

Die Lösungen von Uramildiacetat stellt man sich folgendermassen her:

1. Neutrale 0,1-m. Lösung für Methode A.

27,71 g reine, im Vakuum bei 100° getrocknete Uramildiessigsäure (= Monohydrat  $C_8H_9O_7N_3 \cdot H_2O$ ) werden mit etwa n. KOH bis zum Methylrotumschlag neutralisiert, und die neutrale Lösung auf einen Liter aufgefüllt. Die Haltbarkeit ist wahrscheinlich gut, wurde aber nicht näher untersucht. Die Lösung färbt sich beim Stehen allerdings leicht rötlich, herrührend von der Bildung einer kleinen Menge Murexid. Der Titer der Lösung wird dadurch nicht verändert. Jedoch stört diese Rotfärbung etwas bei der Verwendung von Farbenindikatoren.

2. Alkalisch reagierende 0,1-m. Masslösung für die Methode B.

0,1 Mol. Uramildiessigsäure (= 27,71 g) werden mit  $CO_2$ -freier, etwa n. KOH bis zum Methylrotumschlag neutralisiert, worauf man nochmals die Hälfte der hiezu benötigten Menge Lauge zugibt. Nun werden noch 10 cm<sup>3</sup> der neutralen Uramildiacetatlösung zugefügt (Grund s. Artikel Komplexe VII) und auf einen Liter aufgefüllt. Die Haltbarkeit dieser Lösung wurde nicht näher untersucht. Es ist jedoch sicher, dass auch diese alkalische Lösung Glas stark angreift.

Zusammenfassung.

Es werden zwei Titrationsmethoden zur Bestimmung von Ca, Ce, Co, La, Mg, Mn, Ni, Zn und Al angegeben, die mit Uramildiessigsäure arbeiten. Einzig bei Mg besitzen diese Methoden einen Vorteil gegenüber denjenigen mit Nitrilotriessigsäure.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

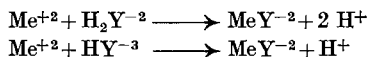
72. Komplexe IX. Titration von Metallen mit Äthylendiamintetraessigsäure  $H_4Y$ . Endpunktsindikation durch  $p_H$ -Effekte<sup>1)</sup>

von G. Schwarzenbach und W. Biedermann.

(4. II. 48.)

A. Titration mit Alkalihydroxyd als Masslösung.

Bei der Verwendung von Äthylendiamintetraessigsäure als Komplexbildner können wir zwei alkalimetrische Titrationsmethoden  $A_1$  und  $A_2$  unterscheiden, je nachdem wir mit dem Salz  $\{K_2(H_2Y)\}$  oder mit dem Salz  $\{K_3(HY)\}$  arbeiten. Im ersten Falle entstehen beim Zufügen des Metallsalzes 2 und im zweiten Falle 1 titrierbares Wasserstoffion pro Metall:



<sup>1)</sup> VIII. Mitt. G. Schwarzenbach und W. Biedermann, *Helv.* **31**, 456 (1948).

Methode A<sub>1</sub>.

Die Lösung des Salzes mit dem Anion  $\text{H}_2\text{Y}^{-2}$  (z. B. die Lösung des Dihydrates  $\{\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8, 2\text{H}_2\text{O}\}$  = Komplexon III von *Siegfried*) hat einen  $\text{p}_\text{H}$ -Wert von 5,0<sup>1)</sup>. Fügt man zu einer solchen Lösung ein mehrwertiges Metallsalz, so sinkt das  $\text{p}_\text{H}$  auf etwa 3 ab. Eine Ausnahme hierin machen einzig die Erdalkalimetalle, indem sie etwas schwächer wirken<sup>1)</sup> und von denen einzig Ca nach Methode A<sub>1</sub> befriedigend titriert werden kann<sup>2)</sup>. Titriert man das Gemisch von Metallsalz und  $\text{H}_2\text{Y}^{-2}$ , so entsteht bei Cd, Co, Cu, Fe(II), Hg(II), Mn, Ni, Pb, Zn, sowie bei Ce(III), La(III) und voraussichtlich bei allen andern seltenen Erdmetallen stets ein und dieselbe Neutralisationskurve, welche in Fig. 1 wiedergegeben ist. Diese Kurve weist einen Sprung bei  $a = 2$  auf, der ins Puffergebiet des überschüssig zugegebenen Komplexons  $\text{H}_2\text{Y}^{-2} \rightleftharpoons \text{HY}^{-3}$ , mit einem Mittelpunkt von  $\text{p}_\text{H} = 6,4$  überleitet<sup>3)</sup>. Es ist dieser Sprung, der bei Methode A<sub>1</sub> ausgewertet wird. Gibt man noch weiter Alkalihydroxyd zu, so gelangt man noch zu einem zweiten  $\text{p}_\text{H}$ -Sprung, der die Beendigung der Neutralisation eines Protons des überschüssigen  $\text{H}_2\text{Y}''$  anzeigt, und der hier nicht interessiert.

Da das sich an den Sprung bei  $a = 2$  anschliessende Puffergebiet vom überschüssig zugegebenen Komplexon herrührt, ist der Sprung um so besser ausgebildet, je geringer dieser Überschuss gewählt wird, wie es die Fig. 1 illustriert. Es ergibt sich daraus die folgende

## Arbeitsvorschrift:

Für die Bestimmung werden benötigt:

1. Komplexonlösung: 37,21 g des Salzes Komplexon III (*Siegfried*) pro Liter.
2. Masslösung: 0,1-n. NaOH oder KOH, die nicht unbedingt  $\text{CO}_2$ -frei sein muss.
3. Indikator: Methylrot oder ein Gemisch von Methylrot und Bromkresolgrün im Verhältnis von 2:3.

Die Lösungen 1 und 2 werden in zwei nebeneinander stehende Büretten eingefüllt.

Die Lösung des zu bestimmenden Metalls wird zunächst wieder von überschüssig anwesender Säure (oder Base) befreit, was nach den früher beschriebenen Methoden<sup>4)</sup> geschehen kann. Nun gibt man den Indikator zu und verfährt, um einen grösseren Komplexonüberschuss zu vermeiden, wie folgt: Aus Bürette 1 wird eine kleine Menge Komplexonlösung zugegeben, worauf man die entstehende Säure mit der Masslösung aus Bürette 2 titriert. Nun gibt man wieder Komplexonlösung zu, titriert mit Lauge und wiederholt diese Operationen abwechselungsweise so lange, bis ein erneutes Zugeben von Komplexon schliesslich keinen  $\text{p}_\text{H}$ -Effekt mehr erzeugt. Die Farbnuance, auf welche dabei zu titrieren ist, erzeugt man sich in einem Vergleichsglas, welches dieselbe Menge Indikator und eine entsprechende Menge reines Wasser enthält wie die Titrationsflüssigkeit, und welches man mit einigen Tropfen Komplexonlösung versetzt hat.

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach und H. Ackermann, *Helv.* **30**, 1798 (1947).

<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach, W. Biedermann und F. Bangerter, *Helv.* **29**, 84 (1946).

<sup>3)</sup> Der von G. Schwarzenbach und H. Ackermann, *Helv.* **30**, 1798 (1947), angegebene Wert für  $\text{p}_{\text{K}_3}$  der Äthylendiamintetraessigsäure ist etwas kleiner. Der Unterschied ist auf die verschiedene ionale Stärke, für welche die Angaben gelten, zurückzuführen.

<sup>4)</sup> G. Schwarzenbach und W. Biedermann, *Helv.* **31**, 331 (1948).

Wie die Fig. 1 zeigt, ist der bei der Methode A<sub>1</sub> auszuwertende p<sub>H</sub>-Sprung nicht sehr gross. Trotzdem ist der Farbumschlag bei Vermeidung eines wesentlichen Komplexonüberschusses sehr scharf. Die Methode hat den grossen Vorteil, dass die Alkalihydroxydlösung nicht unbedingt CO<sub>2</sub>-frei sein muss.

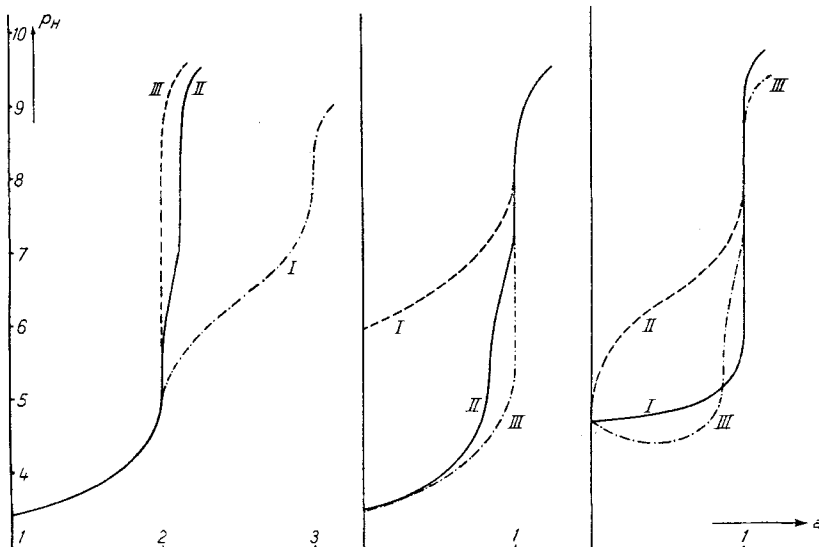


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

a = Äquival. Masslösung pro Metall.

Fig. 1. Titrationen von Zn<sup>+2</sup> mit NaOH nach Methode A<sub>1</sub>.

Kurve I: Mit doppeltem Überschuss an Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y.

Kurve II: Mit geringem Überschuss an Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y.

Kurve III: Mit äquivalenter Menge an Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y.

Fig. 2. Titrationen von Zn<sup>+2</sup> mit NaOH nach Methode A<sub>2</sub>.

Kurve I: Mit grossem Überschuss an Na<sub>3</sub>HY.

Kurve II: Mit geringem Überschuss an Na<sub>3</sub>HY.

Kurve III: Mit äquivalenter Menge an Na<sub>3</sub>HY.

Fig. 3. Titrationen von Zn<sup>+2</sup> mit K<sub>4</sub>Y als Masslösung nach Methode B.

Kurve I: Mit sorgfältig „neutralisierter“ Masslösung.

Kurve II: Masslösung mit geringem Überschuss an KOH.

Kurve III: Masslösung mit geringem Überschuss an H<sub>4</sub>Y.

### Methode A<sub>2</sub>.

Hier arbeitet man mit einer 0,1-m. Lösung des Salzes {Na<sub>3</sub>HY}, welche einen p<sub>H</sub>-Wert von 8,5 aufweist, der bei Zusatz eines Metallsalzes auf 3,5 bis 6,5 absinkt, je nachdem im Gemisch das Komplexon in geringerem oder grösserem Überschuss vorliegt. Bei der alkalimetrischen Titration der Säure entsteht eine Neutralisationskurve von der Form der Fig. 2, deren Verlauf im Gebiet des p<sub>H</sub>-Sprunges

bei  $a = 1$  für sämtliche mehrwertigen Kationen, diesmal mit Einschluss der Erdalkalien Mg und Ca, identisch ist. Der Sprung ist nämlich stets durch die Puffergebiete des überschüssig anwesenden Komplexons begrenzt, unten durch dasjenige mit  $p_K = 6,4$  ( $H_2Y \rightleftharpoons HY$ ) und oben durch dasjenige mit  $p_K = 10,4^1$  ( $HY \rightleftharpoons Y$ ). Der Mittelpunkt des Sprunges muss deshalb in allen Fällen bei  $p_H = 8,5$ , dem  $p_H$  der ursprünglichen Komplexonlösung liegen, und als Indikator kann Phenolphthalein, Kresolrot oder noch besser Naphtholphthalein Verwendung finden. Auch diesmal kann die Schärfe des Sprunges wesentlich verbessert werden, wenn man mit einem möglichst geringen Komplexonüberschuss arbeitet, was in der Fig. 2 zum Ausdruck gebracht worden ist.

Für die Ausführung werden benötigt:

1. Komplexonlösung: 37,21 g des Salzes Komplexon III (*Siegfried*) werden mit 0,1 Mol.  $CO_2$ -freier NaOH versetzt und auf 1 Liter aufgefüllt.
2. Masslösung: 0,1-n. NaOH oder KOH,  $CO_2$ -frei. Auch  $CO_2$ -haltige Lauge kann im Notfall verwendet werden und ist dann auf Phenolphthalein oder Naphtholphthalein einzustellen.

Wie bei der Methode  $A_1$  werden die beiden Lösungen in zwei nebeneinander stehende Buretten eingefüllt.

Für die Bestimmung von Mg oder  $Ca^{2+}$  wird deren Lösung auf den Umschlags- $p_H$ -Wert des verwendeten Indikators gebracht. Man gibt nun abwechselungsweise Komplexon und Masslösung zu, bis die Zugabe von Komplexonlösung keinen  $p_H$ -Abfall mehr hervorruft.

Bei den übrigen mehrwertigen Kationen, nämlich Cd, Co, Cu, Fe(II), Hg(II), Mn, Ni, Pb, Zn, Ce und La, kann man die ursprüngliche Lösung des Salzes nicht auf den  $p_H$ -Wert 8,5 bringen, ohne dass ein Niederschlag entstehen würde. Man neutralisiert deshalb die überschüssig anwesende Säure auf Methylrot und verfäht, wo das unmöglich ist, wie bei Cu, Pb und Hg, wie früher angegeben<sup>3</sup>). Nun gibt man in mehreren Malen eine geringe Menge Komplexonlösung hinzu und titriert mit Lauge immer wieder bis zum Methylrotumschlag. Erst wenn die Komplexonlösung diesen Indikator nicht mehr nach Rot umfärbt, fügt man Naphtholphthalein hinzu und titriert auf  $p_H = 8,5$  zu Ende. Hiefür sollen einige wenige Tropfen Masslösung genügen. Nur wenn man mit  $CO_2$ -haltiger Lauge arbeitet, ist der Verbrauch an Masslösung zwischen den Umschlagspunkten der beiden Indikatoren grösser, weil nun noch  $CO_2$  in  $HCO_3^{-1}$  übergeführt wird.

## B. Titration mit $\{Na_4Y\}$ als Masslösung.

Titriert man eine Lösung von Mg, Ca, Cd, Co, Cu, Fe(II), Hg(II), Mn, Ni, Pb, Zn, Ce oder La vom  $p_H$ -Wert 4 bis 5 (die also keine titrierbare Menge überschüssiger Säure enthält) mit einer Komplexonlösung, die pro Äthylendiamintetraessigsäure ganz genau 4 Mol. Alkali enthält, so erhält man Neutralisationskurven mit be-

<sup>1</sup>) Die von G. Schwarzenbach und H. Ackermann, *Helv.* **30**, 1798 (1947), angegebenen Werte für  $p_{K_3}$  und  $p_{K_4}$  der Äthylendiamintetraessigsäure sind etwas kleiner. Der Unterschied ist auf die verschiedene ionale Stärke, für welche die Angaben gelten, zurückzuführen.

<sup>2</sup>) G. Schwarzenbach, W. Biedermann und E. Bangerter, *Helv.* **29**, 84 (1946).

<sup>3</sup>) G. Schwarzenbach und W. Biedermann, *Helv.* **31**, 331 (1948).

sonders langen Sprüngen, die von  $p_H = 5$  bis über 9 reichen (s. Kurve 1, Fig. 3).

Leider machen sich aber bei dieser Methode die fast unvermeidlichen Fehler im Neutralisationsgrad der Masslösung sehr störend bemerkbar. Enthält die Masslösung eine Spur zu viel Alkali, so steigt, wie wir es bei der Titrationsmethode B mit Nitrilotriessigsäure beschrieben haben, das  $p_H$  zu früh an (Kurve II, Fig. 3). Die Endpunktsbestimmung wird diesmal aber auch durch Verwendung einer etwas unterneutralisierten Masslösung verschlechtert. Wir erhalten in diesem Falle eine Kurve von der Form III der Fig. 3 mit zwei dicht hintereinander liegenden Sprüngen. Die beiden Sprünge liegen um so näher beisammen, je weniger der Alkaligehalt der Masslösung vom Sollwert abweicht. Zur Ermittlung des Äquivalentspunktes muss man bei einer derartigen Kurve verschieden vorgehen, je nachdem der Titer der Masslösung auf ihren Alkaligehalt oder ihren Gehalt an Äthylendiamintetraessigsäure basiert ist. Im ersten Fall ist der zweite Sprung bei  $p_H = 8,5$  der theoretisch richtige Äquivalentspunkt. Im zweiten Fall aber müssen wir von der bis  $p_H = 8,5$  gebrauchten Menge zweimal diejenige Menge abziehen, die dazu benötigt wird, um vom ersten zum zweiten Sprung zu gelangen.

Masslösung: 37,21 g des Salzes Komplexon III (*Siegfried*) werden mit 0,2 Mol.  $\text{CO}_2$ -freier NaOH versetzt und auf 1 Liter aufgefüllt. Die Lösung ist längere Zeit haltbar, greift aber Glas stark an. Dabei kommt nicht nur Kieselsäure, sondern auch Ca und Alkalihydroxyd in die Lösung hinein, was bei der Titration störend wirkt. Bei einem praktischen Versuch nahm eine solche Lösung innerhalb von 9 Monaten pro Liter 2 g  $\text{SiO}_2$  und 0,23 g CaO aus dem Glas auf.

Indikator: Phenolphthalein oder die Elektrode.

### C. Hydroxokomplexe.

$\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  und  $\text{Cr}^{+3}$  verhalten sich anders als die oben erwähnten Kationen, da sie Komplexe liefern, welche neben Y noch OH als Koordinationspartner enthalten.

Aluminiumion, im Gemisch mit einer äquimolekularen Menge  $\text{H}_2\text{Y}^{-2}$ , liefert eine Neutralisationskurve von der Form der Linie I, Fig. 1, welche einen zweiten  $p_H$ -Sprung bei genau  $a = 3$  aufweist. Da kein überschüssiges Komplexon vorliegt, kann zwischen den beiden Sprüngen bei  $a = 2$  und  $a = 3$  nur ein Hydroxokomplex von der Formel  $[\text{AlY}(\text{OH})]^{-2}$  gebildet werden. Der einfache Komplex ist somit eine Säure, und zwar besitzt diese einen  $p_K$ -Wert von 6,16. Verfolgt man die Neutralisationskurve weiter, so findet man, dass bei  $p_H$ -Werten von über 8 nochmals Base verschluckt wird. Die Prozesse über  $p_H 8$  sind jedoch Zeitreaktionen und wurden nicht weiter verfolgt. Es ist wahrscheinlich, dass bei hohen  $p_H$ -Werten schliesslich normales Aluminat  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$  gebildet wird.

Trotz diesem Verhalten kann Al-ion nach der Methode A<sub>1</sub> titriert werden. Die Bildung des Hydroxokomplexes hat aber zur Folge, dass auch bei Vermeidung eines Komplexonüberschusses bei  $a = 2$  nur ein kleiner  $p_H$ -Sprung auftritt. Beim Endpunkt muss die Acidität genau  $p_H = 5$  betragen.

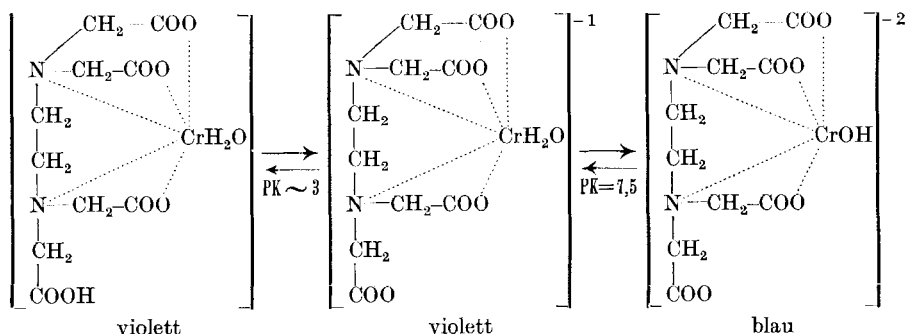
Eisen(III)-ion verhält sich ähnlich wie  $\text{Al}^{+3}$ , nur dass der Hydroxokomplex  $[\text{FeY}(\text{OH})]^{-2}$  schon unterhalb  $p_H = 5$  gebildet

wird. Deshalb tritt bei Anwendung der Titrationsmethode  $A_1$  bei  $a = 2$  nur ein undeutlicher Sprung auf. Hingegen ist der Sprung bei  $a = 3$  gut ausgebildet. Man könnte deshalb prinzipiell bei  $\text{Fe(III)}$  die Methode  $A_2$  anwenden, wobei man pro Metall zwei Äquivalente  $\text{NaOH}$  benötigt. Jedoch ist es bei  $\text{Fe(III)}$  nicht möglich, überschüssig anwesende Säure zu neutralisieren, und die Eigenfärbung der Komplexe macht bei der Verwendung von Farbenindikatoren Schwierigkeiten.

$\text{Chrom(III)}$ -ion bildet mit Äthylendiamintetraacetat nur in einer langsamen Zeitreaktion einen Komplex. Der Vorgang ist von einer Farbveränderung nach Tief-violett begleitet, die man beim Erwärmen sehr schön beobachten kann. Arbeitet man in einer etwas konzentrierteren, ziemlich stark sauren Lösung, so fallen beim Erkalten wohl ausgebildete dunkle Krystalle aus, welche die Zusammensetzung  $\{\text{Cr(HY)}, \text{H}_2\text{O}\}$ , also  $\{\text{Cr}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8\text{N}_2\text{O}), \text{H}_2\text{O}\}$  besitzen<sup>1)</sup>:

Ber. Cr 14,5 C 33,41 H 4,20 N 7,80%  
 Gef. „ 14,6 „ 33,46 „ 4,06 „ 8,11%

Diese Verbindung, welche recht schwerlöslich ist, hat einen stark sauren Charakter und besitzt offensichtlich noch eine freie  $\text{COOH}$ -Gruppe. Wie es die nachfolgenden Formeln illustrieren, stellt die Partikel Y dem Chrom neben den beiden N-Atomen nur drei Carboxylatgruppen als Koordinationspartner zur Verfügung, und die sechste Koordinationsstelle des Zentralatoms ist durch  $\text{H}_2\text{O}$  ausgefüllt. Dass die Wassermolekel der obigen Formel als Koordinationspartner dient, ist dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, dass man sie beim Behandeln der Substanz im Hochvakuum bei  $100^\circ$  nicht entfernen kann.



Die Neutralisationskurve der Verbindung zeigt, dass ein erstes Proton die Partikel schon unterhalb  $\text{pH} = 3$  verlässt. Dabei verändert sich die Farbe nicht, was zeigt, dass die Umgebung des Zentral-

<sup>1)</sup> Diese Substanz ist bereits von *H. Brintzinger* und Mitarbeitern [*Z. anorganische Chemie* **251**, 288 (1943)] erhalten worden. Jedoch wurde keine vollständige Analyse ausgeführt und eine unrichtige Konstitution angegeben.

atoms bei dieser Neutralisation keine Veränderung erfährt. Offenbar tritt also zunächst das Proton der lose abstehenden Carboxylgruppe aus. Diese Neutralisation wird durch einen recht gut ausgeprägten  $p_H$ -Sprung abgeschlossen. Nun schwenkt die Kurve in ein Puffergebiet mit  $p_K = 7,5$  ein, innerhalb welchem ein Farbwechsel von Violett nach Blau stattfindet. Hier wird das Proton sicher von der koordinativ gebundenen Wassermolekel geliefert, so dass der Hydroxokomplex  $[\text{CrY}(\text{OH})]^{-2}$  entsteht.

Dieses Verhalten zeigt, dass man Cr(III) nach der Methode A<sub>1</sub> titrieren kann, wenn man nach Zugabe des Komplexons  $\text{H}_2\text{Y}^{-2}$  die Lösung längere Zeit erwärmt (mindestens 10 Minuten kochen) und die bei der Komplexbildung entstandene Säure bis  $p_H = 5$  neutralisiert. Wegen der starken Eigenfarbe der Chromsalze eignet sich die Verwendung von Farbenindikatoren nicht gut, so dass der Endpunkt potentiometrisch oder konduktometrisch ermittelt werden muss.

### Zusammenfassung.

Es werden drei Methoden zur Titration von Metallen beschrieben, bei welchen die Komplexbildung mit Äthylendiamintetraessigsäure ausgewertet wird. Unter diesen ist die Methode A<sub>1</sub> (s. S. 460) besonders praktisch. Sie eignet sich für Cd, Co, Cu, Fe(II), Hg(II), Mn, Ni, Pb, Zn, die seltenen Erdmetalle und etwas weniger gut für Al und Cr(III). Die Methode A<sub>2</sub> (s. S. 461) eignet sich für die Erdalkalitionen, insbesondere für Ca und Mg. Man kann damit aber auch diejenigen Kationen bestimmen, welche bei Methode A<sub>1</sub> erwähnt worden sind. Die dritte der angegebenen Methoden (Methode B, s. S. 462) ist ebenfalls recht leistungsfähig. Sie krankt jedoch an dem Umstand, dass die Herstellung der dazu benötigten Masslösung heikel ist.

Es wurde gefunden, dass die sich bei diesen Titrationen bildenden Komplexionen neben dem Anion der Äthylendiamintetraessigsäure noch Wassermolekeln als Liganden enthalten. Deshalb haben diese Komplexionen noch saure Eigenschaften, welche bei den zweiwertigen Metallen und den seltenen Erdmetallen sehr gering, bei Al(III), Fe(III) und Cr(III) jedoch beträchtlich sind. Im Falle des Cr(III) wurde der Komplex präparativ dargestellt und näher untersucht.

Höhere Komplexe, welche mehr als ein Anion der Äthylendiamintetraessigsäure als Ligand enthalten, konnten in keinem Falle aufgefunden werden.

Wir danken der *Eidgenössischen Volkswirtschaftsstiftung* und der *Chemischen Fabrik Uetikon* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Chemisches Institut der Universität Zürich.