

## Zusammenfassung.

Es wird eine Ausnützung der Quellung als Energie-liefernder Vorgang zur Beschleunigung der durch Sulfinsäure angeregten Polymerisation von Methacrylester bei Raumtemperatur beschrieben und experimentell belegt. Dieses Verfahren bringt für technische Anwendungen, insbesonders im Dentalgebiet für kaltpolymerisierende Zahnfüllungen und Prothesen, einen technischen Fortschritt und gibt zu einigen erklärenden Bemerkungen über diese Aktivierung an Grenzflächen Anlass.

*The Amalgamated Dental Comp. Ltd., London;  
Gebrüder De Trey AG., Zürich.*

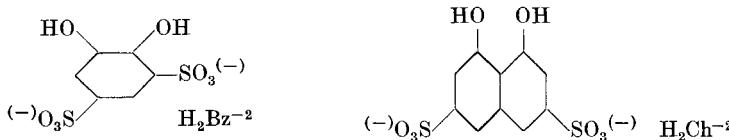
## 225. Metallindikatoren IV.

Die Aciditätskonstanten und die Eisenkomplexe  
der Chromotropsäure

von Jürg Heller und G. Schwarzenbach.

(7. VIII. 51.)

Die im Artikel Metallindikatoren III<sup>1)</sup> beschriebene Brenzcatechin-disulfosäure (Tiron, Zeichen:  $H_4Bz$ ) liefert mit Metallionen fünfgliedrige Chelatringe. Demgegenüber müssen sich bei der Chromotropsäure (Zeichen:  $H_4Ch$ ) Chelat-6-Ringe bilden, wenn ihre zwei phenolischen Sauerstoffatome sich an ein Kation koordinieren. Ein Vergleich dieser beiden Diphenole ist daher theoretisch recht interessant im Zusammenhang mit dem Einfluss der Ringgrösse auf die Stabilität von Chelatkomplexen<sup>2)</sup>.



Dass die Verhältnisse bei der Chromotropsäure wesentlich anders liegen als beim Tiron<sup>1)</sup>, lehrten schon einige Vorversuche. In saurer Lösung entsteht mit Ferrisalzen ein Gelbgrün. Die Färbung ist aber sehr unbeständig und bleicht rasch irreversibel aus. Fügt man gleichzeitig Acetat hinzu, so bleibt die Färbung bestehen. Eine Job-Kurve,

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach & A. Willi, Helv. **34**, 528 (1951).

<sup>2)</sup> Wir sind durch Herrn Dr. Hch. Zollinger, Basel, zu diesen Untersuchungen angeregt worden (vgl. Helv. **34**, 591 (1951)), dem wir auch die reine Chromotropsäure ver danken, die hier Verwendung fand.

bei der  $\text{Fe}^{\text{III}}$  in Acetatpuffer mit Chromotropsäure gemischt wurde, lieferte die Figur 1 und beweist, dass die beiden Komponenten im Verhältnis 1:1 zum grünen Associat zusammentreten. Unter diesen Verhältnissen bildet das Tiron bereits den violetten Bikomplex  $\text{FeBz}_2^{-5}$ . Der Chromotropsäure-Eisenkomplex ist bis  $\text{pH} = 7$  stabil. Oberhalb dieses Wertes, wo das Tiron den roten Trikomplex  $\text{FeBz}_3^{-9}$  bildet, bleicht das Grün des Chromotrop-Komplexes  $\text{FeCh}^{-}$  langsam aus und geht in Blassgelb über. Beim Stehen dieser Lösung bildet sich allmählich ein Niederschlag. Das Eisen(III)-Ion lagert also nur ein einziges Anion der Chromotropsäure an.

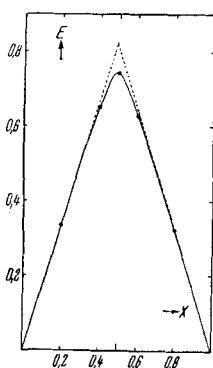


Fig. 1.

Job-Diagramm. Eisen(III)-chlorid-Chromotropsäure in Acetatpuffer. ( $c_1 = 10^{-3}$ ;  $\text{pH} = 4,27$ .)

Da über die Acetatkomplexe des Eisens wenig Quantitatives bekannt ist, haben wir die Job-Kurve der Figur 1 nicht rechnerisch ausgewertet. Dies ist aber mit einer Kurve, die bei Gegenwart von Nitrilo-triessigsäure  $\text{H}_3\text{X}$  aufgenommen wurde, geschehen. Es bildet sich dabei ein Associat des Nitrilo-triacetat-Eisens  $\text{FeX}$  und der Chromotropsäure, welches in Acetatpuffern ein tiefes Grün wesentlich blauerer Nuance bildet und alle drei Komponenten: Fe, X und Ch im Verhältnis 1:1:1 enthält. Im folgenden beschreiben wir die Messungen, die zur Kenntnis dieses Komplexes geführt

haben und vergleichen diese dann mit der Bildungskonstanten des entsprechenden Tironkomplexes  $\text{FeXBz}^{-4}$ <sup>1</sup>).

Das Gleichgewicht zwischen  $\text{FeX}$ ,  $\text{H}_2\text{Ch}^{-2}$  und dem grünen Associat  $\text{FeXCh}^{-4}$  lässt sich durch Alkaliacetat beeinflussen. Diese Erscheinung erlaubte uns, einen neuen Wert der Bildungskonstanten des Mischkomplexes  $\text{FeXAc}^{-}$  zu bestimmen, der ja bei der Untersuchung des Systems  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}$  eine Rolle spielte<sup>2</sup>).

Lösungen der Chromotropsäure erwiesen sich als lichtempfindlich. Saure und sehr stark alkalische Lösungen werden durch photochemische Oxydation gelb und neutrale Lösungen rosa. Diese drei Färbungen röhren von verschiedenen Ionisationsstufen ein und desselben Oxydationsproduktes her, da man sie durch Säure- bzw. Laugenzusatz ineinander überführen kann. Die Vorratslösungen der Chromotropsäure wurden deshalb stets im Dunkeln, wo sie sich als einigermassen stabil erwiesen, aufbewahrt.

### 1. Die Aciditätskonstanten der Chromotropsäure.

Schon in stark saurer Lösung liegt natürlich das Anion  $\text{H}_2\text{Ch}^{-2}$  vor, da die beiden Sulfogruppen ionisiert sind. Man kann also nur die Acidität der beiden phenolischen Hydroxylgruppen messen:

<sup>1</sup>) G. Schwarzenbach & A. Willi, Helv. **34**, 528 (1951).

<sup>2</sup>) G. Schwarzenbach & J. Heller, Helv. **34**, 1889 (1951).

a) Die erste dieser Gruppen ist stark acid und wird bei der Neutralisation in einem Puffergebiet zwischen  $a = 2$  und  $3$  bereits bei pH-Werten von  $4-6$  abgegeben (a = Mole Alkali pro Mol Chromotropsäure, ausgehend von  $\text{H}_2\text{Ch}$ ):



Die quantitative Auswertung dieses Puffergebietes lieferte folgendes Ergebnis<sup>1)</sup>, gültig für 0,1-n. KCl und 20°.

$$\log K_{\text{H}_2\text{Ch}}^{\text{H}} = \lg \frac{[\text{H}_2\text{Ch}]}{[\text{H}^+][\text{Ch}]} = 5,36 \pm 0,01. \quad (1)$$

Die einzelnen Messwerte betragen: 5,365; 5,356; 5,365; 5,377; 5,354; 5,364. 5,364; 5,359; 5,368; 5,368; 5,368; 5,369.

b) Nachdem bei der Neutralisation der Äquivalentpunkt bei  $a = 3$  überschritten ist, steigt bei weiterem Zusatz von Alkali die Kurve zu sehr hohen pH-Werten an. Diese entsprechen einer Konzentration  $[\text{OH}^-]$ , die mit dem Wert  $(a-3) \cdot c_s$  innerhalb der Fehlergrenzen identisch ist. Das zu dem Salz  $\{\text{Na}_3\text{HCh}\}$  zugegebene Alkali wird also von diesem gar nicht mehr aufgenommen, d.h. das Proton des Ions  $\text{HCh}^{-3}$  wird in verdünnt-wässriger Lösung überhaupt nicht abgegeben, so dass sein pK-Wert über 13 liegen muss.

Dass dem so ist, erkennt man auch daran, dass der Zusatz von wenig Alkali zu einer Lösung von  $\{\text{Na}_3\text{HCh}\}$  optisch keine Veränderung hervorruft. Demgegenüber macht sich der Übergang von  $\text{H}_2\text{Ch}^{-2}$  zu  $\text{HCh}^{-3}$  im Wellenbereich 320—390 m $\mu$  deutlich bemerkbar (siehe die Spektren von  $\text{H}_2\text{Ch}^{-2}$  und  $\text{HCh}^{-3}$  der Figur 2). Erst wenn man sehr viel Alkali zum Ion  $\text{HCh}^{-3}$  zugibt, zeigt sich eine Änderung der Absorption. Diese ist ohne Zweifel auf die Reaktion II zurückzuführen:



Wie die Figur 3 zeigt, ist diese Dissoziation bei einer Alkalikonzentration von 7-m. NaOH etwa zur Hälfte abgelaufen. Um aus diesen Messungen einen Wert für  $K_{\text{HCh}}^{\text{H}}$  zu finden, der mit der ersten Ioniisationskonstante der Gleichung (1) vergleichbar ist, müssen wir untersuchen, wie sich die Protonenaktivität ( $\oplus$ ) und das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten von  $\text{HCh}^{-3}$  und  $\text{Ch}^{-4}$  beim Übergang von unserer Standardlösung (0,1-n. KCl) zu dem neuen Medium der starken Natronlauge verändern. Im Standardlösungsmittel ist die Protonenaktivität proportional der Konzentration  $[\text{H}^+]$ :  $(\oplus) = C \cdot [\text{H}^+]$ , so dass der analog (1) definierte pK-Wert von  $\text{HCh}^{-3}$  sich vom Logarithmus der thermodynamischen Basizitätskonstanten nur um zwei konstant bleibende Glieder unterscheidet:

$$\left( \lg \frac{[\text{HCh}]}{[\text{H}][\text{Ch}]} \right)_{\mu=0,1} = \lg \frac{(\text{HCh})}{(\oplus) \cdot (\text{Ch})} + \lg C_{\mu=0,1} + \left( \lg \frac{f_{\text{Ch}}}{f_{\text{HCh}}} \right)_{\mu=0,1} \quad (2)$$

$f$  = Aktivitätskoeffizient und  $\lg C = \lg [\text{H}]_{\mu=0,1} - \lg (\oplus)_{\mu=0,1}$

<sup>1)</sup> *Hch. Zollinger & W. Büchler, Helv. 34, 592 (1951).*

Wenn wir also die ionale Stärke erhöhen, so kommt es einmal zu einer Veränderung des letzten Gliedes von (2) und beim Übergang zu den starken Alkalihydroxydlösungen dann vor allem zu einer starken Veränderung von C. Dass dem so ist, erkennt man daraus, dass die aus den Messdaten der Figur 3 berechnete Grösse:  $[\text{HCh}]/[\text{Ch}] c_{\text{NaOH}}$  keineswegs eine Konstante ist, weil  $p(\oplus)$  viel schneller ansteigt als  $\lg [\text{OH}]$ .

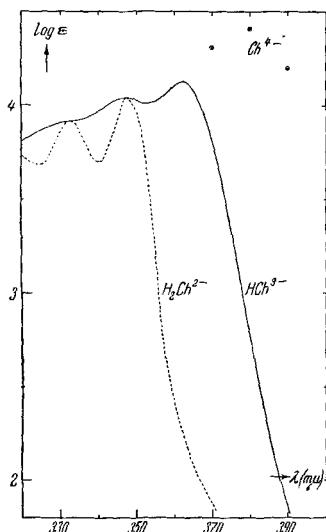


Fig. 2.

Spektren der Ionisationsprodukte der Chromotropsäure. (Aufgetragen sind die Logarithmen der molaren Extinktionskoeffizienten der Ionen:  $\text{H}_2\text{Ch}^{2-}$ ,  $\text{HCh}^{3-}$ ,  $\text{Ch}^{4-}$ .)

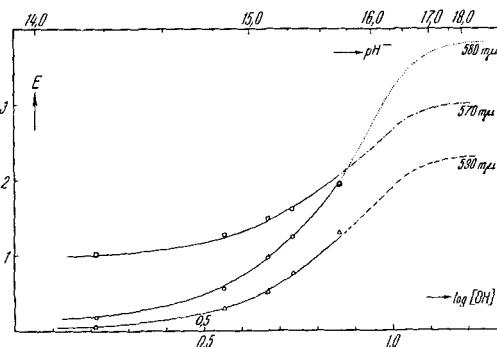


Fig. 3.

Die Abhängigkeit der Extinktionswerte von Chromotropsäurelösungen bei steigender Natriumhydroxydkonzentration. ( $[\text{H}_2\text{Ch}]_t = 1,45 \cdot 10^{-4}$ ; die ausgezogenen Kurven wurden mit  $K_{\text{HCh}}^{\text{H}} = 10^{15,6}$  berechnet.)

Leider ist es unmöglich, die Änderung der Grösse C (Gleichung 2) und diejenige des Gliedes mit den Aktivitätskoeffizienten einzeln zu ermitteln. Es gelingt experimentell lediglich, die Veränderung der Summe der beiden Glieder beim Wechsel des Mediums festzustellen. Diese Gesamtveränderung hängt aber vom Ladungstyp des untersuchten Säure-Base-Systems ab<sup>1</sup>).

Wie der Übergang zu konzentrierten Lösungen von {NaOH} von einem Säure-Base-Paar des Ladungstyp: HS (ungeladen)  $\rightarrow$  S<sup>-</sup> (einfach negativ) verspürt wird, ist von Schwarzenbach & Sulzberger<sup>2</sup>) untersucht worden. Ihre mit pH- bezeichneten Messwerte gelten also streng genommen nur für diesen Ladungstyp. Da es sich bei der kon-

<sup>1)</sup> L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, New York 1940.

<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach & R. Sulzberger, Helv. 27, 361 (1944).

zentrierten Natronlauge aber um eine starke Elektrolytlösung handelt, dürfte sich der Ladungstyp nicht stark auswirken. Deshalb ist es gerechtfertigt, folgenden Ansatz zu machen:

$$\lg \left( \frac{[\text{HCh}]}{[\text{H}] \cdot [\text{Ch}]} \right)_{\mu=0,1} = \lg K_{\text{HCh}}^{\text{H}} \approx \lg \frac{[\text{HCh}]}{[\text{Ch}]} + \text{pH}^- . \quad (3)$$

Daneben gelten für das betrachtete Gleichgewichtsgemisch:

$$\lg I_0/I = E = \varepsilon_{\text{HCh}} \cdot [\text{HCh}] + \varepsilon_{\text{Ch}} \cdot [\text{Ch}] , \quad (4)$$

wobei die  $\varepsilon$ -Werte die molaren Extinktionskoeffizienten der Teilchen  $\text{HCh}^{-3}$  und  $\text{Ch}^{-4}$  bedeuten, und weiter:

$$c = [\text{HCh}] + [\text{Ch}] . \quad (5)$$

Aus (4), (5) und (6) lässt sich  $[\text{HCh}]$  und  $[\text{Ch}]$  eliminieren, mit dem Ergebnis:

$$\varepsilon_{\text{Ch}} \cdot \frac{c}{E} - K_{\text{HCh}}^{\text{H}} \cdot \left( h - \frac{\varepsilon_{\text{HCh}} \cdot h \cdot c}{E} \right) - 1 = 0 , \quad (6)$$

wenn wir setzen:  $h = 10^{-(\text{pH}^-)}$ .

Gesucht ist die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{HCh}}^{\text{H}}$  aus den Messgrössen  $h$ ,  $E$ ,  $c$  und  $\varepsilon_{\text{HCh}}$ . Der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{\text{Ch}}$  ist der direkten Messung nicht zugänglich, da die Chromotropsäure erst bei sehr grossen Alkalikonzentrationen völlig als Tetrasalz  $\{\text{Na}_4\text{Ch}\}$  vorliegt. Hingegen ist ersichtlich, dass nach Gleichung (6) eine Gerade entstehen muss, wenn die Grösse  $h - \varepsilon_{\text{HCh}} \cdot h \cdot c/E$  gegen  $c/E$  aufgetragen wird. Dass dies in der Tat der Fall ist, zeigt die Figur 4 für die Messreihe der Wellenlänge  $380 \text{ m}\mu$ . Die Gerade hat die Achsenabschnitte  $-1/K_{\text{HCh}}^{\text{H}}$  und  $1/\varepsilon_{\text{Ch}}$ .

Als Resultat bei drei Wellenlängen wurde für  $\lg K_{\text{HCh}}^{\text{H}}$  erhalten: 15,45 (370 m $\mu$ ); 15,64 (380 m $\mu$ ); 15,75 (390 m $\mu$ ), im Mittel:

$$\lg K_{\text{HCh}}^{\text{H}} = 15,6 \pm 0,3 \quad (7)$$

Die dabei gleichzeitig erhaltenen Werte von  $\varepsilon_{\text{Ch}}$  sind in der Figur 2 eingetragen worden.

Die beiden Ionisationskonstanten der Chromotropsäure sind in ihrem Ausmass für phenolische Hydroxylgruppen ganz ungewöhnlich. Die erste ( $\text{pK} = 5,4$ ) besitzt einen Wert, wie er sonst für Carbonsäuren üblich ist und die zweite ( $\text{pK} = 15,6$ ) ist so klein, wie diejenige eines aliphatischen Alkohols. Beides ist ohne Zweifel auf die Ausbildung einer starken Wasserstoffbrücke im Anion  $\text{HCh}^{-3}$  zurückzuführen, deren Bildungsenergie die Ionisationsenergie für das erste Proton erhöht und diejenige für das zweite Proton verkleinert, so dass eine ungewöhnlich grosse Differenz der beiden  $\text{pK}$ -Werte ( $\Delta\text{pK} = 10,2$ ; gegenüber 4,9 beim Brenzcatechin) entsteht. Es gibt wohl kein Beispiel, wo sich eine Wasserstoffbrücke auf Aciditätskonstanten derart stark auswirkt.

Die geringe Acidität des Ions  $\text{HCh}^{-3}$  ist für die Komplexbildung mit Metallkationen ungünstig, da diese das stark haftende Proton ersetzen müssen. Selbst in neutraler und schwach alkalischer Lösung ist deshalb die freie Energie der Metallkomplexbildung klein, so dass sich im allgemeinen keine Komplexe bilden, sondern Metallhydroxyde ausfallen. Das Eisen(III)-Ion, das sich selbst in saurer Lösung mit der Chromotropsäure unter Ersatz beider Wasserstoffatome der phenolischen Hydroxylgruppen verbindet, ist also eine Ausnahme.

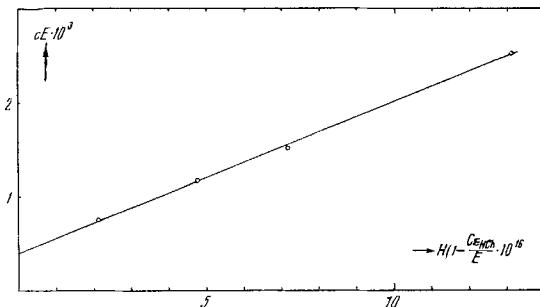
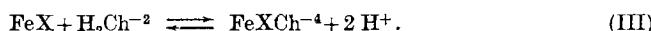


Fig. 4.

Graphische Bestimmung der 4. Aciditätskonstante der Chromotropsäure ( $K_{\text{HCh}}^{\text{H}}$ ).

## 2. Die Bildungskonstante des Mischkomplexes $\text{FeXCh}^{-4}$ .

Wenn man Lösungen von Ferri-nitrilo-triacetat mit Chromotropsäure versetzt, so kommt es zur Bildung des blaugrünen Mischkomplexes:



Da sich dabei Wasserstoffionen bilden, ist das Gleichgewicht zwischen dem Komplex und den Ausgangsprodukten pH-abhängig. In einem Puffer kann aber die Reaktion deshalb nicht untersucht werden, weil das Teilchen  $\text{FeX}$  die basische Komponente der Puffersubstanzen, z. B. Acetat, auch anzulagern vermag. Wir haben uns deshalb entschlossen, den pH-Wert einzig durch Zugabe von  $\{\text{NaOH}\}$  oder  $\text{HCl}$  zu verändern. Lösungen von  $\text{FeX}$  und  $\{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Ch}\}$  wurden gemischt,  $\{\text{NaOH}\}$  oder  $\text{HCl}$  zugegeben, mit  $\{\text{KCl}\}$  die ionale Stärke  $\mu = 0,1$  eingestellt, der pH-Wert des Gemisches potentiometrisch ermittelt und im *Beckman*-Spektrographen die Extinktion ( $\lg I_0/I = E$ ) bestimmt. Da die Ausgangsprodukte praktisch farblos sind, ist die Extinktion bei  $\lambda = 655 \text{ m}\mu$  nur durch den Gehalt der Lösung an Associat gegeben. Für ein solches Gemisch gelten folgende Gleichungen:

$$K_{\text{III}} = \frac{[\text{FeXCh}] \cdot [\text{H}]^2}{[\text{FeX}] \cdot [\text{H}_2\text{Ch}]} \quad (8)$$

$$E = \epsilon \cdot [\text{FeXCh}] \quad (9)$$

$$\alpha \cdot [\text{FeX}] = [\text{Fe}]_t - [\text{FeXCh}] \quad (10)$$

$$\beta \cdot [\text{H}_2\text{Ch}] = [\text{Ch}]_t - [\text{FeXCh}], \quad (11)$$

wobei:

$\varepsilon$  = molarer Extinktionskoeffizient des Associates

$$\alpha[\text{FeX}] = [\text{FeX}] + [\text{FeXOH}], \text{ also: } \alpha \equiv 1 + [\text{H}]^{-1} \cdot \mathbf{K}_{\text{FeX}}^{\text{H}}^{-1}$$

$$\beta[\text{H}_2\text{Ch}] = [\text{H}_2\text{Ch}] + [\text{HCh}], \text{ also: } \beta \equiv 1 + [\text{H}]^{-1} \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{Ch}}^{\text{H}}^{-1}.$$

Die Gleichungen (8) bis (11) sollen dazu dienen, aus den Versuchsdaten  $[\text{Fe}]_t$ ,  $[\text{Ch}]_t$ , pH und E die Werte von  $\mathbf{K}_{\text{III}}$  und  $\varepsilon$  zu finden. Die Gleichung (12), die man durch Kombination von (8) bis (11) erhält, ist im allgemeinen Fall für eine experimentelle Auswertung ungeeignet:

$$\mathbf{K}_{\text{III}} ([\text{Fe}]_t - E/\varepsilon) \cdot ([\text{Ch}]_t - E/\varepsilon) = \frac{\alpha \cdot \beta \cdot E \cdot [\text{H}]^2}{\varepsilon}. \quad (12)$$

Einfache Verhältnisse bekommt man aber, wenn die Ausgangsstoffe entweder in äquivalenten Mengen ( $[\text{Fe}]_t = [\text{Ch}]_t$ ) zusammengegeben werden, oder wenn der eine dieser Stoffe in grossem Überschuss angewendet wird ( $[\text{Fe}]_t \gg [\text{Ch}]_t$  oder:  $[\text{Fe}]_t \ll [\text{Ch}]_t$ ).

$a \cdot [\text{Fe}]_t = [\text{Ch}]_t = c$ . Berücksichtigt man diese Bedingung in (12) und zieht die Wurzel, so bekommt man:

$$\sqrt{\varepsilon \cdot \mathbf{K}_{\text{III}}} \cdot \frac{c}{[\text{H}] \sqrt{\alpha \cdot \beta \cdot E}} - \sqrt{\frac{\mathbf{K}_{\text{III}}}{\varepsilon}} \cdot \frac{E}{[\text{H}] \sqrt{\alpha \cdot \beta \cdot E}} = 1. \quad (12a)$$

Wenn man also die Grössen

$$\frac{c}{[\text{H}] \sqrt{\alpha \cdot \beta \cdot E}} \text{ und } \frac{E}{[\text{H}] \sqrt{\alpha \cdot \beta \cdot E}}$$

in einem Koordinationssystem gegeneinander aufträgt, so muss eine Gerade entstehen, welche die Achsen bei den Werten  $(\mathbf{K}_{\text{III}} \cdot \varepsilon)^{-\frac{1}{2}}$  und  $(\mathbf{K}_{\text{III}}/\varepsilon)^{-\frac{1}{2}}$  schneidet. Dass dem wirklich so ist, zeigt die Figur 5, die mit Hilfe der Messwerte der Tabelle 1 konstruiert worden ist.

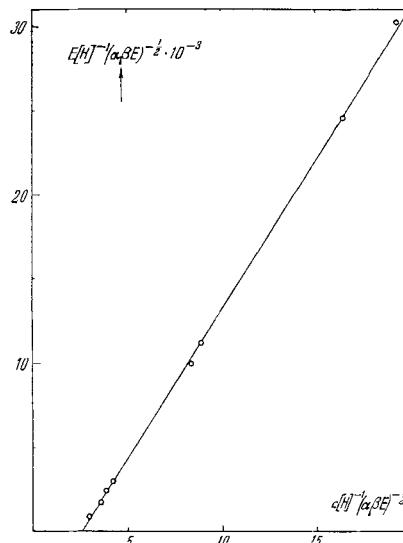


Fig. 5.

Graphische Bestimmung von  $\mathbf{K}_{\text{III}}$   
 $\left( = \frac{[\text{FeXCh}][\text{H}]^2}{[\text{FeX}][\text{H}_2\text{Ch}]} \right)$

bei gleicher Konzentration der Komponenten  $\text{FeX}$  und  $\{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Ch}\}$ .

**$b \cdot [Fe]_t \gg [Ch]_t$  oder  $[Ch]_t \gg [Fe]_t$ .** Wenn eine der Komponenten stark überwiegt, so ist in Gleichung (12)  $E/\varepsilon$  zu vernachlässigen gegen  $[Fe]_t$  bzw.  $[Ch]_t$ . Die für die Auswertung günstige Form ist:

$$\varepsilon \cdot K_{III} \cdot \frac{c_1 c_2}{\alpha \cdot \beta \cdot E \cdot [H]^2} - K_{III} \cdot \frac{c_1}{\alpha \cdot \beta \cdot [H]^2} = 1 \quad (12b)$$

(wobei  $c_1$  die grössere der beiden Konzentrationen bedeutet, und  $c_2$  die kleinere).

Diesmal kann man die Funktionen  $c_1 \cdot c_2 / \alpha \cdot \beta \cdot E \cdot [H]^2$  und  $c_1 / \alpha \cdot \beta \cdot [H]^2$  gegeneinander auftragen und erhält dabei wieder eine Gerade mit den Achsenabschnitten  $(\varepsilon \cdot K_{III})^{-1}$  und  $-K_{III}^{-1}$ . Eine solche Gerade, durchgelegt durch die Messwerte der Tabelle 2, ist in Figur 6 dargestellt<sup>1)</sup>.

Tabelle 1.

$[FeX]_t = [H_2Ch]_t = 5,5 \cdot 10^{-4}$ ; $\lg K_{FeX}^H = 4,08$ ; $\lg K_{H_2Ch}^H = 5,366$							
pH . . . .	3,37	3,58	3,69	3,77	4,33	4,39	5,03
E . . . .	0,162	0,265	0,350	0,394	0,654	0,693	0,820
$-\lg [H]^2 \alpha \beta$	6,659	7,034	7,223	7,356	8,178	8,253	8,867
$\lg K_{III} = -4,05 \pm 0,04$							

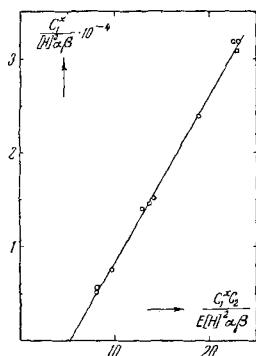


Fig. 6.  
Graphische Bestimmung von  $K_{III}$   
 $\left( = \frac{[FeX]_t [H]^2}{[FeX]_t [H_2Ch]_t} \right)$   
bei grossem Überschuss der einen Komponente.

Als Resultat ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (III) der folgende bei der ionalen Stärke  $\mu = 0,1$  (KCl) und Raumtemperatur geltende Wert:

$$\lg K_{III} = -4,03 \pm 0,05.$$

<sup>1)</sup> Da der Überschuss der einen Komponente nur zehnfach war, darf  $E/\varepsilon$  in Gleichung (12) nur in erster Näherung vernachlässigt werden. In zweiter Näherung wurde dieses Glied berücksichtigt, unter Verwendung der ersten Näherung von  $\varepsilon$ . Die so korrigierte Konzentration  $c_1$  wurde in Fig. 5 durch ein Sternchen markiert ( $c_1^*$ ).

Tabelle 2.

pH	[FeX] <sub>t</sub>	Ch] <sub>t</sub>	E	- log[H] <sup>2</sup> αβ
3,41	1·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	0,064	6,730
3,43	1·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	0,070	6,770
3,50	1·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	0,077	6,893
3,66	1·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	0,108	7,70
3,67	1·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	0,107	7,190
3,68	1·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	0,108	7,205
3,80	1·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	0,125	7,406
3,87	1·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	0,134	7,520
3,88	1·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	0,138	7,535
3,88	1·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	0,141	7,535

$$\lg K_{\text{III}} = 3,98 \pm 0,05$$

### 3. Die Job-Diagramme von FeX und H<sub>2</sub>Ch<sup>-2</sup> in Acetatpuffern.

Die Technik der Aufnahme solcher Diagramme, die diesmal durch kontinuierliche Variation des Mischverhältnisses gleich konzentrierter Lösungen von Nitrilo-triacetat-eisen und Chromotropsäure entstehen, ist früher beschrieben worden<sup>1)</sup>. Für deren rechnerische Auswertung wurden dabei die Tangenten im Null- und Endpunkt verwendet<sup>1,2)</sup>. Die Genauigkeit der Neigung dieser Tangenten lässt aber oft zu wünschen übrig. Nun haben wir gefunden, dass sich folgendermassen besser zum Ziel kommen lässt:

Die Teilchen A und B sollen zum Assoziat AB zusammentreten und einzige dieses, nicht aber A oder B sollen bei der Wellenlänge, bei der die Messung ausgeführt wird, absorbieren. Dann gilt:

$$\lg (I_0/I) = E = [AB] \cdot \varepsilon \quad (13)$$

$$K_j = \frac{[AB]}{(c_A - [AB])(c_B - [AB])} = \frac{E/\varepsilon}{(c_A - E/\varepsilon)(c_B - E/\varepsilon)}, \quad (14)$$

wobei c<sub>A</sub> und c<sub>B</sub> die Gesamtkonzentrationen von A und B im Gleichgewichtsgemisch bedeuten. Zugleich gilt (siehe Aufnahmetechnik):

$$c_A + c_B = c_j = \text{konstant}. \quad (15)$$

Unter Berücksichtigung von (15) lässt sich (14) folgendermassen umformen:

$$\frac{c_A \cdot c_B}{E} \cdot \frac{\varepsilon}{c_j + K_j^{-1}} + E \cdot \frac{1}{\varepsilon \cdot (c_j + K_j^{-1})} = 1. \quad (16)$$

Da c<sub>j</sub>, ε und K<sub>j</sub> konstant bleibende Grössen sind, entsteht nach (16) eine Gerade, wenn c<sub>A</sub> · c<sub>B</sub>/E in einem Koordinatensystem gegen E aufgetragen wird. Diese Gerade schneidet die Achsen bei c<sub>j</sub> + K<sub>j</sub><sup>-1</sup>/ε und

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach & A. Willi, Helv. **34**, 532 (1951), Fussnoten 1—3.

<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach & A. Willi, Helv. **34**, 528 (1951).

$\varepsilon \cdot (c_1 + \mathbf{K}_1^{-1})$ . Aus den Achsenabschnitten kann man also sowohl  $\varepsilon$  als auch  $\mathbf{K}_1$  bekommen. Die Figur 7a zeigt eine derartige Gerade, die aus den Messdaten der Tabelle 3 konstruiert wurde.

Tabelle 3.

$\lambda = 655 \text{ m}\mu; c_j = 8 \cdot 10^{-4}; c_{\text{Ac}} = 3 \cdot 10^{-2}; \text{pH} = 4,27$				
$c_F = c_1$	$c_{\text{H}_2\text{Ch}} = c_2$	$E$	$c_1 c_2$	$c_1 c_2 \cdot E^{-1}$
$8 \cdot 10^{-5}$	$72 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-1}$	$5,76 \cdot 10^{-8}$	$4,92 \cdot 10^{-7}$
16	64	2,19	10,24	4,68
24	56	3,04	13,44	4,42
32	48	3,60	15,36	4,27
40	40	3,81	16,00	4,20
48	32	3,62	13,36	4,24
56	24	3,07	13,44	4,38
64	16	2,24	10,24	4,57
$72 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-1}$	$5,76 \cdot 10^{-8}$	$4,88 \cdot 10^{-7}$

$\lg \mathbf{K}_1 = 3,69_2; \varepsilon = 1,92 \cdot 10^3$

Die so gefundenen Job-Konstanten  $\mathbf{K}_1$  sind oft zusammengesetzte Grössen. Im vorliegenden Fall der Reaktion zwischen dem Nitrilo-triacetat-Komplex des Eisens und der Chromotropsäure in Acetatpuffern gilt:

$$\begin{aligned} [A] &= [\text{FeX}] + [\text{FeXOH}] + [\text{FeXAc}] + [\text{FeXAc}_2] + \dots \\ &= [\text{FeX}] \left\{ \alpha + [\text{Ac}] \mathbf{K}_{\text{FeXAc}}^{\text{Ac}} + [\text{Ac}]^2 \bar{\mathbf{K}}_{\text{FeXAc}_2}^{\text{Ac}} + \dots \right\} \\ [B] &= [\text{H}_2\text{Ch}] + [\text{HCh}] = \beta \cdot [\text{H}_2\text{Ch}] \quad [AB] = [\text{FeXCh}] \end{aligned}$$

dabei bedeutet:

$$\mathbf{K}_{\text{FeXAc}}^{\text{Ac}} = \frac{[\text{FeXAc}]}{[\text{FeX}][\text{Ac}]}; \quad \bar{\mathbf{K}}_{\text{FeXAc}_2}^{\text{Ac}} = \frac{[\text{FeXAc}_2]}{[\text{FeX}][\text{Ac}]^2}.$$

Wenn man diese Ausdrücke in (13) einsetzt, so erhält man:

$$\mathbf{K}_1 = \frac{[\text{FeXCh}]}{[\text{FeX}][\text{H}_2\text{Ch}]} \cdot \frac{1}{\beta \left\{ \alpha + [\text{Ac}] \cdot \mathbf{K}_{\text{FeXAc}}^{\text{Ac}} + [\text{Ac}]^2 \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{FeXAc}_2}^{\text{Ac}} + \dots \right\}}. \quad (17)$$

Berücksichtigen wir nun Gleichung (8), so ergibt sich folgende Form:

$$\frac{1}{\mathbf{K}_1} = \frac{1}{\mathbf{K}_{\text{III}}} \cdot [\text{H}]^2 \cdot \beta \cdot \left\{ \alpha + [\text{Ac}] \cdot \mathbf{K}_{\text{FeXAc}}^{\text{Ac}} + [\text{Ac}]^2 \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{FeXAc}_2}^{\text{Ac}} + \dots \right\}. \quad (18)$$

In den verwendeten Puffern war die Acetatkonzentration mindestens 50mal so gross wie die totale Konzentration an Eisen. Deshalb dürfen wir in (18) die Konzentration  $[\text{Ac}] = c_{\text{Ac}}$  setzen. Dann erkennt man, dass beim Auftragen von  $1/\mathbf{K}_1$  gegen  $c_{\text{Ac}}$  eine Gerade entstehen muss, wenn im Klammerausdruck nur die beiden ersten Glieder berücksichtigt werden müssen. Ist auch das dritte Glied, das dem Diacetatkomplex  $\text{FeXAc}_2^{-2}$  Rechnung trägt, von Bedeutung, so muss eine Parabel entstehen. Wie die Figur 8 zeigt, liegen alle Punkte leidlich

gut auf einer Geraden. Bis zu einer Acetatkonzentration von  $c_{Ac} = 5 \cdot 10^{-2}$  bildet sich also praktisch kein Diacetatkomplex. Der Abschnitt, den die Gerade in Figur 8 auf der Ordinate schneidet, liefert einen neuen Wert für  $K_{III}$  (nämlich  $K_{III} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ ), der recht gut mit der auf Seite 1883 angegebenen Zahl übereinstimmt. Die Neigung der Geraden liefert die Konstante  $K_{FeXAc}^{Ac}$ .

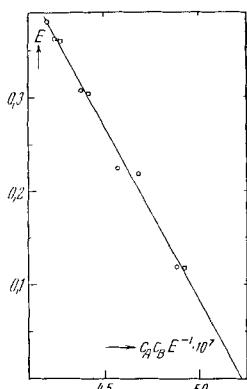


Fig. 7a.

Graphische Auswertung einer Job-Kurve:  
Eisen-nitrilo-triacetat-Chromotrop-  
säure.

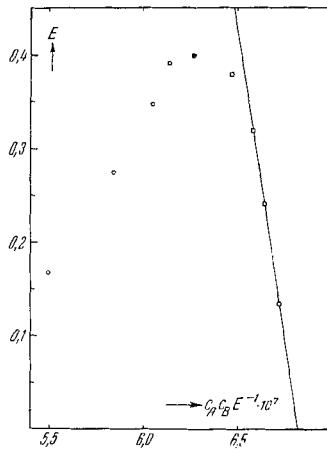


Fig. 7b.

Graphische Auswertung einer asym-  
metrischen Job-Kurve: Eisen-nitrilo-tri-  
acetat-Tiron.

Einen zuverlässigeren Wert für die Bildungskonstante des Acetatkomplexes erhält man durch Einsetzen des oben bestimmten Wertes für  $K_{III}$  in (18). So haben wir gefunden:

$$\lg K_{FeXAc}^{Ac} = 2,23 \pm 0,1. \quad (19)$$

eine Zahl, die recht gut mit der aus den Redoxmessungen erhaltenen ( $= 2,30$ ) übereinstimmt.

Wir haben schliesslich noch versucht, auch die Bildungskonstante des höheren Komplexes  $FeX_2^{-3}$  mit Hilfe solcher Job-Diagramme neu zu bestimmen, indem neben  $FeX$ , Chromotropsäure und Acetat noch das Salz  $\{Na_2HX\}$  zugefügt wurde. Dabei kann aber dieses überschüssige Nitrilo-triacetat nicht in so grosser Konzentration angewendet werden, dass es als Konstante betrachtet werden darf, da sich sonst gar kein grüner Komplex  $FeX_2^{-4}$  mehr bildet. Das bedingt aber, dass das Verhältnis von  $[Fe]$  total zu  $[FeX_2]$  nicht konstant ist, sondern sich von Punkt zu Punkt bei der Variation von  $x$  ändert. Damit sind die Voraussetzungen, die zur Gleichung (16) führten, nicht mehr erfüllt und die Job-Kurven können nicht mehr so ausgewertet werden wie angegeben. Man kann aber, da aus den vorstehenden Messungen  $K_{III}$  und  $\epsilon$  bekannt sind, aus der durch den Zusatz von überschüs-

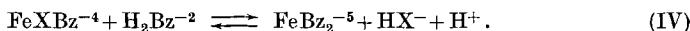
sigem Nitrilo-triacetat bewirkten Reduktion von E die Bildungskonstante des höheren Komplexes ausrechnen. Dabei wurde erhalten:

$$K_{\text{FeX}_2}^{\text{X}} = \frac{[\text{FeX}_2]}{[\text{FeX}] \cdot [\text{X}]} = 10^{8,2} \pm 0,3.$$

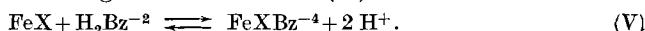
Diese Methode stellt hohe Anforderungen an die Messgenauigkeit, so dass dem erhaltenen Resultat kein zu grosses Gewicht beigemessen werden darf. Immerhin stellt es eine Bestätigung des aus den Redoxmessungen erhaltenen Wertes dar.

#### 4. Die Stabilität des Tiron-Eisen-nitrilo-triacetat-Mischkomplexes.

Im Artikel Metallindikatoren III<sup>1)</sup> ist erläutert worden, dass auch das Tiron mit FeX ein Assoziat bildet, nämlich das blau gefärbte Ion  $\text{FeXBz}^{-4}$ . Es wurden nun noch einige Job-Diagramme durch Vermischen von FeX mit Tiron in Acetatpuffern bekannten Acetatgehaltes und pH-Wertes aufgenommen (bei  $\lambda = 580 \text{ m}\mu$ ). Es zeigte sich dabei, dass die erhaltenen Kurven nicht symmetrisch sind, weil sich in den Gemischen mit überschüssigem Tiron teilweise der folgende Vorgang abspielt:



indem sich der violette Dibrenzatechinkomplex bildet. Wegen dieser Erscheinung kann nur der eine Ast des Job-Diagrammes rechnerisch ausgewertet werden, nämlich derjenige, bei dem die Gemische überschüssiges Eisen enthalten. Diese Auswertung geschah wiederum graphisch mit Hilfe der Gleichung (16) (Fig. 7 b). Die dabei erhaltenen Job-Konstanten  $K_j$  wurden dann in Gleichung (18) eingesetzt und diese mit Hilfe des Wertes von  $K_{\text{FeXAc}}^{\text{Ac}}$  der Gleichung (19) nach  $K_{\text{III}}$  aufgelöst. Der dabei erhaltene Wert hat die Bedeutung der Gleichgewichtskonstanten der folgenden Reaktion (V):



Als Resultat wurde dabei erhalten:

$$\lg K_V = -4,6 \pm 0,3. \quad (\text{20})$$

#### 5. Diskussion der Resultate.

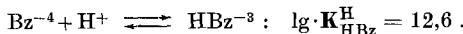
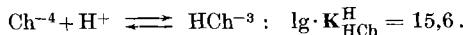
Eine Kombination der Konstanten  $K_{\text{III}}$  mit  $K_{\text{H}_2\text{Ch}}^{\text{H}}$  und  $K_{\text{HCh}}^{\text{H}}$ , sowie von  $K_V$  mit den entsprechenden pK-Werten der Brenzatechindisulfosäure liefert:



Die Tendenz des Eisens im Nitrilo-triacetatkomplex, sich an das Anion der Chromotropsäure anzulagern, ist also etwas, aber nicht viel grösser als seine Tendenz, sich mit den beiden phenolischen Sauerstoffatomen

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach & A. Willi, Helv. 34, 528 (1951).

des Anions des Brenzcatechins zu koordinieren. Der Unterschied ist wesentlich geringer als die Fähigkeit von  $\text{Ch}^{-4}$  und  $\text{Bz}^{-4}$  ein Proton zu addieren:

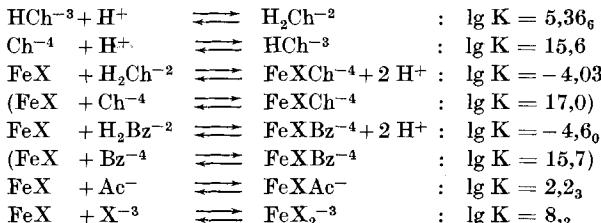


Mit einer zweiten Molekel der Chromotropsäure kann das Eisen im Mischkomplex  $\text{FeXCh}^{-4}$  nicht mehr reagieren, während überschüssig angewandtes Tiron das Nitrilo-triacetat  $\text{X}^{-3}$  herauswirft, indem sich  $\text{FeBz}^{-5}$  und schliesslich  $\text{FeBz}_3^{-9}$  bildet.

Die grosse Haftfestigkeit des Protons im Anion  $\text{HCh}^{-3}$  hängt sicher mit dem kleinen intramolekularen Abstand der beiden phenolischen Sauerstoffatome ( $= 2,44 \text{ \AA}$ ) zusammen, der gerade für die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke richtig ist. Diese beiden Sauerstoffatome sind hingegen so nah, dass sie nur schlecht gleichzeitig einem Metall als Koordinationspartner dienen können. So muss es hier zu einer Abweichung der Parallelität kommen, die man sonst häufig zwischen der Haftfestigkeit des Protons und derjenigen von Metallkationen findet. Für andere Metalle ist wahrscheinlich die Bevorzugung des Protons vor dem Metallkation noch viel ausgesprochener als beim Eisen. So haben wir gefunden, dass das Zinkion, dessen Komplex mit Tiron  $\text{ZnBz}^{-2}$  eine Bildungskonstante von  $10^{12,4}$  besitzt, mit Chromotropsäure nicht in nachweisbarer Menge reagiert, sondern bei Erhöhung des  $\text{pH}_s$  als  $\{\text{Zn}(\text{OH})_2\}$  ausfällt. Es ist allerdings zu sagen, dass die Neutralisationskurve der Chromotropsäure bei Zinkzusatz nicht völlig unverändert bleibt. Immerhin lässt sich mit Sicherheit sagen, dass die Bildungskonstante des Associates  $\text{ZnCh}^{-2}$  kleiner sein muss als  $10^{10}$ .

### Zusammenfassung.

1. Durch potentiometrische und photometrische Messungen wurden die Gleichgewichtskonstanten der folgenden Reaktionen bestimmt:



$\text{Ch}^{-4}$  = Anion der Chromotropsäure,  $\text{Bz}^{-4}$  = Anion der Brenzcatechindisulfosäure,

$\text{X}^{-3}$  = Anion der Nitrilotriessigsäure,  $\text{Ac}^-$  = Acetation.

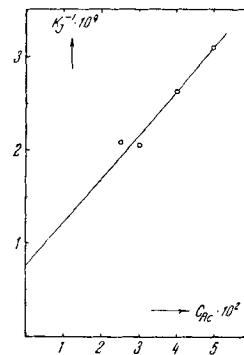


Fig. 8.

Die Werte gelten für 0,1-n. KCl als Lösungsmittel und Raumtemperatur von 16–24° C.

2. Es wurde gezeigt, dass das Ferriion nur ein einziges Anion der Chromotropsäure zu koordinieren vermag.

3. Es sind zwei Verfahren beschrieben worden, welche die rechnerische Auswertung photometrischer Messungen zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten rationeller gestaltet.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 226. Komplexone XXI.

### Die Eisenkomplexe der Nitrilo-triessigsäure

von G. Schwarzenbach und J. Heller.

(7. VIII. 51.)

In diesem Artikel soll über die Komplexe berichtet werden, die das zwei- und dreiwertige Eisen mit dem Anion der Nitrilotriessigsäure ( $(\text{HOOCCH}_2)_3\text{N} = \text{H}_3\text{X}$ ) bilden.

Das Verhalten des zweiwertigen Eisens wurde durch Aufnahme von Neutralisationskurven der Nitrilo-triessigsäure in Gegenwart einer äquivalenten Menge  $\{\text{FeSO}_4\}$  untersucht. Die Verdrängung des dritten Protons der Nitrilo-triessigsäure durch das  $\text{Fe}^{+2}$  erfolgt dabei zwischen pH 4 und 5, so dass die Stabilitätskonstante des Teilchens  $\text{FeX}^-$  noch gut aus solchen acidimetrischen Kurven berechnet werden kann<sup>1)</sup>.

Beim dreiwertigen Eisen führt dieses Verfahren nicht zum Ziel, da das Teilchen  $\text{FeX}$  entsprechend seiner grossen Stabilität schon bei ganz tiefen pH-Werten gebildet wird. Durch Bestimmung der durch die Zugabe von Nitrilo-triessigsäure bewirkten Verschiebung des Redoxpotentials  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ , kann man aber zur gesuchten Bildungskonstante gelangen. Die pH-Abhängigkeit dieses Potentials bei Gegenwart von Nitrilo-triacetat zeigt, dass die gebildeten Komplexe saure und basische Eigenschaften besitzen. Diese wurden gesondert, durch Aufnahme geeigneter acidimetrischer Titrationskurven, untersucht. Weiter wird das Redoxpotential noch durch die Bildung höherer Komplexe des dreiwertigen Eisens (z. B.  $\text{FeX}_2^{-3}$ ) sowie durch diejenige von Acetatmischkomplexen (z. B.  $\text{FeXAc}^-$ ) kompliziert. Es wurde deshalb versucht, auch diese Komplexe durch Aufnahme von Neutralisationskurven der Nitrilo-triessigsäure bzw. Essigsäure in Gegenwart des Ferrikomplexes  $\text{FeX}$  zu erfassen. Diese Methode führte jedoch nur zu einem rohen Wert der Bildungskonstanten von  $\text{FeX}_2^{-3}$ .

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach & E. Freitag, Helv. 34, 1492 (1951).