

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).

Wie weiter unten gezeigt wird, gelingt die Bestimmung der Stabilität dieser höheren Komplexe sowie des Acetatmischkomplexes wesentlich besser mit Hilfe von Redoxmessungen.

Einkernige Komplexe, die als Liganden neben einem einzigen Nitrilo-triacetation nur Wassermolekülen oder Hydroxylionen enthalten, werden wir im folgenden „einfache Komplexe“ nennen. Der Ersatz des Wassers bzw. der Hydroxylionen durch andere Heteroliganden führt zu „Mischkomplexen“, der Eintritt weiterer Nitrilo-triacetationen zu „höheren Komplexen“.

### I. Aciditätsmessungen.

#### A. Einfache Komplexe.

1. Der Eisen(III)-Komplex wurde durch Titration eines äquimolekularen Gemisches von  $\{\text{FeCl}_3\}$  und  $\{\text{Na}_3\text{X}\}$ , das zudem überschüssige HCl enthielt, auf sein Verhalten als Protonenacceptor und -donator untersucht.

Die Konzentration der Lösungen an Komplex betrug  $1 - 3 \cdot 10^{-3}$  ( $\mu = 0,1$ ; KCl), als Massflüssigkeit diente 0,1-n. NaOH, als pH-Indikator die Glaselektrode. Wie aus Figur 1 hervorgeht, zeigt das Teilchen FeX bis hinunter zu pH 3 keine basischen Eigenschaften.

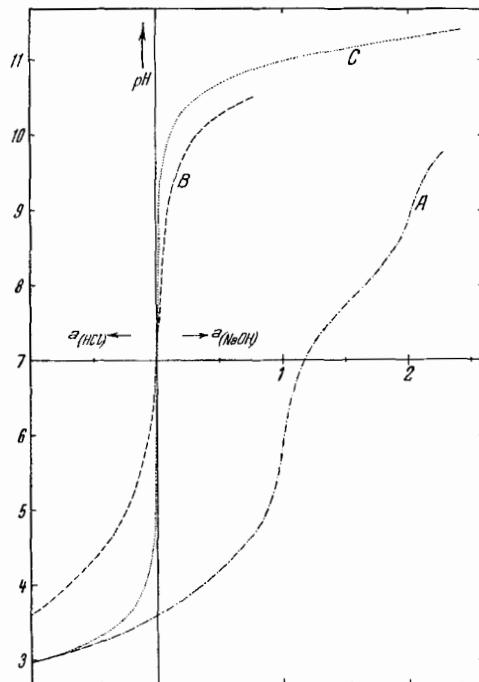
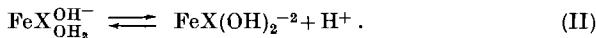
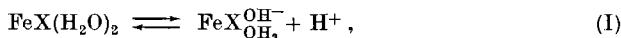


Fig. 1.

Titrationskurven der Eisen-X-Komplexe mit HCl und  $\{\text{NaOH}\}$  ( $[\text{Fe}]_t = 1,10 \cdot 10^{-3}$ ). Kurve A:  $\text{FeX}$ ; B:  $\{\text{NaFeX}\}$ ; C: Zugabe von HCl bzw.  $\{\text{NaOH}\}$  zu reinem Lösungsmittel.

Es verhält sich aber andererseits als recht starke zweiprotonige Säure. Der Äquivalenzpunkt  $a=1$  (Mole  $\{\text{NaOH}\}$  pro  $\{\text{FeX}\}$ ) ist durch einen noch gut bestimmbaren, derjenige bei  $a=2$  durch einen schwachen pH-Sprung ausgezeichnet. Gibt man noch mehr Lauge hinzu, so steigt das pH auf etwa 10 an und die Lösung beginnt sich zu trüben, indem Eisenhydroxyd oder Hydroxysalze ausfallen.

Da die Nitrilo-triessigsäure nur 4 von den 6 Wassermolekülen des Hexaquoeisen(III)-Ions zu ersetzen vermag, formulieren wir den Basenverbrauch durch das Teilchen  $\text{FeX}$  als Protonenabgabe aus dem komplex gebundenen Wasser, gemäß den Reaktionen:



Die quantitative Auswertung der Titrationskurven lieferte die Aciditätskonstanten:

$$pK_I = \lg K_{\text{Fe}^{III}\text{X}}^H = \lg \frac{[\text{FeX}]}{[\text{FeXOH}][\text{H}]} = 4,08 \pm 0,03. \quad (1)$$

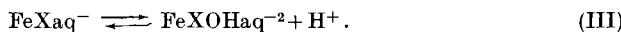
$$pK_{II} = \lg K_{\text{Fe}^{III}\text{X}(\text{OH})}^H = \lg \frac{[\text{FeXOH}]}{[\text{FeX}(\text{OH})_2][\text{H}]} = 7,77 \pm 0,02. \quad (2)$$

Folgende Einzelwerte sind gefunden worden:

1. Zwischen  $\text{pH} = 3,3-4,6$  ( $a = 0,16-0,74$ )
  - Kurve a:  $pK_I = 4,03; 4,08; 4,08; 4,05; 4,09; 4,06; 4,08$ .
  - Kurve b:  $4,07; 4,14; 4,10; 4,10; 4,10; 4,08; 4,07; 4,09; 4,08; 4,10$ .
2. Zwischen  $\text{pH} = 7,3-8,3$  ( $a = 1,28-1,80$ )
  - Kurve a:  $pK_{II} = 7,77; 7,78; 7,77; 7,77; 7,75; 7,74$ .
  - Kurve b:  $7,76; 7,80; 7,77; 7,77; 7,76; 7,75$ .

2. Der Eisen(II)-Komplex wurde durch Titration eines salzauren äquimolekularen Gemisches von  $\{\text{FeCl}_2\}$  und  $\{\text{Na}_3\text{X}\}$  mit  $\{\text{NaOH}\}$  an der Wasserstoffelektrode untersucht<sup>1)</sup>. Wie Fig. 1 zeigt, besitzt der  $\text{FeX}^-$ -Komplex sowohl basische als auch saure Eigenschaften, die beide allerdings sehr schwach ausgeprägt sind.

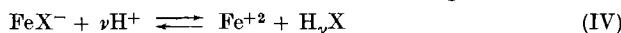
Die Säurewirkung kommt auch hier durch die Bildung eines Hydroxokomplexes zustande:



$$pK_{III} = \lg K_{\text{Fe}^{II}\text{X}}^H = \lg \frac{[\text{FeX}]}{[\text{FeXOH}][\text{H}]} = 10,6 \pm 0,2. \quad (3)$$

- Einzelwerte: Kurve a: ( $\text{pH} = 9,7-10,4$ ;  $a = 0,17-0,25$ )  
 $pK = 10,44; 10,55; 10,61; 10,63; 10,57$   
 Kurve b: ( $\text{pH} = 10,27; 10,32$ ;  $a = 0,25; 0,31$ )  
 $pK = 10,69; 10,60$ .

Die basischen Eigenschaften lassen sich bis hinunter zu  $\text{pH} = 4$  durch den Komplexzerfall nach der einfachen Gleichung



<sup>1)</sup> Die Lösungen wurden in einer Hydrierbirne gemischt, mit Pd-Kohle und Wasserstoff völlig aushydriert und dann durch eine Glasfritte in das Titrationsgefäß gedrückt. So wurden Ferrieisen-freie Titrationslösungen erhalten (vgl. Komplexone XVIII, S. 582).

befriedigend erklären. Die Berechnung der Komplexbildungskonstante erfolgt nach der in Artikel Komplexone XIX beschriebenen Methode und lieferte den für  $\mu = 0,1$  (KCl) gültigen Wert:

$$K_{Fe^{II}X}^X = \frac{[FeX]}{[Fe][X]} = 108,82 \pm 0,03^1)$$
 (4)

3. Diskussion der pK-Werte. Ein Vergleich der Aciditätskonstanten der Eisenkomplexe der Nitrilo-triessigsäure mit denjenigen der Äthylendiamin-tetraessigsäure-eisenkomplexe zeigt ein ganz unerwartetes Bild (siehe Tabelle I).

Tabelle I.

		pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>
Fe <sup>II</sup>	X	10,6	—
	Y	9,07	9,84
Fe <sup>III</sup>	X	4,08	7,77
	Y	7,49	9,41

Bei den Komplexen des zweiseitigen Eisens fällt besonders auf, dass das Teilchen FeX<sup>-</sup> weniger sauer ist als FeY<sup>-2</sup>, obwohl dessen negative Ladung kleiner ist und der Komplexbildner Y<sup>-4</sup> mehr Koordinationsstellen abzusättigen vermag als X<sup>-3</sup>. Im Artikel Komplexone XVIII<sup>2)</sup> haben wir gezeigt, dass im FeY<sup>-2</sup>-Komplex eine der vier Carboxylatgruppen frei herausragt und dafür eine Ecke des Koordinationsoktaeders durch eine Wassermolekel besetzt sein muss. Wäre der FeX<sup>-</sup>-Komplex ebenfalls oktaedrisch gebaut, so müsste er neben dem X<sup>-3</sup> noch zwei Wassermolekülen enthalten. Dass diese weniger sauer sein sollen als diejenige im FeY<sup>-2</sup> ist schwer verständlich. Hingegen erscheint es möglich, dass der FeX<sup>-</sup>-Komplex gar nicht oktaedrisch gebaut ist, sondern eine höher symmetrische tetraedrische Struktur besitzt, die erst durch die gleichzeitige Aufnahme eines Hydroxylions und einer Wassermolekel in die oktaedrische Form umklappt. Eine solche Hydroxyleinlagerung erfolgt natürlich weniger leicht als die Protonenabgabe aus schon koordinierten Wassermolekülen, womit der höhere pK-Wert von FeX<sup>-</sup> gegenüber FeY<sup>-2</sup> verständlich würde.

Bei den Komplexen des dreiwertigen Eisens muss man bedenken, dass die pK-Werte des FeX und diejenigen des FeY<sup>-</sup> die freie Energie verschiedenartiger Reaktionen messen. Beim Nitrilo-triacetatkomplex handelt es sich um eine Protonabgabe aus koordinierten Wassermolekülen nach Reaktion (I) und (II) und beim Komplex der Äthylen-

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

<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach & J. Heller, Helv. 34, 576 (1951)

diamin-tetraessigsäure um eine Hydroxyleinlagerung unter Sprennung eines Chelatringes.

Das Teilchen  $\text{FeX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  muss also eher mit dem Hexaaquo-eisenion  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$  verglichen werden, dessen pK-Werte 2,6 und 4,7 betragen (gültig für 25°C und ionale Stärke  $\mu = 0$ )<sup>1)</sup>. Bei diesem Vergleich fällt die grosse Differenz der beiden pK-Werte beim  $\text{FeX}$  auf ( $\Delta \text{pK} = 3,7$ ). Das entspricht einer grossen gegenseitigen Beeinflussung der beiden acidischen Protonen und dürfte zum Teil darauf zurückzuführen sein, dass beim  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$  die beiden Protonen aus zwei einander gegenüberliegenden, beim  $\text{FeX}(\text{H}_2\text{O})_2$  aber aus zwei benachbarten, einander stärker beeinflussenden Wassermolekülen stammen.

### B. Höhere Komplexe und Mischkomplexe.

1. Die Bildung eines Komplexes der Zusammensetzung  $\text{FeX}_2^{-3}$  geht aus der Titration eines äquimolekularen Gemisches von  $\text{FeX}$  und  $\{\text{Na}_2\text{HX}\}$  hervor (Fig. 2, Kurve B). Die Abweichungen der Kurve B von Kurve A (Titration des Teilchens  $\text{FeX}$  ohne Zusatz) zwischen den

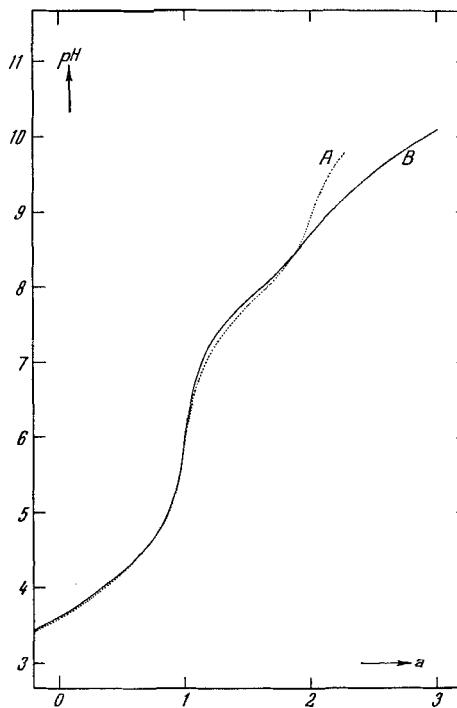


Fig. 2.

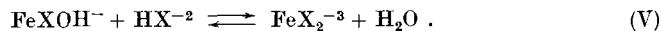
Neutralisationskurven des Nitrilo-triacetateisens(III).

Kurve A:  $\text{FeX}$  ( $[\text{FeX}]_t = 1,10_3 \cdot 10^{-3}$ ). B:  $\text{FeX} + \{\text{Na}_2\text{HX}\}$  ( $[\text{Fe}]_t = \frac{1}{2} [\text{X}]_t = 1,10_3 \cdot 10^{-3}$ ).

<sup>1)</sup> A. B. Lamb & A. G. Jaques, Am. Soc. **60**, 1215 (1938).

Abszissenwerten  $a = 0$  bis 1 sind zwar einfach darauf zurückzuführen, dass das Anion  $HX^{-2}$  basische Eigenschaften aufweist ( $HX^{-2} + H^+ \rightleftharpoons H_2X^-$  usw.). Die Unterschiede der beiden Kurven oberhalb pH 6 lassen sich aber nur durch die Annahme der Bildung des Komplexes  $FeX_2^{-3}$  deuten.

Beim Abszissenwert  $a = 1$  enthält die Lösung praktisch einzig die Teilchen  $FeXOH^-$  und  $HX^{-2}$ . Der weitere Laugenverbrauch erfolgt dann durch Protonenabgabe aus diesen zwei Teilchen, während die Bildung von  $FeX_2^{-3}$  im beobachteten pH-Gebiet keine Hydroxylionen benötigt:



Für dieses Gebiet der Neutralisationskurve B gelten also:

$$\begin{aligned} [Fe^{III}]_t &= \sum_{i=0}^2 [FeX(OH)_i] + [Fe^{III}X_2] \\ &= \beta_{III}[Fe^{III}X] + [Fe^{III}X_2]. \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} [X]_t &= \sum_{i=0}^2 [Fe^{III}X(OH)_i] + 2[Fe^{III}X_2] + \sum_{j=0}^3 [H_jX] \\ &= \beta_{III}[Fe^{III}X] + 2[Fe^{III}X_2] + \alpha[X]. \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} [OH]_t &= a \cdot [Fe^{III}]_t = \sum_{i=0}^2 i[Fe^{III}X(OH)_i] + [X] + [OH] \\ &= \gamma_{III}[Fe^{III}X] + [X] + K_w[H]^{-1}. \end{aligned} \quad (7)$$

Die in den Ausdrücken verwendeten Verteilungsfunktionen  $\alpha$ ,  $\beta_{III}$  und  $\gamma_{III}$  ( $\beta$  und  $\gamma$  tragen die Indizierung III, da es sich um III-wertiges Eisen handelt), haben dabei die folgende Bedeutung:

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 + [H] K_{HX}^H + [H]^2 \bar{K}_{H_2X}^H + [H]^3 \bar{K}_{H_3X}^H, \\ \beta_{III} &= 1 + [H]^{-1} K_{Fe^{III}X}^H + [H]^{-2} \bar{K}_{Fe^{III}XOH}^H, \\ \gamma_{III} &= [H]^{-1} K_{Fe^{III}X}^H + 2[H]^{-2} \bar{K}_{Fe^{III}XOH}^H. \end{aligned}$$

Die drei Gleichungen (5), (6), (7) wurden mit Hilfe der Determinantenmethode aufgelöst und die dabei erhaltenen Konzentrationen  $[FeX]$   $[FeX_2]$  und  $[X]$  in den Massenwirkungsausdruck eingesetzt:

$$K_{Fe^{III}X_2}^X = \frac{[FeX_2]}{[FeX] \cdot [X]} = 10^{8,3 \pm 0,5}. \quad (8)$$

Aus verschiedenen Punkten von zwei Titrationskurven a und b wurden dabei folgende Einzelwerte gefunden:

- a) pH = 7,2—8,2; lg K = 8,37; 8,39; 8,33; 8,24; 8,23; 8,16.
- b) pH = 7,5—8,6; lg K = 8,50; 8,28; 8,42; 8,41; 8,37; 8,31; 8,13.

Trotz der bedeutenden Grösse dieser Bildungskonstanten entsteht nur wenig vom Teilchen  $FeX_2^{-3}$ , weil es bei höherem pH wieder in  $FeX(OH)_2^{-2}$  und  $HX^{-2}$  übergeht. Deshalb ist die beschriebene Bestimmungsmethode auch sehr empfindlich auf pH-Messfehler, Konzentrationsfehler und kleine Fehler in den Konstanten, die für die Be-

rechnung der Verteilungsfunktionen verwendet werden. So verursacht z. B. eine Änderung von  $\lg K_{\text{FeIII}X}^H$  von 4,08 auf 4,02 eine Verkleinerung der Komplexbildungskonstanten des  $\text{FeX}_2^{-3}$  von  $10^{8,3}$  auf  $10^{7,8}$ .

2. Acetat-Mischkomplexe des FeX. Die Anlagerung von Acetationen an das Teilchen FeX sollte sich bei der Neutralisation eines Gemisches von FeX und Essigsäure bemerkbar machen. In der Tat weicht eine derartige Neutralisationskurve etwas ab von der Form, die berechnet werden kann unter der Annahme, dass sich lediglich folgende Prozesse nacheinander abspielen:  $\text{FeX} \rightleftharpoons \text{FeXOH}^-$ ;  $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Ac}^-$ ;  $\text{FeXOH}^- \rightleftharpoons \text{FeX}(\text{OH})_2^{-2}$ . Die Unterschiede sind aber für eine Berechnung der Bildungsenergien der Zwischenkomplexe zu gering.

## II. Redoxmessungen.

1. Experimentelles. Für die Redoxmessungen wurden Titrationen von  $\{\text{FeSO}_4\}$  in Gegenwart überschüssigen Nitrilo-triacetates mit elementarem Brom als Masslösung an einer Goldelektrode durchgeführt. Mit Puffersubstanzen und  $\{\text{KCl}\}$  wurde dabei der pH-Wert und die ionale Stärke ( $\mu = 0,1$ ) konstant gehalten. Die zu titrierende Lösung wurde wieder in einer Hydrierbirne angesetzt, nach Zugabe von Pd-Kohle mit Wasserstoff gesättigt und dann durch eine an das Hydiergefäß angeschmolzene Glasfilterplatte direkt in das Titrationsgefäß gepresst. Das Ende der Oxydation, dem Oxydationsgrad 1 entsprechend ( $a = 1$ ), wird durch einen gut bestimmmbaren Potentialsprung angezeigt. Damit findet man auch das Potential bei  $a = 0,5$ . Es sei im folgenden Mittelpunktspotential ( $E_M$ ) genannt (vgl. Fig. 3). Alle Rechnungen wurden mit solchen Mittelpunktspotentialen durchgeführt. Die Messwerte sind in der Tabelle II enthalten.

Tabelle II.

pH	Puffer	$[\text{X}] \cdot 10^3$	$E_M^{\text{exp.}}$ (mV)	$E_M^{\text{ber.}}$ (mV)	$[\text{FeXAc}]$ %	$[\text{FeX}]$ %	$[\text{FeXOH}]$ %	$[\text{FeX}_2]$ %
3,89 <sub>1</sub>	Acetat	4,40 <sub>9</sub>	270,7	271,1	76,4	7,6	4,9	11,2
4,27 <sub>2</sub>	Acetat	1,55 <sub>4</sub>	276,6	273,7	74,5	7,4	11,5	6,6
4,31 <sub>0</sub>	Acetat	1,55 <sub>4</sub>	274,4	272,6	73,3	7,3	12,5	6,9
4,33 <sub>4</sub>	Acetat	1,55 <sub>4</sub>	273,8	272,0	72,5	7,2	13,1	7,1
4,40 <sub>5</sub>	Acetat	4,40 <sub>9</sub>	257,9	258,7	56,1	5,6	11,8	26,6
4,42 <sub>2</sub>	Acetat	1,55 <sub>4</sub>	274,8	269,7	69,5	7,0	15,2	8,3
4,49 <sub>1</sub>	Acetat	1,55 <sub>4</sub>	264,3	267,7	66,8	6,7	17,2	9,4
4,53 <sub>0</sub>	Acetat	4,40 <sub>9</sub>	256,1	255,1	49,7	5,0	14,0	31,2
4,73 <sub>1</sub>	Acetat	4,40 <sub>9</sub>	250,7	248,8	39,5	4,0	17,6	39,0
4,91 <sub>6</sub>	Acetat	4,40 <sub>9</sub>	239,0	241,6	30,2	3,0	20,9	46,0
5,19 <sub>2</sub>	Acetat	4,40 <sub>9</sub>	230,0	229,9	19,2	1,9	24,8	54,2
8,02 <sub>1</sub>	Veronal	2,07 <sub>2</sub>	73,1	68,6	—	—	—	—
8,05 <sub>2</sub>	Veronal	4,14 <sub>4</sub>	68,3	58,5	—	—	—	—

Die totale Eisenkonzentration betrug bei allen Versuchen  $7,35_3 \cdot 10^{-4}$ .

Die berechneten Mittelpunktpotentiale ( $E_M^{\text{ber.}}$ ) wurden mit folgenden Konstanten ermittelt:

$$E_0 = 329,5 \text{ mV}; K_{\text{FeIII}X_2}^X = 2,8 \cdot 10^8; K_{\text{FeIII}X\text{Ac}}^{\text{Ac}} = 2,0 \cdot 10^2; K_{\text{FeII}X}^X = 6,6 \cdot 10^8.$$

Bei der Berechnung der Mittelpunktpotentiale in Veronalpuffern wurde die Bildung von  $\text{FeX}_2^{-4}$  nicht berücksichtigt.

2. Die Resultate. Als Puffersubstanz wurde, abgesehen von 2 Fällen, Acetat verwendet. Alle Lösungen enthielten dabei dieselbe Menge Natriumacetat ( $c = 5 \cdot 10^{-2}$ ) und unterschieden sich nur im Gehalt an Essigsäure. Die  $E_M$ -Werte sind in diesen Puffern sowohl vom pH als auch vom Verhältnis  $[X]_b/[Fe]_t = x$  abhängig. Das muss natürlich so sein, da in diesem pH-Gebiet (3,9 bis 5,2) das Teilchen  $FeX$  in

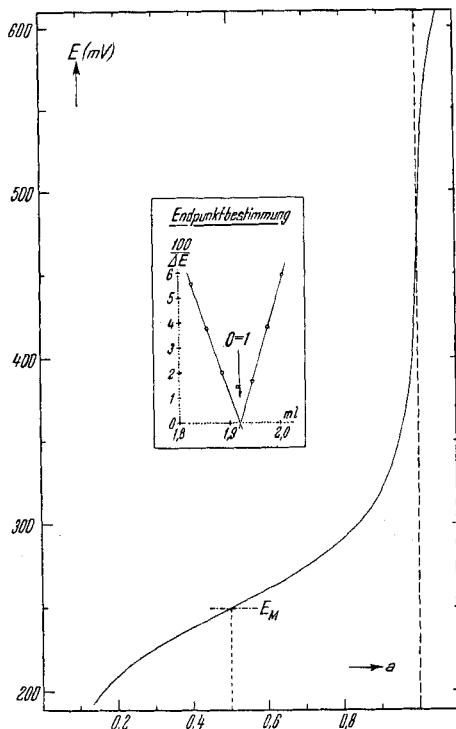


Fig. 3.

Oxydationskurve des Eisens mit Brom in Gegenwart von Nitriolo-triessigsäure bei  $pH = 4,73$ .

$FeXOH^-$  übergeht (Reaktion (I)) und weiter das Ferro-eisen zum Teil als freies  $Fe^{+2}$ -Ion und zum andern Teil als  $FeX^-$ -Komplex vorkommt, so dass auch das Gleichgewicht (IV) zu berücksichtigen ist. Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten dieser beiden Reaktionen (Gleichungen (1) und (4)) kann die Abhängigkeit der Mittelpunktpotentiale vom pH und vom Verhältnis  $x$  berechnet werden. Der Vergleich mit den experimentellen Werten ergab aber, dass außer (I) und (IV) noch andere Reaktionen das Redoxgleichgewicht beeinflussen müssen (vgl. Fig. 4 Kurven A und A' mit B und B'):

a. Die experimentell gefundene Abhängigkeit der Mittelpunktpotentiale vom Verhältnis  $x$  ist bei konstant gehaltenen pH grösser

als sie sich mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten von (IV) berechnen lässt.

b. Die Abhängigkeit der Mittelpunktpotentiale vom pH ist bei konstantem Verhältnis x kleiner als sie sein sollte, wenn lediglich die Prozesse (I) und (IV) massgebend wären.

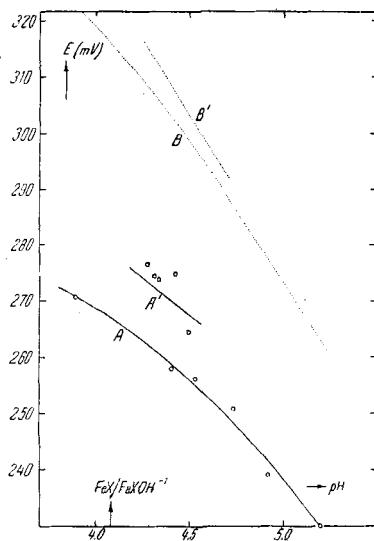


Fig. 4.

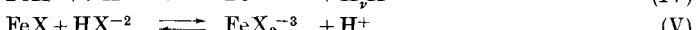
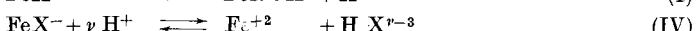
Die Abhängigkeit der Mittelpunktpotentiale vom pH und vom Verhältnis  $[X]_t/[Fe]_t$ .  
Kurve A:  $[Fe]_t = 7,35 \cdot 10^{-4}$ ;  $[X]_t = 4,40 \cdot 10^{-3}$ .

Kurve A':  $[Fe]_t = 7,35 \cdot 10^{-4}$ ;  $[X]_t = 1,55 \cdot 10^{-3}$ .

Kurve B: Kurve A berechnet ohne Berücksichtigung der Bildung von Acetatmischkomplex und höherem Komplex.

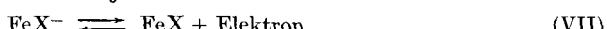
Kurve B': Kurve A' berechnet ohne Berücksichtigung der Bildung von Acetatmischkomplex und höherem Komplex.

Das unter a Gesagte beweist das Auftreten von höheren Komplexen, also von  $FeX_2^{-3}$ , Beobachtung b das Auftreten von Mischkomplexen mit der verwendeten Puffersubstanz, also  $FeXAc^-$ . Dem Redoxgleichgewicht sind somit folgende Reaktionen überlagert:



Um die Beobachtungen auch quantitativ zu verstehen, müssen wir aus den gemessenen  $E_M$ -Werten die folgenden drei Größen berechnen:

a) Das Normalpotential  $E_0$  der Reaktion:



welches in die Gleichung

$$E = E_0 + s \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}_2]}{[\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}]} \quad (9)$$

eingeht.

b) Die Bildungskonstante des höheren Komplexes  $\text{FeX}_2^{-3}$ :

$$K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}_2}^{\text{X}} = \frac{[\text{FeX}_2]}{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}] \cdot [\text{X}]} \quad (8)$$

c) Die Bildungskonstante des Mischkomplexes  $\text{FeXAc}^-$ :

$$K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{XAc}}^{\text{Ac}} = \frac{[\text{FeXAc}]}{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}] \cdot [\text{Ac}]} \quad (10)$$

Die Ermittlung dieser drei Grössen erfolgte mit Hilfe der folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{\text{III}}]_t &= \sum_{i=0}^2 [\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}(\text{OH})_i] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}_2] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{XAc}] \\ &= [\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}] \{ \beta_{\text{III}} + [\text{X}] \cdot K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}_2}^{\text{X}} + [\text{Ac}] \cdot K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{XAc}}^{\text{Ac}} \}. \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{\text{II}}]_t &= [\text{Fe}^{\text{II}}] + \sum_{y=0}^1 [\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}(\text{OH})_y] \\ &= [\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}] \left[ \beta_{\text{II}} + \frac{1}{[\text{X}] \cdot K_{\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}}^{\text{X}}} \right]. \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} [\text{X}]_t &= \sum_{j=0}^3 [\text{H}_j\text{X}] + \sum_{i=0}^2 [\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}(\text{OH})_i] + \sum_{y=0}^1 [\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}(\text{OH})_y] + [\text{FeX}_2] + [\text{FeXAc}] \\ &= \alpha \cdot [\text{X}] + [\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}] \{ \beta_{\text{III}} + 2 \cdot [\text{X}] \cdot K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}_2}^{\text{X}} + [\text{Ac}] \cdot K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{XAc}}^{\text{Ac}} \} + \beta_{\text{II}} [\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}] \end{aligned} \quad (13)$$

Die Verteilungsfunktion  $\beta_{\text{II}}$  hat dabei die analoge Bedeutung wie  $\beta_{\text{III}}$ , nämlich:

$$\beta_{\text{II}} \equiv 1 + \frac{1}{[\text{H}] \cdot K_{\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}}^{\text{H}}}.$$

Die Kombination von (11) und (12) mit (9), unter Berücksichtigung, dass im Mittelpunkt der Titration die Totalkonzentrationen an zweiwertigen und dreiwertigen Eisen gleich gross und gleich der Hälfte der totalen Eisenkonzentration sind, liefert:

$$E_M = E_0 + s \cdot \lg \frac{\beta_{\text{II}} + \frac{1}{[\text{X}] K_{\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}}^{\text{X}}}}{\beta_{\text{III}} + [\text{X}] \cdot K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}_2}^{\text{X}} + [\text{Ac}] \cdot K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{XAc}}^{\text{Ac}}} \quad (14)$$

Die Kombination von (11), (12) und (13) ergibt:

$$[\text{X}]_t = \frac{1}{2} \cdot c_{\text{Fe}} \left\{ \frac{\beta_{\text{III}} + 2 [\text{X}] \cdot K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}_2}^{\text{X}} + [\text{Ac}] \cdot K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{XAc}}^{\text{Ac}}}{\beta_{\text{III}} + [\text{X}] \cdot K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}_2}^{\text{X}} + [\text{Ac}] \cdot K_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{XAc}}^{\text{Ac}}} + \frac{\beta_{\text{II}} \cdot [\text{X}] \cdot K_{\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}}^{\text{X}}}{\beta_{\text{II}} \cdot [\text{X}] \cdot K_{\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}}^{\text{X}} + 1} \right\} + \alpha \cdot [\text{X}] \quad (15)$$

Da die Acetatkonzentration ca. 70mal grösser ist als die Eisenkonzentration, darf sie als konstant angesehen und  $[\text{Ac}]_t$  in den Glei-

chungen der Totalkonzentration [Ac] gleichgesetzt werden. Aus (14) und (15) kann sodann die Unbekannte [X] eliminieren, wobei man eine Gleichung erhält, die neben bekannten Konstanten und Messgrößen nurmehr die drei gesuchten Konstanten  $K_{Fe^{III}X_2}^X$ ,  $K_{Fe^{III}XAc}^{Ac}$  und  $E_0$  enthält. Aus mindestens drei experimentellen Messpunkten können diese Unbekannten ermittelt werden. Ihre Auffindung erfolgte durch sukzessive Näherung, mit folgendem Ergebnis:

$$E_0 = 329,5 \pm 5 \text{ mV (gegen die NWE).} \quad (16)$$

$$K_{Fe^{III}X_2}^X = 10^{8,45 \pm 0,4}. \quad (17)$$

$$K_{Fe^{III}Ac}^{Ac} = 10^{2,3 \pm 0,3}. \quad (18)$$

Der durch diese Redoxmessungen erhaltene Wert für  $K_{Fe^{III}X_2}^X$  stimmt also recht gut mit dem aus acidimetrischen Titrationen stammenden Wert (Gleichung (8)) überein.

Da die Bildungskonstante des Eisen(II)-Komplexes  $FeX^-$  bekannt ist, ist mit  $E_0$  auch diejenige des Eisen(III)-Komplexes gegeben:

$$K_{Fe^{III}X}^X = \frac{[FeX]}{[Fe][X]} = K_{Fe^{II}X}^X \cdot 10^{\frac{\pi_0 - E_0}{S}}. \quad (19)$$

Dabei bedeutet  $\pi_0$  das formale Redoxpotential  $Fe^{+3}/Fe^{+2}$  ( $= 0,741$  Volt<sup>1)</sup>) bei  $20^\circ C$  und  $\mu = 0,1$ ;  $s = RT/F \cdot \lg e$ . Damit erhält man:

$$K_{Fe^{III}X}^X = 10^{15,87 \pm 0,2}. \quad (20)$$

Um die Resultate zu prüfen, sind nun umgekehrt aus den gefundenen Gleichgewichtskonstanten die  $E_M$ -Werte zurückberechnet worden. Den Vergleich der Messwerte und der berechneten Daten liefert Tabelle II. Da alle Messungen bei derselben Acetatkonzentration durchgeführt worden sind, macht sich die eventuelle Anwesenheit eines Komplexes der Zusammensetzung  $FeXAc_2^{-2}$  in keiner Weise bemerkbar. Wir werden aber in einer weiteren Arbeit zeigen, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen ( $c_{Ac} = 5 \cdot 10^{-2}$ ) die Bildung dieses in unseren Rechnungen nicht berücksichtigten Dikomplexes sehr gering ist.

Die letzten beiden Zeilen der Tabelle II betreffen Messungen in Veronalpuffern. Die Mittelpunktpotentiale sind hier höher als die mit Hilfe der Gleichgewichte (I), (II), (IV) und (V) berechneten Werte. Das bedeutet eine gegenüber den Acetatpuffern stärkere komplexe Bindung des Ferro Eisens, wahrscheinlich in Form des höheren Komplexes  $FeX_2^{-4}$ . Unter der Annahme, dass sich ein solcher bildet, bekommt man für seine Bildungskonstante einen Wert von etwa:

$$K_{Fe^{II}X_2}^X = \frac{[Fe^{II}X_2]}{[Fe^{II}X][X]} \cong 10^4.$$

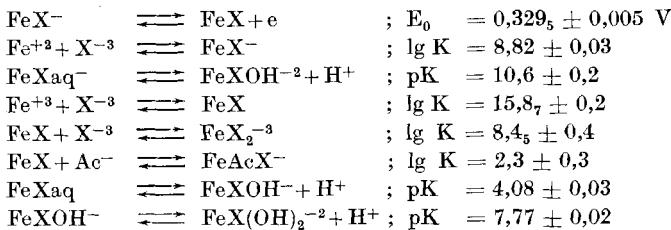
Dieser Wert ist jedoch mit einer grossen Unsicherheit behaftet.

---

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach & J. Heller, Helv. 34, 586 (1951), Fussnote.

### Zusammenfassung.

Durch acidimetrische Titrationen und Redoxmessungen wurden die Gleichgewichtskonstanten der folgenden Reaktionen bestimmt:



$\text{X}^{-3}$  bedeutet dabei das Anion der Nitrilo-triessigsäure und  $\text{Ac}^-$  das Acetation. Die Werte gelten für ein Lösungsmittel der ionalen Stärke 0,1 (KCl) und bei  $20^\circ\text{C}$ .

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 227. Über den Photodichroismus fester Carotinoid-Lösungen I

von Robert Landolt † und Werner Kuhn.

(8. VIII. 51.)

### 1. Problemstellung.

Die Beschreibung der optischen Eigenschaften von Molekülen umfasst in erster Linie die Lage und Intensität der Absorptionsbanden. Die Tatsache, dass Licht einer bestimmten Frequenz, etwa der Frequenz  $\nu_0$ , absorbiert wird, entspricht dabei dem Auftreten einer Resonanz, d. h. dem Zusammenfallen der Frequenz des einfallenden Lichtes mit der Frequenz  $\nu_0$  eines in der freien Moleköl möglichen Schwingungsvorganges.

Beschreiben wir diesen Vorgang genauer, so zeigt es sich, dass wir jeder von einer Moleköl betätigten Absorptionsbande nicht nur eine Frequenz  $\nu_0$ , sondern auch ein durch Verschiebung elektrischer Ladungen in der Moleköl hervorgebrachtes, in bestimmter Weise schwingendes elektrisches Moment zuordnen müssen. Das einer Bande zuzuordnende Streumoment ist im allgemeinen in einer von Fall zu Fall verschiedenen Weise in bestimmten Gruppen in der Moleköl lokalisiert und zum Molekölgerüst orientiert. Es zeigt sich, dass das Streumoment in vielen Fällen über erhebliche räumliche Bezirke der Moleköl ausgebreitet ist.

Wir erwähnen als Beispiel, dass die modellmässige Bedeutung der optischen Aktivität darin besteht, dass das einer optischen Absorptionsbande zuzuordnende Streumoment Komponenten in verschiedenen Teilen der Moleköl besitzt und dass diese Kom-