*-Diphenolen, welche einen fünfgliedrigen Chelatzyklus bilden [8, 9]. Die Ergebnisse unserer Arbeit über das Komplexsystem der Borsäure—Salizylsäure stehen im Einklang mit den Folgerungen der oben angeführten Arbeiten. In Lösungen etwa gleicher Konzentration der reagierenden Komponenten, aber von bedeutend kleinerer Ionenstärke, bestimmte *Kolthoff* [7] nur das Komplex 1 : 1 ($\log \kappa_1 = -1,58$); die von ihm verwendeten Leitfähigkeitsmessungen ermöglichten nicht die Detektion des in kleinen Mengen entstehenden Komplexes BR_2 . *Schäfer* [1] führte Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen und Ionenstärken durch und bewies so das Entstehen beider Komplexe. Er führt die Werte $\log \kappa_1 = -1,58$ und $\log \kappa_2 = 0,57$ an.

Die gründlichere Erforschung der Interaktion von Borsäure mit Salizylsäure in wäßrigen Lösungen ist durch die geringe Löslichkeit der Salizylsäure in verdünnten Lösungen von Mineralsäuren erschwert und weiters durch die Tatsache, daß die Reaktion in ziemlich saurem Milieu verläuft, in welchem bei der eingesetzten Methodik keine genauen Resultate erzielbar sind. Der Wert der Funktion $R\bar{z}$ wird aus dem Unterschied der verbrauchten alkalischen Maßlösungen bestimmt, die nötig sind um

ein gleiches pH in Lösungen mit — oder ohne — Salizylsäure zu erreichen. In Lösungen von $\text{pH} \lesssim 2$ entspricht die Ungenauigkeit der Messungen dem Wert $\text{pH} \pm 0,01$, d. h. schon einer bedeutenden Zugabe der Base, daher ist es in diesem Milieu nicht möglich den Wert $R\bar{z}$ genau zu messen. Und eben um Messungen in solch saueren Lösungen wäre es notwendig die Angaben dieser Arbeit zu ergänzen.

Im Vergleich mit Salizylsäure ist die Sulfosalizylsäure im Wasser besser löslich, sie ist aber auch saurer und daher verläuft das Entstehen ihrer Komplexe mit Borsäure in noch saurerem Bereich. Unsere orientativen Versuche bewiesen den Verlauf der Titrationskurven ähnlich der Abb. 1 und bewiesen, daß auch das System der Sulfosalizylsäure—Borsäure mit einer Methode nicht genau untersuchbar ist, die nur aus pH-Messungen besteht, da die Bildung der Komplexe, analog wie bei der Salizylsäure schon bei $\text{pH} < 2$ verläuft.

Literatur

1. Schäfer H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **250**, 82, 96 (1942).
2. Antikainen P. J., *Suomen Kemistilehti* **B33**, 1 (1960).
3. Havelková L., Bartušek M., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **34**, 2919 (1969).
4. Rosenheim A., Vermehren H., *Ber.* **57**, 1337 (1924).
5. Nazarenko V. A., Vinkoveckaja C. J., *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR* **1960**, 196.
6. Vasilevskaja V. A., Lenskaja L. K., *Ž. Anal. Chem.* **20**, 747 (1965).
7. Kolthoff I. M., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **45**, 607 (1926).
8. Havelková L., Bartušek M., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **33**, 385 (1968).
9. Havelková L., Bartušek M., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **33**, 4188 (1968).
10. Bartušek M., Havelková L., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **32**, 3853 (1967).
11. Bartušek M., Brchář L., Havelková L., *Publ. Fac. Sci. Univ. Brno*, im Druck.

Übersetzt von J. Mayer