

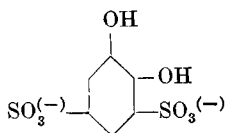
61. Metallindikatoren III. Die Komplexbildung der Brenzcatechin-3,5-disulfosäure (= Tiron) mit dem Eisen(III)-ion

von G. Schwarzenbach und A. Willi.

(26. I. 51.)

Das Salz der Brenzcatechindisulfosäure mit dem Anion der Konstitution I, für welches das Zeichen H_2Bz^{-2} verwendet sei, ist von Yoe & Jones¹⁾ zur photometrischen Bestimmung des Eisens und Titans vorgeschlagen und „Tiron“ genannt worden. Wir fanden nun, dass diese Verbindung auch mit Vorteil bei der komplexometrischen Titration des Eisens mit Äthylendiamin-tetraacetat als Indikator verwendet werden kann und haben deshalb die Vorgänge, die sich bei den Farbreaktionen abspielen, quantitativ untersucht.

In saurer Lösung (pH = 1–3) liefert I mit Fe^{III} eine grünblaue, zwischen pH = 3 und 5 eine violette und in alkalischer Lösung (pH > 7) eine tiefrote Färbung. Ähnlich ist es ja beim Brenzcatechin selbst²⁾.



I H_2Bz^{-2}

Yoe & Jones¹⁾ sowie Harvey & Manning³⁾ zeigten, dass die dabei entstehenden Verbindungen die Komponenten Fe und Bz in verschiedenem Verhältnis enthalten, nämlich 1:1 beim Blau, 1:2 beim Violett und 1:3 beim Rot. Wir können diese Angaben bestätigen, haben aber darüber hinaus gefunden, dass in saurer Lösung zwei blaugrüne Partikeln miteinander im Gleichgewicht sind, denen die Zusammensetzung FeHBz und FeBz^- zukommt. Die Lichtabsorption der violetten Lösung wird bedingt durch das Ion FeBz_2^{-5} und diejenige der roten Lösung durch FeBz_3^{-9} . Beim Zusammengeben des Tiron mit dem Nitrilo-triacetatkomplex des Eisens in einem Acetatpuffer findet nicht etwa ein Austausch von X^{-3} ($= [\text{N}(\text{CH}_2\text{—CO}_2)_3]^{-3}$) durch Bz^{-4} statt, sondern die beiden Reaktionspartner treten zu einem Mischkomplex $\text{Fe}(\text{X})(\text{Bz})^{-7}$ zusammen, welcher blauviolett ist. Über die Bildungskonstanten dieser fünf farbigen Komplexionen soll hier Auskunft gegeben werden.

¹⁾ J. H. Yoe & A. L. Jones, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **16**, 111 (1944).

²⁾ R. F. Weinland & K. Binder, B. **45**, 148, 1113 (1912).

³⁾ A. E. Harvey & D. L. Manning, Am. Soc. **72**, 4488 (1950).

Als experimentelle Bestimmungsstücke zur Aufklärung der Gleichgewichte dienten: A. Potentiometrisch aufgenommene Neutralisationskurven bei Abwesenheit und bei Gegenwart verschiedener Mengen Eisensalz. B. Spektralphotometrische Messungen, nämlich sog. *Job*-Diagramme.

Die Indizierung der Gleichgewichtskonstanten geschieht nach dem früher verwendeten Schema¹⁾, gemäss folgender Definitionsgleichungen:

$$\begin{aligned} K_{\text{HBz}}^{\text{H}} &\equiv \frac{[\text{HBz}]}{[\text{H}] \cdot [\text{Bz}]} = 10^{12,6 (\pm 0,2)}; & K_{\text{H}_2\text{Bz}}^{\text{H}} &\equiv \frac{[\text{H}_2\text{Bz}]}{[\text{H}] \cdot [\text{HBz}]} = 10^{+7,66 (\pm 0,02)}, \\ K_{\text{FeBz}}^{\text{Bz}} &\equiv \frac{[\text{FeBz}]}{[\text{Fe}] \cdot [\text{Bz}]} = 10^{20,7 (\pm 0,2)}; & K_{\text{FeBz}_2}^{\text{Bz}} &\equiv \frac{[\text{Fe}(\text{Bz})_2]}{[\text{Bz}] \cdot [\text{FeBz}]} = 10^{15,2 (\pm 0,2)}, \\ K_{\text{FeBz}_3}^{\text{Bz}} &\equiv \frac{[\text{Fe}(\text{Bz})_3]}{[\text{Bz}] \cdot [\text{Fe}(\text{Bz})_2]} = 10^{11,0 (\pm 0,2)}; & K_{\text{FeHBz}}^{\text{H}} &\equiv \frac{[\text{FeHBz}]}{[\text{H}] \cdot [\text{FeBz}]} = 10^{1,8 (\pm 0,2)}, \\ K_{\text{FeHBz}}^{\text{Fe}} &\equiv \frac{[\text{FeHBz}]}{[\text{Fe}] \cdot [\text{HBz}]} = 10^{10,0 (\pm 0,2)}. \end{aligned}$$

Die angeführten Zahlen, mit denen wir die Resultate dieser Untersuchung vorwegnehmen, gelten für eine Temperatur von 20–22° und ein Lösungsmittel von der ionalen Stärke 0,1 (erreicht durch den jeweils notwendigen Zusatz von Kaliumchlorid). Die Ausdrücke in eckigen Klammern bedeuten Konzentrationen. Im folgenden wird mit $[\text{Fe}]_t$ bzw. $[\text{Bz}]_t$ die Totalkonzentration einer Lösung an Eisen bzw. Tiron bezeichnet. Mit a wird der scheinbare Neutralisationsgrad des Protonendonators H_2Bz^{-2} bezeichnet, d.h. die Anzahl Formelgewichte $\{\text{NaOH}\}$, welche pro Formelgewicht Tiron zugefügt worden sind, und g bedeutet den wahren Neutralisationsgrad von H_2Bz^{-2} :

$$g \equiv a + \frac{[\text{H}] - [\text{OH}]}{[\text{Bz}]_t} \quad (1)$$

A. Potentiometrische Messungen.

1. Aciditätskonstanten. Die beiden oben angegebenen pK-Werte 7,66 und 12,6 des Brenzcatechindisulfonates berechneten wir aus Titrationskurven, die mit Hilfe der Wasserstoffelektrode aufgenommen wurden (Kurve A, Fig. 1). Die Acidität der zweiten der beiden phenolischen Hydroxylgruppen ist also sehr gering, und deshalb ist die Konstante K_{Bz}^{H} mit einem ziemlich grossen Fehler behaftet. Als Ionenprodukt des Wassers diente für die Berechnung ein Wert, der mit derselben Anordnung und in demselben Lösungsmittel speziell bestimmt worden war, nämlich: $K_w = 1,15 \cdot 10^{-14}$ (siehe Kurve der HCl, Fig. 1).

Für die Aufnahme der Neutralisationskurven bei Gegenwart von Eisen wurde die frisch bereitete Tironlösung mit einer Lösung von FeCl_3 , die zur Verhinderung der

¹⁾ G. Schwarzenbach, Helv. **33**, 947 (1950).

Hydrolyse etwas überschüssige HCl enthält, im gewünschten Verhältnis gemischt und gleich darauf mit NaOH an der Glaselektrode titriert. Der Säureüberschuss der Eisenchloridlösung wurde in einer Vortitration nach Zugabe von Nitrilotriacetat ermittelt.

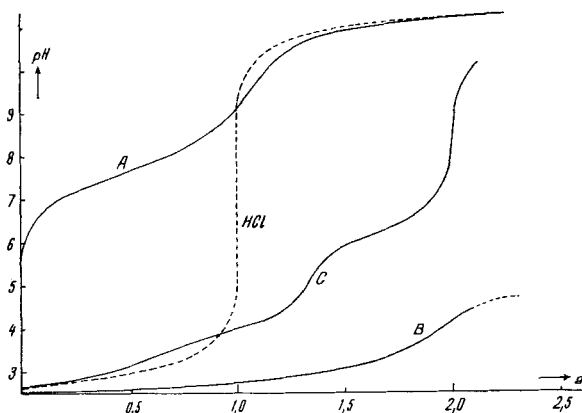
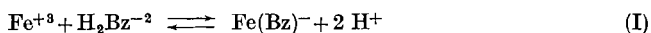


Fig. 1.

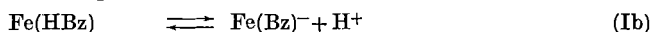
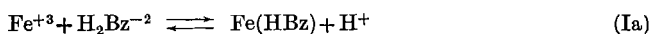
Neutralisationskurven von Brenzcatechindisulfonat $\{\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Bz}]\}$ in 0,1-n. KCl. A: ohne weiteren Zusatz, $c = 2,2 \cdot 10^{-3}$. B: $[\text{H}_2\text{Bz}]_t = [\text{Fe}]_t = 1,99 \cdot 10^{-3}$. C: $[\text{H}_2\text{Bz}]_t = 3,33 \cdot 10^{-3}$ und $[\text{Fe}]_t = 1,11 \cdot 10^{-3}$. Gestrichelte Kurve: HCl, $c = 2 \cdot 10^{-3}$.

2. Kurve B, Figur 1, gilt für ein äquimolekulares Gemisch $[\text{Fe}]_t : [\text{Bz}]_t = 1:1$. Beim Abszissenwert 0 ist die überschüssige HCl bereits neutralisiert. Die beiden Protonen des Tironen treten also bei Gegenwart von Eisen in einem sehr tief liegenden Puffergebiet aus, nämlich zwischen den pH-Werten 2,5 und 4. Nach Überschreiten des deutlichen Endpunktssprunges bei $a = 2$ verändert sich die Farbe der Lösung allmählich von Blau nach Violett und die pH-Werte werden unkonstant, weil sich ein Niederschlag zu bilden beginnt.

Die Wasserstoffionen, die in diesem Puffergebiet neutralisiert werden, verdanken ihre Entstehung ausschliesslich dem Vorgang (I). Zwar erfolgt auch die Hydrolyse des Eisenions zu $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ in diesem pH-Gebiet¹⁾. Wie die photometrischen Messungen zeigten, liegt aber das Eisen schon beim Abszissenwert $a = 0$ praktisch ganz als Tironkomplex vor.



Eine exakte rechnerische Auswertung des Puffergebietes ist deshalb nicht möglich, weil es sehr tief liegt, beträgt doch der wahre Neutralisationsgrad g bei $a = 0$ bereits 1,86. Deshalb kann man der Äquivalentkurve auch nicht entnehmen, ob sich der Komplex $\text{Fe}(\text{Bz})^{-}$ in einem Schritt bildet oder ob man zwischen den beiden Stufen (Ia) und (Ib) zu unterscheiden hat:



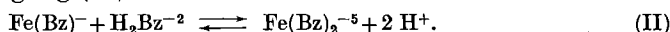
¹⁾ A. B. Lamb & A. G. Jacques, Am. Soc. **60**, 1215 (1938).

Die extinktiometrischen Messungen zeigten aber eindeutig, dass sich die Reaktion in der Tat in Stufen vollzieht, und dass die Gleichgewichtskonstante von (Ia) derart gross ist, dass innerhalb des Puffergebietes der Äquivalentkurve nur noch das Gleichgewicht (Ib) berücksichtigt werden muss. Die rechnerische Auswertung geschah deshalb mit Hilfe der Gleichungen (2), die für fünf Punkte des Puffergebietes mit a -Werten zwischen $-0,17$ und $+1,32$ nach $[\text{FeHBz}]$ und $[\text{FeBz}]$ aufgelöst wurden.

$$\left. \begin{aligned} [\text{Fe}]_t &= [\text{Bz}]_t = c = [\text{FeHBz}] + [\text{FeBz}] \\ c \cdot g &= [\text{FeHBz}] + 2[\text{FeBz}] \end{aligned} \right\} (2)$$

Damit erhielten wir fünf Einzelwerte für die Gleichgewichtskonstante von (Ib), welche zwischen $1,2 \cdot 10^{-2}$ und $3,2 \cdot 10^{-2}$ lagen und den folgenden Mittelwert lieferten: $K_{\text{FeHBz}}^{\text{H}} = 50$. Die grosse Fehlerbreite ist eben dadurch bedingt, dass es sich bei FeHBz um eine recht starke Säure handelt.

3. (1:3)-Kurve. Kurve C, Figur 1, zeigt die Neutralisation von Tiron bei Gegenwart von nur $\frac{1}{3}$ Formelgewicht Eisen: $[\text{Fe}]_t = 10^{-3}$, $[\text{Bz}]_t = 3 \cdot 10^{-3}$. Man kann deutlich drei Puffergebiete unterscheiden. Das erste zwischen $a=0$ und $a=\frac{4}{3}$ entspricht genau dem Puffergebiet der Äquivalentkurve, also dem Vorgang (I). Das zweite Puffergebiet zwischen $a=\frac{2}{3}$ und $a=\frac{3}{3}$ durchläuft das pH-Gebiet 3,4 bis 4,8. Hier spielt sich der Vorgang (II) ab:



Eine Zwischenstufe der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{Bz})(\text{HBz})^{-4}$ tritt hier nicht auf. Dass dem so ist, beweist die gute Konstanz des Massenwirkungsausdruckes für (II), wenn man die Partikelkonzentrationen mit Hilfe der Gleichungen (3) aus verschiedenen Punkten des Puffergebietes berechnet und den Massenwirkungsausdruck bildet.

$$\left. \begin{aligned} [\text{Fe}]_t &= c/3 = [\text{FeBz}] + [\text{Fe}(\text{Bz})_2] \\ [\text{Bz}]_t &= c = [\text{H}_2\text{Bz}] + [\text{FeBz}] + 2[\text{Fe}(\text{Bz})_2] \\ c \cdot g &= 2[\text{FeBz}] + 4[\text{Fe}(\text{Bz})_2] \end{aligned} \right\} (3)$$

Aus 11 Punkten mit a -Werten zwischen 0,887 und 1,267 wurden 11 Werte für K_{II} erhalten, die alle zwischen $9,5 \cdot 10^{-6}$ und $10,6 \cdot 10^{-6}$ lagen und für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (II) den folgenden Mittelwert ergaben:

$$\underline{K_{\text{II}} = 9,7 (\pm 0,2) \cdot 10^{-6}}$$

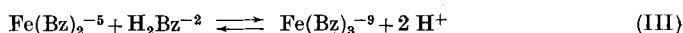
und damit finden wir für:

$$K_{\text{FeBz}_2}^{\text{Bz}} = K_{\text{II}} \cdot K_{\text{HBz}}^{\text{H}} \cdot K_{\text{H}_2\text{Bz}}^{\text{H}} = 1,4 (\pm 0,6) \cdot 10^{15}.$$

Man beachte, dass diese letztere Konstante weniger genau ist als K_{II} , wegen der Unsicherheit von $K_{\text{HBz}}^{\text{H}}$.

Das dritte Puffergebiet der Kurve C, welches bei $a=\frac{4}{3}$ beginnt und bei $a=2$ durch einen kräftigen pH-Sprung abgeschlossen wird,

durchläuft das pH-Gebiet 5 bis 7 und verdankt seine Entstehung der Reaktion (III):



Seine Auswertung geschah mit Hilfe der Gleichungen (4):

$$\left. \begin{aligned} [\text{Fe}]_t &= c/3 = [\text{Fe}(\text{Bz})_2] + [\text{Fe}(\text{Bz})_3] \\ [\text{Bz}]_t &= c = \alpha \cdot [\text{H}_2\text{Bz}] + 2[\text{Fe}(\text{Bz})_2] + 3[\text{Fe}(\text{Bz})_3] \\ c \cdot g &= \beta \cdot [\text{H}_2\text{Bz}] + 4[\text{Fe}(\text{Bz})_2] + 6[\text{Fe}(\text{Bz})_3] \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

wobei: $\alpha \equiv 1 + 1/[\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{Bz}}^{\text{H}}$ und: $\beta \equiv 1/[\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{Bz}}^{\text{H}} = \alpha - 1$.

Aus 17 Punkten des dritten Puffergebietes wurde mit Hilfe von (4) die Gleichgewichtskonstante von (III) erhalten. Diese 17 individuellen Werte für \mathbf{K}_{III} lagen alle innerhalb der Grenzen $5,6 \cdot 10^{-10}$ und $6,2 \cdot 10^{-10}$, was beweist, dass auch bei der Anlagerung des dritten Brenzcatechindisulfonations an das Eisen keine Zwischenstufe entsteht und beide Protonen bei der Reaktion (III) gleichzeitig herausgeworfen werden. Als Mittelwert ergab sich:

$$\mathbf{K}_{\text{III}} = 5,96 (\pm 0,2) \cdot 10^{-10}$$

und daraus:

$$\mathbf{K}_{\text{Fe}(\text{Bz})_3}^{\text{Bz}} = \mathbf{K}_{\text{III}} \cdot \mathbf{K}_{\text{HBz}}^{\text{H}} \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{Bz}}^{\text{H}} = 1,0 (\pm 0,4) \cdot 10^{11}.$$

B. Spektrophotometrische Messungen.

Die Diagramme der Figuren 2 und 4 sind entstanden durch kontinuierliche Variation des Mischverhältnisses $x/(1-x)$ gleichkonzentrierter Lösungen von Eisen und Tiron und Messen der Extinktion der Gemische. Kurven dieser Art sind wohl erstmals von *Job*¹⁾ benutzt worden. Sie dienten sowohl diesem ersten als auch späteren Autoren²⁾ zur Ermittlung der stöchiometrischen Zusammensetzung farbiger Komplexe. Der eine von uns hat dann gezeigt³⁾, wie man daraus auch die Bildungskonstante K des Adduktes erhalten kann, für den Fall, dass die Komponenten im Verhältnis 1:1 zusammentreten.

1. Unsere *Job*-Kurven in stark saurer Lösung (Fig. 2) sind dieser Art. Sie besitzen parabelähnliche Gestalt und durchlaufen bei $x=0,5$ ein Maximum. Die Neigung der Kurve an ihrem Anfang und ihrem Ende, also bei $x=0$ und $x=1$, reagiert besonders empfindlich auf eine zweite Unbekannte, welche aus dem Diagramm ausgerechnet werden muss, nämlich den molaren Extinktionskoeffizienten ε_m des farbigen Adduktes. Andererseits reagiert der Verlauf in der Scheitelgegend bei $x=0,5$ besonders stark auf die Bildungskonstante K . Deshalb ist es günstig, die Neigung Δ bei $x=0$ bzw. $x=1$:

$$\Delta = \left(\frac{d\varepsilon}{dx} \right)_{x=0} = - \left(\frac{d\varepsilon}{dx} \right)_{x=1}$$

¹⁾ *P. Job*, Ann. chim. [10] **9**, 113 (1928); [11] **6**, 97 (1935).

²⁾ *W. C. Vosburgh & G. R. Cooper*, Am. Soc. **63**, 437 (1941); *R. T. Foley & R. C. Anderson*, Am. Soc. **70**, 1195 (1948); *O. E. Lanford & J. R. Quinan*, Am. Soc. **70**, 2900 (1948); *R. T. Foley & R. C. Anderson*, Am. Soc. **71**, 909 (1949); *D. Kingery & D. N. Hume*, Am. Soc. **71**, 2393 (1949); *H. B. Jonassen & B. E. Douglas*, Am. Soc. **71**, 4094 (1949).

³⁾ *G. Schwarzenbach*, Helv. **32**, 839 (1949); siehe auch *W. D. Treadwell*, Helv. **31**, 577 (1948).

als das eine und die Extinktion einiger im Scheitel der Kurve liegenden Punkte als das andere Bestimmungsstück zur Berechnung der beiden Unbekannten ϵ_m und K zu verwenden. Die hierfür benutzten Gleichungen lauten¹⁾:

$$\epsilon = \epsilon_m \left[\frac{c+1/K}{2} - \left(\left[\frac{c+1/K}{2} \right]^2 - c^2 \cdot x(1-x) \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (5)$$

und die Ableitung von (5) für $x = 0$:

$$\Delta = \epsilon_m \frac{K \cdot c^2}{K \cdot c + 1} \quad (6)$$

ϵ bedeutet die gemessene Extinktion und c die molare Konzentration der Eisen- bzw. Tironlösung, die miteinander im Verhältnis $x/(1-x)$ gemischt werden.

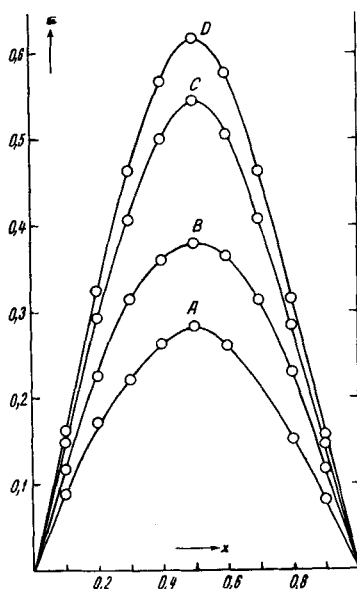


Fig. 2.

Job-Kurven in saurer Lösung. A: bei pH = 1,12. B: bei pH = 1,31. C: bei pH = 1,51. D: bei pH = 1,66. Wellenlänge: $\lambda = 625 \text{ m}\mu$. Konzentration des Eisens bzw. Tironen in den Lösungen vor dem Mischen = $1,13 \cdot 10^{-3}$.

Die Tiron- und die Eisenlösung wurden jeweils kurz vor dem Versuch mit einer Konzentration von etwa $c = 10^{-3}$ frisch zubereitet. Sie enthielten beide dieselbe Menge HCl zur Erzeugung eines bestimmten pH-Wertes und soviel KCl wie zur Erreichung der ionalen Stärke 0,1 notwendig war. Gewöhnlich wurden 9 Gemische der beiden Lösungen mit $x = 0,1, 0,2, \dots$, bis 0,9 erzeugt und deren Extinktion sofort mit Hilfe des Beckman-Spektrographen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 625 \text{ m}\mu$ gemessen. Dann wurde ϵ gegen x aufgetragen und an die entstandene Kurve bei $x = 0$ und $x = 1$ die Tangente angelegt, um Δ zu finden. Schliesslich wurden ϵ und x für die drei Punkte $x = 0,4$, $x = 0,5$ und $x = 0,6$ in (5) und (6) eingesetzt und die beiden Gleichungen nach ϵ_m und K aufgelöst. Die drei derart erhaltenen individuellen Werte für K wurden dann gemittelt. Die folgende Tabelle 1 unterrichtet über die Ergebnisse.

¹⁾ G. Schwarzenbach, Helv. **32**, 839 (1949); siehe auch W. D. Treadwell, Helv. **31**, 577 (1948).

Tabelle 1.

[H]	pH	ϵ_m	K	$K \cdot [H]^2$
$7,65 \cdot 10^{-2}$	1,12	990	$3,4 \cdot 10^3$	19,9
4,89 ·	1,31	1210	5,1	12,2
3,06 ·	1,51	1410	10,1	9,9
2,20 ·	1,66	1530	15	7,3

Überraschend ist am Resultat der Tabelle 1 zunächst, dass ϵ_m , der scheinbare molare Extinktionskoeffizient des Adduktes, nicht konstant ist, sondern mit steigendem pH anwächst. Man kann das nur verstehen, wenn man annimmt, dass zwei verschiedene Komplexe miteinander im Gleichgewicht stehen. Beide müssen das Metall und Tiron im Verhältnis 1:1 enthalten, so dass nur die Partikeln $\text{Fe}(\text{HBz})$ und FeBz^- in Frage kommen.

Zum gleichen Ergebnis führt die Betrachtung der pH-Abhängigkeit der scheinbaren Gleichgewichtskonstanten K, deren Bedeutung durch (7) gegeben wird:

$$K \equiv \frac{[\text{Komplex}]}{[\text{Tiron}] \cdot [\text{Eisen}]} \quad (7)$$

Da im pH-Gebiet zwischen 1 und 2 das Tiron sicher als H_2Bz^{-2} und das Eisen als Fe^{+3} vorliegt, müssen bei der Komplexbildung Wasserstoffionen entstehen, und zwar deren zwei, wenn sich nach (I) der Komplex FeBz^- bilden soll. Die Gleichgewichtskonstante von (I) ist dann natürlich identisch mit $K \cdot [H]^2$. Wie die letzte Kolonne der Tabelle 1 zeigt, ist aber dieses Produkt weit davon entfernt, eine Konstante zu sein, so dass wir offenbar schreiben müssen:

$$K = \frac{[\text{FeHBz}] + [\text{FeBz}^-]}{[\text{H}_2\text{Bz}] \cdot [\text{Fe}]} = K_I/[H]^2 + K_{Ia}/[H]$$

oder:

$$K \cdot [H]^2 = K_I + [H] \cdot K_{Ia} \quad (8)$$

Es muss also eine Gerade entstehen, wenn man die Grösse $K \cdot [H]^2$ gegen $[H]$ aufträgt, was in der Tat zutrifft (Fig. 3). Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Ordinate lieferte K_I und ihre Neigung K_{Ia} . Damit kommen wir zu den Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (I) und (Ia,) als deren Quotienten auch die Gleichgewichtskonstante von (Ib) bzw. deren reziproker Wert K_{FeHBz}^H erscheint.

$$K_I = 3 (\pm 1); \quad K_{Ia} = 210 (\pm 25); \quad K_{\text{FeHBz}}^H = 70 (\pm 30).$$

Da die extinktiometrisch aus den *Job*-Diagrammen berechneten Konstanten K mit einem recht grossen Fehler behaftet sind, ist eine grössere Genauigkeit nicht zu erwarten. Die Übereinstimmung des acidimetrisch bestimmten Wertes von K_{FeHBz}^H (s. S. 531) mit dem obigen ist ein guter Beweis für die richtige Interpretation der Messergeb-

nisse. Aus K_I und K_{Ia} sind dann natürlich die folgenden Konstanten erhältlich:

$$K_{FeBz}^{Bz} = K_I \cdot K_{HBz}^H \cdot K_{H_2Bz}^H = 10^{20,7}$$

$$\text{und: } K_{FeHBz}^{Fe} = K_{Ia} \cdot K_{H_2Bz}^H = 10^{10,0}.$$

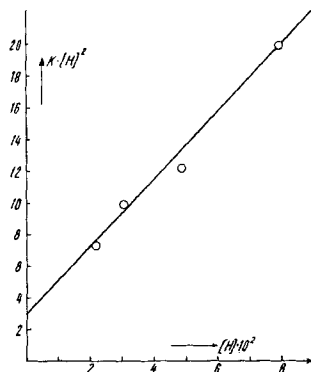


Fig. 3.

Das Auftreten des Hydrogenkomplexes $FeHBz$ ist völlig anomal. Wenn ein bifunktioneller Chelatpartner sich an ein Metall anlagert, so werden in der Regel beide Ligandatome, die er für die Koordination zur Verfügung stellen kann, gleichzeitig an das Metall gebunden und die zwei Protonen, die dort sitzen, in einem Schritt herausgeworfen¹⁾, wenn sich dabei ein spannungsfreier 5- oder 6-Chelatring bilden kann. Das ist ja in der Tat auch der Fall bei der Anlagerung der zweiten und der dritten Tironmolekel an das Eisen (Reaktionen II und III). Es ist deshalb naheliegend anzunehmen, dass das Proton in $FeHBz$ nicht an einem der phenolischen Sauerstoffe sitzt, sondern an einer der Sulfogruppen. Damit wird es auch verständlich, dass sich die Anlagerung dieses Protons so wenig auf die Farbe des Komplexes auswirkt.

2. *Job*-Diagramme in alkalischer Lösung können natürlich nur bei Gegenwart eines Komplexbildners aufgenommen werden, welcher eine Ausfällung des Eisens verhindert. Wir haben das Salz der Äthylendiamin-tetraessigsäure ($= H_4Y$) dazu verwandt, weil wir über deren Eisenkomplexe gut unterrichtet sind und ihre Bildungskonstanten genau kennen²⁾.

Das Eisenchlorid bzw. das Tiron wurde deshalb in eine Lösung von Komplexon III gebracht, die bis zum pH-Wert 10,08 mit NaOH versetzt worden war (genaue Konzentrationen s. Legende Fig. 4). Die beiden Lösungen wurden wieder im Verhältnis $x : (1 - x)$ miteinander gemischt, die Extinktion der roten Mischung bestimmt und derart die Kurve A (Fig. 4) erhalten.

¹⁾ G. Schwarzenbach und Mitarbeiter, *Helv.* **30**, 1798 (1947); **31**, 459, 1029 (1948); **32**, 1682 (1949); **33**, 963, 974, 985, 995 (1950).

²⁾ G. Schwarzenbach & J. Heller, *Helv.* **34**, 576 (1951).

Aus Kurve A (Fig. 4) geht hervor, dass in der Tat diesmal die beiden Reaktionspartner im Verhältnis 1:3 zusammentreten, da ein Maximum bei $x = 0,25$, also bei einem Verhältnis von Eisen : Tiron = 1:3 auftritt. In dieser alkalischen Lösung ist also der Tironkomplex stabiler als der Komplex mit Äthylendiamin-tetraacetat, gerade umgekehrt wie bei pH = 1 bis 4, wo Eisen mit Komplexon III und Tiron als Indikator titriert werden kann.

A: *Job-Kurve* mit dem Eisenkomplex der Äthylendiamin-tetraessigsäure und Tiron bei pH = 10,08, Wellenlänge $\lambda = 470 \text{ m}\mu$. Die zu mischenden Lösungen enthielten neben Eisen bzw. Tiron von der Konzentration $c = 3,96 \cdot 10^{-4}$ Äthylendiamin-tetraacetat in der Gesamtkonzentration von $7,48 \cdot 10^{-3}$ als Trinatriumsalz $\{\text{Na}_3\text{HY}\}$ sowie KCl von der Konzentration 0,042.

B: *Job-Kurve* mit dem Eisenkomplex der Nitrilo-triessigsäure und Tiron bei pH = 5,17, Wellenlänge $\lambda = 570 \text{ m}\mu$. Die Lösungen enthielten Eisen bzw. Tiron wieder in einer Konzentration von $3,96 \cdot 10^{-4}$. Totalkonzentration des Nitrilo-triacetates $\{\text{Na}_2\text{HX}\} = 3,6 \cdot 10^{-3}$, Natriumacetat $= 2,4 \cdot 10^{-2}$, Essigsäure $= 0,6 \cdot 10^{-2}$ und KCl $= 4,9 \cdot 10^{-2}$.

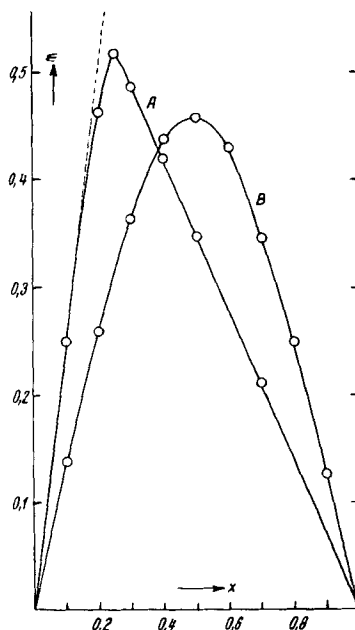


Fig. 4.

Wir haben versucht, auch diese *Job-Kurve* quantitativ auszuwerten und daraus einen neuen, unabhängig gewonnenen Wert für die Bildungskonstante des roten Komplexes auszurechnen. Direkt aus der Kurve gewinnen wir zunächst die Konstante von folgender Bedeutung:

$$K = \frac{[\text{Komplex}]}{[\text{Eisen}] \cdot [\text{Tiron}]^3} \quad (9)$$

Da der Komplex auch diesmal der einzige farbige Teilnehmer am Gleichgewicht ist, dessen molarer Extinktionskoeffizient wieder mit ϵ_m bezeichnet sei, erhalten wir für den Zusammenhang zwischen der gemessenen Extinktion ϵ und dem Mischverhältnis:

$$K = \frac{\epsilon/\epsilon_m}{(x \cdot c - \epsilon/\epsilon_m) \cdot (c(1-x) - 3\epsilon/\epsilon_m)^3} \quad (10)$$

Gleichung (10) gilt allerdings nur dann, wenn keine solchen Komplexe am Gleichgewicht teilnehmen, welche das Eisen und das Tiron in einem andern Verhältnis als 1:3 enthalten. Bei kleinen x -Werten,

also solchen Lösungen, welche überschüssiges Tiron oder doch nur wenig überschüssiges Eisen enthalten, ist das unwahrscheinlich, so dass dort (10) anwendbar sein sollte. Dann erhalten wir für die Anfangsneigung den folgenden Wert:

$$\Delta = \left(\frac{d\varepsilon}{dx} \right)_{x=0} = \frac{c^4 \cdot \varepsilon_m}{c^3 + 1/K} \quad (11)$$

und wenn der Komplex eine genügende Stabilität hat, und bei Anwendung genügend grosser Konzentrationen ($c^3 \gg 1/K$) wird:

$$\Delta = c \cdot \varepsilon_m \quad (11a)$$

Da die Kurve A der Figur 4 anfänglich linear ansteigt, sind offenbar die genannten Bedingungen erfüllt, so dass wir aus der Tangenten- neigung nach (11a) direkt ε_m erhalten (für $\lambda = 470$: $\varepsilon_m = 6520$). Diesen Wert haben wir in (10) eingesetzt und für einige Punkte der Kurve mit kleinen x-Werten K ausgerechnet mit dem Ergebnis der Tabelle 2.

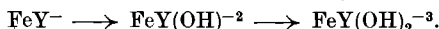
Tabelle 2.

x = 0,20 K = $8,1 \cdot 10^{12}$	x = 0,25 $20 \cdot 10^{12}$	x = 0,30 $8,9 \cdot 10^{12}$	x = 0,40 $8,0 \cdot 10^{12}$	x = 0,50 $6,6 \cdot 10^{12}$
im Mittel: K = $10^{13,0}$				

Da wir über die Bildungskonstanten der Komplexe des Eisens mit Äthylendiamin-tetraacetat genau unterrichtet sind, können wir diesen Wert mit den aus den potentiometrischen Messungen erhaltenen Konstanten vergleichen. In saurer Lösung entsteht aus Eisen(III)-salz und Komplexon III das Komplexion FeY^- mit der Bildungs- konstante:

$$K_{\text{FeY}}^{\text{Y}} = \frac{[\text{FeY}]}{[\text{Fe}] \cdot [\text{Y}]} = 10^{25,1}.$$

Erhöht man nun den pH-Wert, so verhält sich das Ion FeY^- wie eine zweiprotonige Säure mit den pK-Werten 7,49 und 9,41:



Bei pH = 10,08, wo das Job-Diagramm aufgenommen wurde, liegt also das Eisen vorwiegend als $\text{FeY}(\text{OH})_2^{-3}$ und zum kleinern Teil als $\text{FeY}(\text{OH})^{-2}$ vor, so dass wir schreiben können:

$$\begin{aligned} [\text{Eisen}] &= [\text{FeYOH}] + [\text{FeY}(\text{OH})_2] = [\text{FeY}] \left(\frac{10^{-7,49}}{[\text{H}]} + \frac{10^{-16,90}}{[\text{H}]^2} \right) \\ &= [\text{Fe}] \cdot [\text{Y}] \cdot 10^{25,1} \cdot 2,21 \cdot 10^3 = [\text{Fe}] \cdot [\text{Y}] \cdot 2,78 \cdot 10^{28}. \end{aligned}$$

Das nicht an Eisen gebundene Komplexon liegt bei pH = 10 zum grössern Teil als HY^{-3} und zum kleinern als Y^{-4} vor:

$$[\text{Y}]_t = 7,48 \cdot 10^{-3} = [\text{HY}] + [\text{Y}] = [\text{Y}] \cdot ([\text{H}] \cdot K_{\text{HY}}^{\text{H}} + 1) = 2,5 \cdot [\text{Y}].$$

Damit finden wir zwischen dem totalen, nicht an Tiron gebundenen Eisen und der Konzentration der freien Ferri-ionen das folgende Ver- hältnis:

$$[\text{Eisen}] = [\text{Fe}] \cdot 8,34 \cdot 10^{25}.$$

Dieses Ergebnis können wir nun in der Definitionsgleichung (9) einsetzen und zugleich berücksichtigen, dass das Tiron bei pH = 10 als HBz^{-3} -Ion vorliegt:

$$[\text{Tiron}] = [\text{HBz}] = [\text{H}] \cdot [\text{Bz}] \cdot K_{\text{HBz}}^{\text{H}} = [\text{Bz}] \cdot 3,16 \cdot 10^2.$$

Damit erhalten wir:

$$\frac{[\text{FeBz}_3]}{[\text{Fe}] \cdot [\text{Bz}]^3} = K \cdot 8,34 \cdot 10^{25} \cdot (3,16 \cdot 10^2)^3 = 10^{46,4}.$$

Diese Zahl sollte identisch sein mit dem Produkt der drei früher erhaltenen individuellen Bildungskonstanten.

$$\bar{K}_{\text{FeBz}_3}^{\text{Bz}} = K_{\text{FeBz}}^{\text{Bz}} \cdot K_{\text{FeBz}_2}^{\text{Bz}} \cdot K_{\text{FeBz}}^{\text{Bz}} = 10^{46,9}.$$

Die Übereinstimmung ist so gut, wie man sie in Anbetracht der Fehler, die den einzelnen Konstanten anhaften, erwarten kann, und damit kann das komplizierte Gleichgewicht zwischen Eisen(III)-ion und der Brenzcatechindisulfosäure als völlig aufgeklärt gelten.

3. Der Mischkomplex. Zum Schluss wurden auch noch *Job*-Diagramme im pH-Gebiet um 5 aufgenommen, wo sich der violette Eisen-Tiron-Komplex bildet. Werden die Eisen- und die Tironlösung einfach durch Zufügen von Acetatpuffer auf den gewünschten pH-Wert gebracht und dann miteinander gemischt, so entsteht ein *Job*-Diagramm mit dem Maximum bei $x = 0,33$, welches zeigt, dass die Komponenten hier wirklich im Verhältnis 1:2 zusammentreten, wie es der Formel $\text{Fe}(\text{Bz})_2^{-5}$ entspricht. Das sich mit dem violetten Komplex im Gleichgewicht befindende, nicht an Tiron gebundene Eisen ist in einer solchen Lösung natürlich als Acetatokomplex vorhanden, über dessen Bildungskonstanten man noch nichts Sicheres weiss. Es hat deshalb wenig Sinn, aus einem solchen *Job*-Diagramm die scheinbare Assoziationskonstante zu berechnen.

Eine günstigere Form des Eisens für den Umsatz mit Tiron beim Studium des violetten Adduktes schien uns sein Nitrilo-triacetatkomplex zu sein, dessen Bildungskonstante wir ebenfalls kennen. Beim Zufügen von Tiron zu einer mit Acetat abgepufferten Lösung von Eisen bei Gegenwart von Nitrilo-triessigsäure (= H_3X), entsteht in der Tat ebenfalls sofort ein tiefes Violett, welches aber von wesentlich blauerer Nuance ist als das oben beschriebene. Überraschenderweise entstand dabei das *Job*-Diagramm B, Figur 4, aus dem hervorgeht, dass die Komponenten diesmal wieder im Verhältnis 1:1 zusammentreten. Es muss sich dabei um einen Mischkomplex handeln, der neben dem Eisen als Zentralatom sowohl Tiron als auch Nitrilo-triacetat enthält, so dass der Vorgang folgendermassen zu formulieren ist:



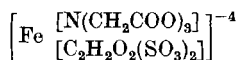
Die rechnerische Auswertung der *Job*-Kurve nach der besprochenen Methode lieferte als Assoziationskonstante die folgende Zahl:

$$\text{bei pH} = 5,4 \text{ und } [X]_t = 3,6 \cdot 10^{-3}: \frac{[\text{FeXBz}]}{[\text{H}_2\text{Bz}] \cdot [\text{FeXOH}]} = 1,22 \cdot 10^4.$$

Diese scheinbare Konstante muss auch wieder pH-abhängig sein. Nach Formulierung (IV) müsste sie umgekehrt proportional der Wasserstoffionenkonzentration ansteigen. Diese chemische Gleichung ergibt sich aus der Tatsache, dass der Nitrilo-triacetatkomplex des Eisens bei pH = 5 bereits ein Hydroxylion aufgenommen hat und als Hydroxokomplex $\text{FeX}(\text{OH})^-$ vorliegt.

Zusammenfassung.

Brenzcatechindisulfosäure liefert mit Ferrisalzen zwei blaue komplexe Partikeln von der Zusammensetzung $\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{SO}_3(\text{SO}_3\text{H})]$, $\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{SO}_3)_2]^-$, ein violettes komplexes Anion $\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{SO}_3)_2]^{-5}$ und ein rotes komplexes Anion $\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2(\text{SO}_3)_2]_3^{-9}$. Bei Gegenwart von Nitrilo-triacetat bildet sich ein blauviolettcs „Mischkomplex“



Die Bildungskonstanten dieser Assoziate wird mit Hilfe potentiometrischer und photometrischer Methoden bestimmt.

Der *Eidg. Volkswirtschafts-Stiftung* danken wir für Unterstützung dieser Arbeit.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

62. Über eine einfache Merocyanine aus enolisierbaren 1,3-Diketonen

von W. Jenny.

(27. I. 51.)

Bekanntlich hat sich, entgegen der alten *Eibner*'schen Ansicht¹⁾, für Chinophthalon die Konstitution I_A einwandfrei beweisen lassen²⁾. Während die Vinylenhomologen solcher Merocyanine besonders durch *R. Wizinger* und seine Schule³⁾ schon eine eingehende Bearbeitung erfahren haben, ist die Gruppe der einfachsten Äthylenfarbstoffe, welche direkt mit Chinophthalon vergleichbar sind, bis heute sozusagen

¹⁾ *A. Eibner & H. Merkel*, B. **37**, 3009 (1904).

²⁾ *R. Kuhn & F. Bär*, A. **516**, 155 1935; *Baboo Mehta*, Diss. Bonn 1937); *W. Jenny*, Diss. Zürich 1946; *E. H. Bottke*, Diss. Bonn 1931.

³⁾ Vgl. z. B. *E. D. Gern*, Diss. Univ. Zürich 1942; *L. Mamlok*, Diss. Univ. Zürich 1943; *K. Tauss*, Diss. Univ. Zürich 1944; *R. Kern*, Diss. Univ. Zürich 1948.