

zweimaligem Umlösen aus tiefsiedendem Petroläther bei 87—89°. Es handelt sich um Dihydro-allo-eleutherin dimethyläther XVIII.

$C_{18}H_{22}O_4$	Ber. C 71,48	H 7,34	3 $OCH_3$	30,80%
(302,18)	Gef. „ 71,06	„ 7,24	„	29,75%

$$[\alpha]_D^{19} = +31^\circ \pm 2^\circ \quad (c = 0,999; \text{Chloroform})$$

Gelbe Schwefelsäure-Farbreaktion.

### Zusammenfassung.

1. Aus den Knollen von *Eleutherine bulbosa* (Mill.) *Urb.* wurde ein neues Naphtochinon, das Isoeleutherin (II) isoliert.

2. Eleutherin (I) liess sich mit Phosphorsäure partiell zum Allo-eleutherin (III) racemisieren, welches den Antipoden von Isoeleutherin (II) darstellt. Letzteres gab mit Phosphorsäure Allo-isoeleutherin (IV), den Antipoden von Eleutherin (I). Die beiden Racemate wurden beschrieben.

3. Es wurde gezeigt, dass sich Eleutherin (I) und Alloeleutherin (II) durch verschiedene Konfiguration am Asymmetriezentrum 9 unterscheiden. Die konfigurativen Beziehungen der 4 Eleutherine-Chinone sind damit festgelegt.

4. Die sterische Verwandtschaft der Abbauprodukte XIa, b und XIVa, b zum optisch aktiven C-Atom 11 im Eleutherin wurde bestimmt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 65. Komplexone XVIII. Die Eisen(II)- und Eisen(III)-komplexe der Äthylendiamin-tetraessigsäure und ihr Redoxgleichgewicht

von G. Schwarzenbach und J. Heller.

(30. I. 51.)

Ferrosalze haben im Gemisch mit Komplexon III  $\{Na_2H_2Y\}$  ( $H_4Y$  = Äthylendiamin-tetraessigsäure) in schwach saurer Lösung auffallend stark reduzierende Eigenschaften, so dass man solche Gemische für mannigfache Reaktionen der analytischen und präparativen Chemie verwenden können. Diese Beobachtung war der Grund, der uns veranlasste, das betreffende Redoxgleichgewicht zu untersuchen.

Der andere Grund war der Wunsch, über die Bildungskonstante des Eisen(III)-Y-komplexes Aufschluss zu erhalten. In den Artikeln V<sup>1)</sup> und XII<sup>2)</sup> haben wir über quantitative Messungen an den Erd-

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

<sup>2)</sup> Schwarzenbach & Ackermann, *Helv.* **31**, 1029 (1948).

alkalikomplexen von Y berichtet. Der Artikel XVI<sup>1)</sup> dieser Serie beschreibt sodann eine Methode, die inzwischen zur Kenntnis der Bildungskonstanten der Y-Komplexe aller üblichen zweiwertigen Metallkationen und derjenigen der seltenen Erdmetalle geführt hat<sup>2)</sup>. Diese Methode versagt aber beim Eisen(III)-komplex. Hier möchten wir nun zeigen, dass dessen Bildungskonstante über das Redoxpotential erhältlich ist.

Das Potential: Ferri-Y-komplex/Ferro-Y-komplex ist pH-abhängig, was beweist, dass diese Komplexe saure und basische Eigenschaften besitzen und in verschiedenen pH-Gebieten als verschieden zusammengesetzte Partikeln vorliegen. Um hierfür ein Verständnis zu gewinnen, haben wir zunächst die Ferri- und Ferro-Y-komplexe auf ihr Verhalten als Säuren und Basen getrennt untersucht. Dies ermöglicht die Voraussage der genannten pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials und ihren Vergleich mit den direkten Messungen. Alle Gleichgewichtsdaten dieses Artikels gelten für ein Lösungsmittel der konstanten ionalen Stärke  $\mu = 0,1$ . (In die Massenwirkungsausdrücke gehen also die Konzentrationen und nicht die Aktivitäten der Partikeln ein.)

#### A. Das Verhalten des Eisen(III)-komplexes.

Das Salz  $\{KFeY\}$  wurde präparativ in analoger Weise erhalten, wie Brintzinger und Mitarbeiter<sup>3)</sup> das Ammoniumsalz dargestellt haben. Von diesem Salz wurden Titrationskurven mit 0,1-n. HCl (Fig. 1, Kurve A, linker Ast) und 0,1-n.  $\{KOH\}$  (Fig. 1, Kurve A, rechter Ast) aufgenommen. Die Konzentration des Komplexions betrug  $1,5 \cdot 10^{-3}$  und als Lösungsmittel diente 0,1-n. KCl. Indikator war die Glaselektrode, die vor jeder Messung mit drei Pufferlösungen geeicht wurde.

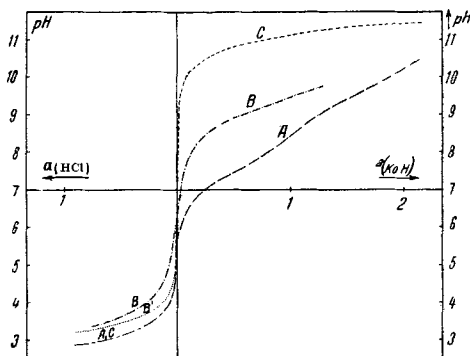


Fig. 1.

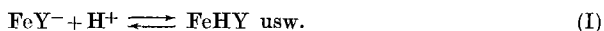
Titrationen der Eisen-Y-Komplexe mit HCl und KOH ( $[FeY]_t = 1,53 \cdot 10^{-3}$ , links vom Nullpunkt HCl, rechts davon KOH). Kurve A:  $KFeY$ ; B:  $K_2FeY$ ; B': theoretische Kurve für die Reaktion  $K_2FeY + 4 HCl = 2 KCl + FeCl_2 + H_4Y$ ; C: Zugabe von HCl bzw. KOH zu reinem Lösungsmittel.

<sup>1)</sup> Schwarzenbach & Ackermann, *Helv.* **32**, 1544 (1949).

<sup>2)</sup> Arbeiten von Frl. E. Freitag. Erscheinen demnächst in den *Helv.*

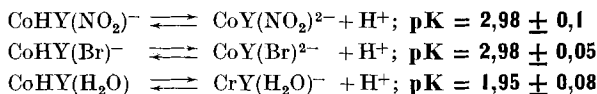
<sup>3)</sup> Brintzinger und Mitarbeiter, *Z. anorg. Ch.* **251**, 290 (1943).

1. **Basische Eigenschaften der Partikel  $\text{FeY}^-$**  müssten dann auftreten, wenn darin unbesetzte Carboxylatgruppen vorhanden wären, d. h. wenn eine oder mehrere Koordinationsstellen des Zentralatoms durch Wassermolekeln besetzt wären. Diese freien Carboxylatgruppen könnten dann Protonen addieren:



Bei Eintritt dieser Reaktion müsste beim Zugeben von HCl ein Teil der Wasserstoffionen verschwinden. Das kann man prüfen, indem man die gemessenen pH-Werte (linker Teil Kurve A, Fig. 1) mit den für die Zugabe der Salzsäure zu reiner 0,1-n. KCl berechneten (linker Teil Kurve C, Fig. 1) vergleicht. Dabei findet man, dass die beiden Zahlen bis hinunter zu pH 2,5 innerhalb der Fehlergrenzen von  $\pm 0,01$  pH Einheiten völlig identisch sind. Die Tatsache, dass Kurve A und C zusammenfallen, beweist, dass der Komplex  $\text{FeY}^-$  im betrachteten pH-Gebiet keine Protonen aufnimmt. Ein gegebenenfalls auftretendes Teilchen  $\text{FeHY}$  müsste also ein Protonendonator mit einem pK-Wert von sicher kleiner als 1,5 sein.

Dieser Befund macht es sehr wahrscheinlich, dass das Äthylen-diamin-tetraacetat  $\text{Y}^{4-}$  am Metall alle 6 Koordinationsstellen absättigt (d. h. dass es als „hexadentate group“ fungiert). Komplexe, die eine unbesetzte Carboxylatgruppe enthalten, sind in der Tat Basen. Das kann man mit den Ionen  $\text{CoY}(\text{NO}_2)^{2-}$ ,  $\text{CoY}(\text{Br})^{2-}$  und  $\text{CrY}(\text{H}_2\text{O})^-$  zeigen. Die beiden ersten dieser Ionen enthalten einen Heteroliganden am Zentralatom, so dass sicherlich eine Carboxylatgruppe frei abstehen muss. Dasselbe ist der Fall beim Komplexion  $\text{CrY}^-$ , das ein koordinativ sehr fest gebundenes Wasser enthält. Die leicht zugängliche Säure  $\text{HCrY}$  ist somit eine Carbonsäure, deren Versalzung von keinerlei Farbänderung begleitet ist<sup>1)</sup>. Aus Neutralisationskurven dieser drei Komplexe mit Salzsäure wurden folgende pK-Werte erhalten (gültig für  $\mu = 0,1$  und  $20^0$ ):

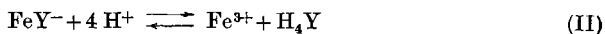


Dass die pK-Werte der beiden Kobaltkomplexe identisch sind, ist leicht verständlich, da es sich in beiden Fällen um die Azidität einer frei herausragenden Carboxylatgruppe handelt.  $\text{CrHY}(\text{H}_2\text{O})$  ist, bedingt durch die Ladung, etwas saurer als die Kobalt-Y-komplexe mit negativen Heteroliganden. Das Teilchen  $\text{FeY}(\text{H}_2\text{O})^-$  müsste eine ganz ähnliche Basizität besitzen wie  $\text{CrY}(\text{H}_2\text{O})^-$ , da die Basizität der freien Carboxylatgruppe, wie im Falle der Kobaltkomplexe, auf relativ starke Änderungen am Zentralatom unempfindlich ist. Das Fehlen der basischen Eigenschaften des  $\text{FeY}^-$  ist also ein starker Hinweis, dass es

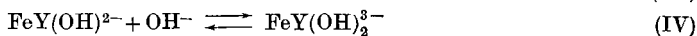
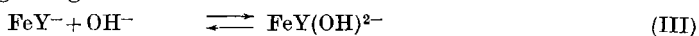
<sup>1)</sup> Schwarzenbach & Biedermann, Helv. **31**, 464 (1948).

keine vom Zentralatom nicht als Liganden benützten Carboxylatgruppen enthält.

Die obigen Messungen zeigen gleichzeitig, dass das Komplexion  $\text{FeY}^-$  eine grosse Stabilität besitzt, indem es bis hinunter zu pH 2,5 auch nicht spurenweise nach (II) zerfällt:



2. Saure Eigenschaften von  $\text{FeY}^-$ . Der rechte Ast der Kurve A, Figur 1, zeigt die Titrationskurve von  $\{\text{KFeY}\}$  mit  $\{\text{KOH}\}$ . Daraus geht hervor, dass  $\text{FeY}^-$  in zwei sich stark überlappenden Puffergebieten zwischen pH 6,5 und 10 zwei Äquivalente  $\text{OH}^-$  aufnimmt, wobei die Farbe der Lösung von blassgelb in braunrot übergeht. Da am Zentralatom kein koordinativ gebundenes Wasser vorhanden ist, müssen wir die Vorgänge folgendermassen formulieren:



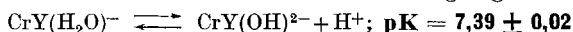
Aus den beiden Puffergebieten wurden die Gleichgewichtskonstanten von (III) und (IV) ausgerechnet:

$$K_{\text{III}} \equiv K_{\text{Fe(III)YOH}}^{\text{OH}} = \frac{[\text{FeYOH}]}{[\text{FeY}] \cdot [\text{OH}]} = (2,81 \pm 0,06) \cdot 10^6 \quad (1)$$

$$K_{\text{IV}} \equiv K_{\text{Fe(III)Y(OH)}_2}^{\text{OH}} = \frac{[\text{FeY}(\text{OH})_2]}{[\text{FeYOH}] \cdot [\text{OH}]} = (3,40 \pm 0,08) \cdot 10^4 \quad (2)$$

Das Komplexion  $\text{FeY}^-$  verhält sich also wie eine zweiprotonige Säure mit den pK-Werten  $7,49 \pm 0,01$  und  $9,41 \pm 0,01$  (für die Umrechnung wurde verwendet:  $\text{pK}_w = 13,94$ ). Der angegebene Fehler ist die halbe Differenz zwischen dem höchsten und tiefsten der 7 Einzelwerte, die bei jedem Puffergebiet berechnet wurden. Oberhalb pH 10 nimmt die Lösung weiter Alkalihydroxyd auf. Offenbar entsteht dabei das Ion  $[\text{FeY}(\text{OH})_3]^{4-}$ . Gleichzeitig beginnt aber langsam Ferrihydroxyd auszufallen. Aus diesem Grunde, und wegen des nicht mehr ganz Konzentrationsrichtigen Ansprechens der Glaselektrode in diesen stark alkalischen Lösungen, ist der dritte pK-Wert (entsprechend dem Vorgang:  $\text{FeY}(\text{OH})_2^{3-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{FeY}(\text{OH})_3^{4-}$ ) unsicher. Es wurde erhalten  $\text{pK}_3 = 12,3 \pm 0,5$ .

Hier ist es von Interesse, auch die sauren Eigenschaften von  $\text{CrY}^-$  zu betrachten, das im Gegensatz zum  $\text{FeY}^-$  eine koordinativ gebundene Wassermolekel enthält. Der Neutralisationsvorgang lautet diesmal:



Der Chrom(III)-Y-Komplex ist also etwas saurer als der entsprechende Eisenkomplex, während das Hexaquo-chrom(III)-ion ( $\text{pK} = 4,0^1$ ) ein weniger starker Protonendonator ist, als das Hexaquo-eisen(III)-ion ( $\text{pK} = 2,5^2$ ). Auch diese Tatsache weist darauf hin,

<sup>1</sup>) N. Bjerrum, Naturwissenschaften **5**, 129 (1926).

<sup>2</sup>) Lamb & Jaques, Am. Soc. **60**, 1215 (1938).

dass es sich bei der Neutralisation von  $\text{FeY}^-$  nicht einfach um die Loslösung eines Protons aus einer koordinierten Wassermolekel handelt, sondern dass der Komplex gemäss Formulierung (III) teilweise aufgespalten wird. Deshalb geht der Prozess auch weiter, indem stufenweise Hydroxylionen unter Verdrängung von Carboxylatgruppen an das Zentralatom treten, bis der Komplex schliesslich ganz zerfällt. Ganz anders ist es beim  $\text{CrY}^-$ , das, nachdem das Proton des koordinierten Wassers abgegeben ist, mit Alkali im messbaren pH-Bereich nicht mehr weiter reagiert.

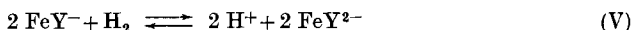
3. Acetatkomplexe. Da für die Bestimmung der Redoxpotentiale auch Acetatpuffer Verwendung fanden, war es nötig zu prüfen, ob sich auch das Acetation an das Metall des Komplexes  $\text{FeY}^-$  anlagern kann.

Zu diesem Zwecke wurden zu zwei Lösungen von  $\text{KFeY}$  ( $c = 7 \cdot 10^{-3}$ ) das einmal  $\{\text{KCl}\}$ , das anderemal Natriumacetat ( $c = 0,1$ ) zugegeben, beide Lösungen mit Essigsäure auf pH 5 gebracht und ihre Extinktionszahlen für 8 verschiedene Wellenlängen zwischen  $\lambda = 350$  und  $400 \text{ m}\mu$  im Beckman-Spektrographen ermittelt. In diesem Spektralbereich findet sich der Abfall einer kräftigen, im nahen Ultraviolett liegenden Absorptionsbande. Die Extinktionswerte der beiden Lösungen waren völlig identisch und es trat auch keine merkliche Änderung ein, als die Acetatkonzentration auf 1,5-n. erhöht wurde.

Damit ist gezeigt, dass sich das Acetation nicht in nennenswerter Weise an das Komplexion  $\text{FeY}^-$  anlagert.

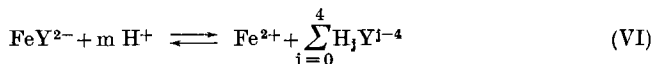
### B. Das Verhalten des Eisen(II)-komplexes.

Auch der Eisen(II)-komplex wurde durch Aufnahme von Neutralisationskurven mit  $\text{HCl}$  bzw.  $\{\text{KOH}\}$  als Masslösung studiert. Seine Lösung wurde durch Reduktion derjenigen des Salzes  $\{\text{KFeY}\}$  in 0,1-n.  $\text{KCl}$  mit Wasserstoff und Palladiumkohle erhalten. Die Hydrierung erfolgte in einer Hydrierbirne, aus der die Lösung nachträglich mit Wasserstoffgas durch eine angeschmolzene Glasfritte in das von Luft befreite Titrationsgefäss gepresst wurde. Die Wasserstoffelektrode diente als Indikator. Eine der erhaltenen Kurven zeigt Figur 1, Kurve B. Beim Abszissenwert 0 ist das unveränderte Komplexion  $\text{FeY}^{2-}$  vorhanden. Links des Ursprungs enthält die Lösung überschüssige Säure, entweder in Form von zugefügter  $\text{HCl}$ , oder entstanden durch die Reduktion:



Der rechte Ast zeigt die alkalimetrische Titration.

1. Basische Eigenschaften von  $\text{FeY}^{2-}$  werden durch den Vergleich des linken Astes von B mit Kurve C deutlich aufgezeigt. Das Verschwinden der Wasserstoffionen kann diesmal vom Komplexzerfall herrühren:



Das Ausmass dieser Reaktion kann mit Hilfe der Bildungskonstanten des Ferrokomplexes berechnet werden, die mit der in Artikel XVI beschriebenen Methode gemessen wurde, nämlich<sup>1)</sup>:

$$K_{\text{Fe(II)Y}}^{\text{Y}} \equiv \frac{[\text{FeY}]}{[\text{Fe}][\text{Y}]} = 10^{14,22} \quad (3)$$

<sup>1)</sup> Arbeiten von Frl. E. Freitag. Erscheinen demnächst in den *Helv.*

Zur Berechnung der Konzentrationen der im Vorgang (VI) vorkommenden Partikeln stehen ausser (3) noch folgende Gleichungen zur Verfügung:

$$\text{total anwesende Eisenmenge: } [\text{Fe}]_t = c = [\text{FeY}] + [\text{Fe}] \quad (4)$$

$$\text{total anwesende Y-Menge: } [\text{Y}]_t = c = [\text{FeY}] + \sum_{j=0}^4 [\text{H}_j\text{Y}] = [\text{FeY}] + \alpha[\text{Y}] \quad (5)$$

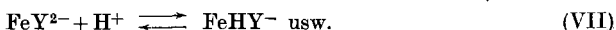
$$\text{wobei } \alpha = 1 + [\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{HY}}^{\text{H}} + [\text{H}]^2 \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{H}} + [\text{H}]^3 \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_3\text{Y}}^{\text{H}} + [\text{H}]^4 \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_4\text{Y}}^{\text{H}}$$

Die Grösse  $m$  in Vorgang (VI) ist natürlich keine ganze Zahl, sondern hat die Bedeutung des wahren Neutralisationsgrades der Base  $\text{Y}^{4-}$ :  $m = \beta/\alpha$ . Die durch den Komplexzerfall (VI) verschwundenen Wasserstoffionen findet man mit Gleichung (6):

$$\text{zugefügte Säure: } [\text{H}]_t = a \cdot c = [\text{H}] + \sum_{j=0}^4 j [\text{H}_j\text{Y}] = [\text{H}] + \beta[\text{Y}] \quad (6)$$

$$\text{wobei } \beta = 1 + [\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{HY}}^{\text{H}} + 2 [\text{H}]^2 \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_2\text{Y}}^{\text{H}} + 3 [\text{H}]^3 \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_3\text{Y}}^{\text{H}} + 4 [\text{H}]^4 \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_4\text{Y}}^{\text{H}}$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen kann man die durch den Zerfall (VI) bedingte Abweichung der Kurve B von C berechnen. Es wird dabei von irgendeinem pH-Wert ausgegangen, die beiden Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  werden berechnet und die Gleichungen (3), (4) und (5) nach  $[\text{Y}]$  aufgelöst. Mit Hilfe von (6) erhält man schliesslich  $a$ , den Abszissenwert, welcher dem angenommenen pH entspricht. So wurde Kurve B' konstruiert, der die experimentelle Kurve B folgen müsste, wenn die basischen Eigenschaften des Ferrokompleses  $\text{FeY}^{2-}$  einzig und allein durch (VI) bedingt wären. Der Vergleich der drei linken Kurvenäste B, B' und C zeigt, dass wahrscheinlich noch ein anderer Vorgang im Spiel ist, der zum Verschwinden von Wasserstoffionen führt, nämlich:



Derartige Hydrogenkomplexe haben wir ja schon in vielen Fällen, z. B. bei der Bildung der Erdalkalikomplexe der Äthylendiamintetraessigsäure, nachweisen können<sup>1)</sup>. Dass die Diskrepanz zwischen der berechneten Kurve B' und der experimentellen Kurve B nicht einfach durch einen Fehler der verwendeten Komplexbildungskonstante  $\mathbf{K}_{\text{Fe(II)Y}}^{\text{Y}}$  bedingt ist, geht daraus hervor, dass B und B' sich umso mehr nähern, je saurer die Lösung wird. Die Abweichung scheint auf ein Zwischengebiet beschränkt zu sein, wie es auch sein muss, wenn sie durch eine Zwischenstufe des Komplexzerfalls, den Hydrogenkomplex  $\text{FeHY}^-$ , bedingt ist. In der Tat kann man die berechnete und die experimentelle Kurve in recht gute Übereinstimmung bringen, wenn ein derartiger Hydrogenkomplex angenommen wird. Die Gleichungen (4), (5) und (6) erhalten dann als Zusatzglied noch die Konzentration  $[\text{FeHY}^-]$ , ersetzbar durch das Produkt:

$$[\text{FeY}^{2-}] \cdot [\text{H}^+] \cdot \mathbf{K}_{\text{Fe(II)HY}}^{\text{H}},$$

<sup>1)</sup> Schwarzenbach & Ackermann, Helv. 31, 1029 (1948).

wobei der Logarithmus:

$$\log K_{\text{Fe(II)HY}}^{\text{H}} = \log \frac{[\text{FeHY}]}{[\text{H}] \cdot [\text{FeY}]}$$

die Bedeutung des pK-Wertes der Säure  $\text{FeHY}^-$  besitzt. Um die berechnete Kurve mit der experimentellen in Übereinstimmung zu bringen, muss diesem pK-Wert die Grösse von  $2,9 \pm 0,3$  gegeben werden. Dieses Resultat ist deshalb unsicher, weil sich die experimentellen Fehler bei der Berechnung sehr stark auswirken. Unten wird gezeigt, dass man über die Redoxpotentiale zu einem besseren Wert für diese Konstante kommt.

2. Die sauren Eigenschaften von  $\text{FeY}^{2-}$  gleichen denen des Ferrikomplexes, nur sind sie schwächer ausgeprägt. Die Abweichungen der rechten Äste der Kurven B und C kann man quantitativ beschreiben, wenn man annimmt, dass sich auch der Ferrokomples wie eine zweiprotonige Säure verhält. Ihre pK-Werte wurden mit dem graphischen Verfahren<sup>1)</sup> ermittelt:  $\text{pK}_1 = 9,07 \pm 0,02$ ;  $\text{pK}_2 = 9,84 \pm 0,05$ . Wenn man die Numeri dieser Zahlen durch  $K_w = 1,15 \cdot 10^{-14}$  dividiert, erhält man die Gleichgewichtskonstanten der folgenden Reaktionen:



Es ist bemerkenswert, dass die pK-Werte des Ferrokompleses ( $\Delta \text{pK} = 0,77$ ) viel näher beisammenliegen als die beiden entsprechenden des Ferrikomplexes ( $\Delta \text{pK} = 1,92$ ).

### C. Die Redoxmessungen.

1. Experimentelles. Für diese Messungen wurde Ferrosulfat mit Komplexon III in verschiedenen Verhältnissen gemischt, die Lösung abgepuffert und mit einer Masslösung elementaren Broms oder Jods unter Registrierung des Potentials einer blanken Goldelektrode titriert. Durch Zugabe von  $\{\text{KCl}\}$  wurde die konstante ionale Stärke von  $\mu = 0,1$  inne gehalten. Um sicher zu sein, dass die Lösung vor Beginn der Titration alles Eisen in zweiwertiger Form enthielt, wurde sie in einer Hydrierbirne mit Wasserstoff und Pd-Kohle bis zur völligen Sättigung aushydriert. Dann wurde die Lösung durch eine Glasfritte in das Titrationsgefäss gedrückt, aus welchem die Luft durch Wasserstoff verdrängt worden war und welches neben der Gold- eine Wasserstoffelektrode enthielt. Zuerst wurde an dieser der pH-Wert der Lösung ermittelt, dann der Wasserstoff durch reinen Stickstoff verdrängt und mit der Aufnahme der Oxydationskurve begonnen. Zur Reinigung des Stickstoffes wurde dieser aus der Stahlflasche durch eine Glasfritte in eine 1 m hohe Säule einer alkalischen Dithionitlösung gepresst, durch ein Quarzrohr mit glühenden Kupferspänen geschickt und schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure und Kalilauge gewaschen.

Die Einstellung der Redoxpotentiale braucht im ganzen pH-Gebiet nur wenige Minuten, so dass der gesamte Verlauf der Oxydationskurve (siehe Fig. 2) bis in die unmittelbare Nähe des Endpunktes ohne Schwierigkeiten erhalten werden kann. Einzig in der Gegend des Endpunktes selbst, der durch einen erheblichen Potentialsprung ausgezeichnet ist, sind die Werte unsicher, so dass auch die Lage des Endpunktes nicht mit hoher Genauigkeit feststellbar ist. Dieser kann auch nicht aus der Einwaage des zur Titration ge-

<sup>1)</sup> *Schwarzenbach* und Mitarbeiter, *Helv.* **30**, 1319 (1947).

langenden Ferrosulfates berechnet werden, da stets ein kleiner, unbekannter Teil der Lösung in der Hydrierbirne zurückbleibt. Deshalb wurde folgendes graphische Verfahren zur Ermittlung der Mittelpunktpotentiale  $E_M$  und des Titrationsendpunktes angewandt: Wenn alles Eisen in komplexer Form vorliegt und sich die Komplexe der beiden Oxydationsstufen nur im Gehalt an Hydroxylionen bzw. Protonen voneinander unterscheiden, darf man bei Titrationen, in deren Verlauf das pH konstant bleibt, die *Peter'sche* Gleichung folgendermassen ansetzen:

$$E = E_M + s \cdot \log \frac{[\text{Fe(III)}]_t}{[\text{Fe(II)}]_t} = E_M + s \cdot \log \frac{b}{b_0 - b} \quad (7)$$

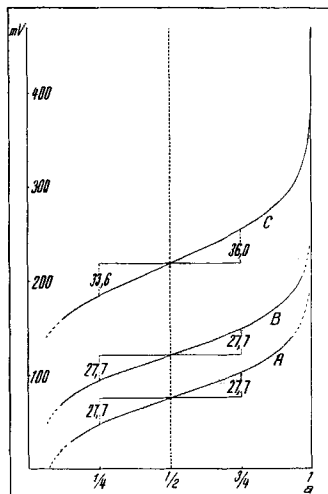


Fig. 2.

Oxydationskurven des Eisens mit Jod in Gegenwart von Äthylendiamin-tetraessigsäure.

A bei pH = 8,3;  $[\text{Fe}]_t = 8,69 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{Y}]_t = 4,91 \cdot 10^{-3}$

B bei pH = 5,2;  $[\text{Fe}]_t = 8,69 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{Y}]_t = 2,45 \cdot 10^{-3}$

C bei pH = 2,2;  $[\text{Fe}]_t = 8,69 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{Y}]_t = 1,23 \cdot 10^{-3}$

$E$  bedeutet das direkt abgelesene,  $E_M$  das gesuchte Mittelpunktpotential und  $s = RT/F \cdot \log e$ .  $[\text{Fe(III)}]_t$  bzw.  $[\text{Fe(II)}]_t$  sind die Gesamtkonzentrationen an Ferri- bzw. Ferro-eisen.  $b$  ist die bei  $E$  zugesetzte Anzahl  $\text{cm}^3$  Oxydationsmittel und  $b_0$  die Anzahl  $\text{cm}^3$ , die zur Erreichung des Endpunktes notwendig ist. Der Oxydationsgrad ergibt sich somit zu  $a = b/b_0$ . Die Umformung von (7) liefert:

$$b_0/b - \frac{10^{E_M/s}}{10^{E/s}} = 1 \quad (7a)$$

Aus je zwei gemessenen Wertepaaren  $b$  und  $E$  können mit (7a)  $b_0$  und  $E_M$  gefunden werden. Das geschieht auf graphischem Wege: im Koordinatensystem  $x = b_0$  und  $y = 10^{E_M/s}$  stellt (7a) eine Gerade dar, welche die Achsen bei  $b$  und  $-10^{E/s}$  schneidet. Für eine grössere Anzahl von Punkten werden diese Geraden gezeichnet, welche bei einer guten Oxydationskurve alle durch einen Punkt gehen, dessen Koordinaten  $x = b_0$  und  $y = 10^{E_M/s}$  betragen. Diese graphische Methode erlaubt eine rasche Beurteilung der Brauchbarkeit einer experimentellen Kurve, sowie die Bestimmung des Titrationsendpunktes und des Mittelpunktpotentials. Figur 3 illustriert die Methode an einem guten (oben) und an einem grösseren Abweichungen zeigenden Beispiel (unten). Ergab sich ein schlechter Schnittpunkt, so wurde vor der Mittelwertbildung kontrolliert, ob es sich um systematische oder



zufällige Abweichungen handle. Dazu wurden die Messpunkte diesmal im Koordinatensystem  $b^{-1}$  gegen  $10^{-E/s}$  aufgetragen. Dabei entsteht bei guten Kurven eine Gerade, bei unvollständig aushydrirten oder durch Luftsauerstoff verdorbenen Lösungen aber eine einheitlich gekrümmte Linie. Unterhalb  $\text{pH} = 3$  sind bei kleinem Y-Überschuss die Voraussetzungen zur Anwendbarkeit dieser Methode nicht mehr erfüllt. Zum Glück lassen sich aber die Endpunkte in diesen sauren Lösungen aus dem Endpunktssprung genau bestimmen. So gelang es, die Mittelpunktspotentiale in einem grösseren pH-Bereich mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 1 \text{ mV}$  zu ermitteln.

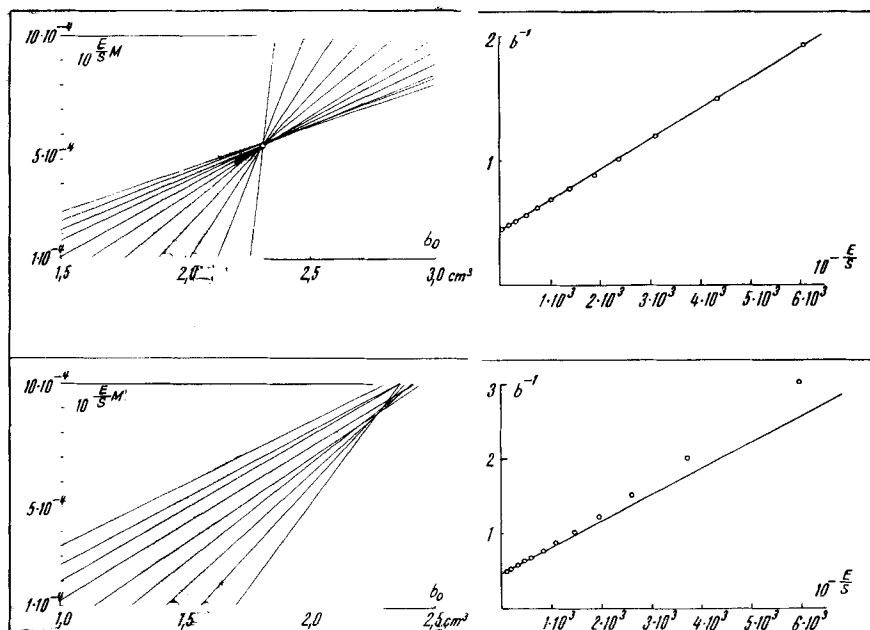


Fig. 3.

Graphisches Verfahren zur Ermittlung des Endpunktes und des Mittelpunktspotentials einer Titration. Links: Bestimmung des Endpunktes. Oben: Gut stimmendes Beispiel. Unten: Bild bei Zutritt von Sauerstoff (Verwendung von Bombenstickstoff). Rechts: Prüfung auf systematische Fehler. Oben: Gerade für Beispiel links oben. Unten: Abweichungen von der Geraden für Beispiel links unten.

$E_M$  bedeutet das formale Redoxpotential, d. h. das Potential bei gleichen **Konzentrationen** von Ferri- und Ferroeisen ( $[\text{Fe(III)}]_t = [\text{Fe(II)}]_t$ ) gegen die konventionelle Normalwasserstoffelektrode. Die letztere soll mit einem Wasserstoffpartialdruck von 760 mm Hg in einer Lösung der Wasserstoffionenaktivität ( $\text{H}^+$ ) = 1 arbeiten. Zur direkten Ablesung am Instrument gelangte der Potentialunterschied zwischen der Redoxelektrode Au und einer Silber-Silberchlorid-Vergleichselektrode Ag. Diese Vergleichselektrode wurde vor Beginn jeder Titration mit einer Wasserstoffelektrode in einem Acetatpuffer der ionalen Stärke 0,1 neu geprüft. Die Anordnung wird durch folgendes Schema verdeutlicht:

Au	Fe(III); Fe(II)	0,05-n. NaAc; 0,05-n. HAc;	ca. 0,001-n. NaAc	H <sub>2</sub> , Pt
	Komplexon; Puffer;	0,05-n. KCl	ca. 0,001-n. HAc	
	{KCl}; $\mu = 0,1$	{AgCl}, ( $\mu = 0,1$ )	{KCl}, $\mu = 0,1$	
	Ag			

Das Redoxpotential wurde also via Silberelektrode direkt gegen eine Wasserstoffelektrode gemessen, deren Einzelpotential gegenüber der konventionellen Normalwasserstoffelektrode folgendermassen berechnet wurde:

$$E_{H_2} = s \cdot \log [H] \cdot f_{KCl} - \frac{s}{2} \cdot \log \frac{p}{760}$$

In der Gleichung bedeutet  $s$  den Faktor 0,05812 und  $p$  den Wasserstoffpartialdruck (der im Mittel 708 mm betrug). Die Wasserstoffionenkonzentration  $[H]$  in der Halbzelle rechts wurde aus den Konzentrationen von Acetat und Essigsäure berechnet mit Hilfe der scheinbaren Ionisationskonstanten ( $pK = 4,548$ ) der Essigsäure in 0,1-n.  $KCl^1$ ). Für  $f_{KCl}$  wurde der mittlere Aktivitätskoeffizient für 0,1-n.  $KCl$ , nämlich 0,770<sup>1)</sup>, eingesetzt. Die Tabelle 1 gibt die Messresultate wieder:

Tabelle 1.

pH	Puffer	$[Y]_t$	$[Fe]_t$	$E_M$ exp.	$E_M$ ber.
8,36 <sub>8</sub>	Veronal	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	67,7	65,5
8,33 <sub>6</sub>	Veronal	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	69,1	67,4
5,75 <sub>7</sub>	Acetat	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	117,7	117,2
5,73 <sub>1</sub>	Acetat	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	117,2	117,2
5,25 <sub>3</sub>	Acetat	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	114,8	117,2
5,21 <sub>1</sub>	Acetat	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	118,4	117,2
4,21 <sub>6</sub>	Acetat	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	115,7	117,2
4,18 <sub>4</sub>	Acetat	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	117,2	117,2
4,06 <sub>1</sub>	Acetat	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	119,1	117,2
3,68 <sub>0</sub>	Acetat	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	119,5	120,0
3,01 <sub>1</sub>	Phosphat	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	129,4	129,0
2,94 <sub>9</sub>	Phosphat	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	133,0	131,7
2,77 <sub>6</sub>	Phosphat	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	136,4	136,5
2,63 <sub>4</sub>	Phosphat	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	143,8	143,5
2,59 <sub>7</sub>	Phosphat	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	145,8	145,6
2,58 <sub>3</sub>	Phosphat	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	152,5	150,9
2,52 <sub>8</sub>	Phosphat	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	152,3	150,6
2,36 <sub>9</sub>	Phosphat	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	175,3	172,3
2,33 <sub>2</sub>	Phosphat	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	168,3	169,5
2,30 <sub>6</sub>	Phosphat	$4,91 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	173,2	173,3
2,29 <sub>8</sub>	Phosphat	$2,45 \cdot 10^{-3}$	$8,69 \cdot 10^{-4}$	189,4	182,4

2. Die Messwerte. Die Zahlen der Tabelle zeigen folgendes:

a) Oberhalb  $pH = 4$  ist  $E_M$  vom Verhältnis  $[Y]_t/[Fe]_t$  unabhängig (solange dieses Verhältnis grösser ist als 1). Dieser Befund besagt, dass in diesem pH-Bereich die gesamte Menge sowohl des Ferro-, als auch des Ferrieisens in einer komplexen Partikel vorhanden ist, die Eisen- und Äthylendiamin-tetraacetat im Verhältnis 1:1 enthält. Höhere Komplexe wie z. B.  $FeY_2^{5-}$  kommen also nicht vor. Weiter ist auch der Eisen(II)-komplex derart stabil, dass die Konzentration des nicht komplex gebundenen Metallions  $Fe^{2+}$  vernachlässigbar klein ist.

<sup>1)</sup> Harned & Owen, "The physical chemistry of electrolytic solutions," New York 1943.

b) Zwischen pH 4 und 6 ist  $E_M$  zudem unabhängig vom pH-Wert. In diesem Gebiet liegt ja, wie unter A und B gezeigt worden ist, das Ferroeisen in Form von  $FeY^{2-}$  und das Ferrieisen als  $FeY^-$  vor.  $E_M$  ist deshalb identisch mit dem Redoxpotential des Vorganges:



Die angegebene Zahl ist der Mittelwert aus den Messungen im Acetatpuffer.

Eine Kombination dieses Redoxpotentials mit dem formalen Normalpotential des Ferro/Ferrisystems bei  $\mu = 0,1$ :



liefert uns das Verhältnis der Bildungskonstanten des Ferri- und Ferrokomplexes:

$$\log K_{Fe(III)Y}^Y - \log K_{Fe(II)Y}^Y = \frac{\pi_0 - \pi_{\text{kom}}}{s} = 10,74 \pm 0,1 \quad (8)$$

c) Oberhalb pH 6 beginnen die Mittelpunktspotentiale negativer zu werden, was auf das Einsetzen des Vorganges (III) zurückzuführen ist. Bei noch höheren pH-Werten spielen dann auch die Prozesse (IV), (VIII) und (IX) hinein.

d) Beim Übergang zu niedrigeren pH-Werten beginnen die Oxydationspotentiale unterhalb pH 4 langsam und dann immer stärker anzusteigen. Diese Erscheinung ist auf den Zerfall des Ferrokomplexes nach Gleichung (VI) über die Zwischenstufe des Hydrogenkomplexes  $FeHY^-$  zurückzuführen.

3. Die Oxydationspotentiale als Funktion des pH. Um die Abhängigkeit der  $E_M$ -Werte vom pH quantitativ zu verstehen, führen wir die folgenden zwei Verteilungsfunktionen  $\sigma$  ein:

$$\sigma_{III} = \frac{[Fe(III)]_t}{[Fe(III)Y]} \quad \sigma_{II} = \frac{[Fe(II)]_t}{[Fe(II)Y]} \quad (9)$$

Damit erhalten wir aus dem Redoxpotential  $\pi_{\text{kom}}$ :

$$E = \pi_{\text{kom}} + s \cdot \log \frac{[Fe(III)Y]}{[Fe(II)Y]} \quad (10)$$

die folgende Gleichung:

$$E_M = \pi_{\text{kom}} + s \cdot \log \frac{\sigma_{II}}{\sigma_{III}}; \quad (11)$$

denn beim Mittelpunktspotential  $E = E_M$  gilt ja:  $[Fe(III)]_t = [Fe(II)]_t$ .

<sup>1)</sup>  $\pi_0$  bedeutet das formale Redoxpotential, d. h. das Potential bei gleichen Konzentrationen:  $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$  in einer Lösung der ionalen Stärke 0,1. Für 25° C ist diese Grösse bekannt aus Messungen an Eisenperchlorat in Perchlorsäure:  $\pi_0^{298} = 0,749 \text{ V}$  (Schumb, Sherril & Sweetsen, Am. Soc. **59**, 2360 (1939)). Zur Berechnung des Temperaturkoeffizienten wurde aus der Normalentropie der beiden Ionen  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  (Latimer, "Oxidations Potentials", New York 1938) und dem Normalpotential die Wärmetönung der Oxydationsreaktion berechnet. Mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung erhielten wir dann:  $d\pi/dT = 0,0016 \text{ Volt/Grad}$ .

Da im allgemeinsten Falle das Metall in Form der folgenden Anteile vorliegt: nicht komplex gebundenes Eisen; Hydrogen-Y-komplexe des Eisens ( $\text{FeH}_j\text{Y}$ ); normaler Komplex  $\text{FeY}$  und Hydroxokomplexe  $[\text{FeY}(\text{OH})_i]$ , so setzen sich auch die Ausdrücke für  $\sigma$  aus vier Anteilen zusammen:

$$\sigma = \frac{1}{[\text{Y}] \cdot \bar{K}_{\text{FeY}}^{\text{Y}}} + \sum [\text{H}]^j \bar{K}_{\text{FeH}_j\text{Y}}^{\text{H}} + 1 + \sum [\text{OH}]^i \bar{K}_{\text{FeY}(\text{OH})_i}^{\text{OH}} \quad (12)$$

Die mit einem Querstrich versehenen Konstanten haben dabei die Bedeutung von Bruttokonstanten:

$$\bar{K}_{\text{FeH}_j\text{Y}}^{\text{H}} \equiv \frac{[\text{FeH}_j\text{Y}]}{[\text{H}]^j \cdot [\text{FeY}]} ; \quad \bar{K}_{\text{FeY}(\text{OH})_i}^{\text{OH}} \equiv \frac{[\text{FeY}(\text{OH})_i]}{[\text{OH}]^i \cdot [\text{FeY}]}$$

Für den Wert von  $\sigma_{\text{III}}$  kennen wir bereits alle nötigen Daten zur Berechnung nach (12), da die beiden ersten Glieder gestrichen werden dürfen, denn es tritt im untersuchten pH-Gebiet kein Komplexzerfall und keine Bildung von Hydrogenkomplexen auf.

Anders ist es für  $\sigma_{\text{II}}$ , wo die beiden ersten Glieder von (12) nur in den Lösungen oberhalb pH 4 wegfallen. Die Gleichung (11) in Kombination mit (12) erklärt dann die unter 2b erwähnte Tatsache, dass zwischen pH 4 und 6  $E_{\text{M}}$  vom pH unabhängig ist, denn in diesem pH-Gebiet verschwinden sämtliche Glieder in den Ausdrücken für  $\sigma_{\text{II}}$  und  $\sigma_{\text{III}}$  bis auf die Eins, womit  $E_{\text{M}}$  mit  $\pi_{\text{kom}}$  identisch wird. Oberhalb pH 6 gewinnt das letzte Glied in Gleichung (12) zuerst bei  $\sigma_{\text{III}}$  und dann auch bei  $\sigma_{\text{II}}$  Gewicht, so dass  $E_{\text{M}}$  nun vom pH abhängig wird.

Der Anstieg von  $E_{\text{M}}$  unterhalb pH 4 ist darauf zurückzuführen, dass die beiden ersten Glieder für  $\sigma_{\text{II}}$  an Gewicht zunehmen, während  $\sigma_{\text{III}}$  stets 1 bleibt. In diesen stark sauren Lösungen verliert auch die Gleichung (7) die Gültigkeit, da ja  $\sigma_{\text{II}}$  und damit die Potentiale hier von der Konzentration  $[\text{Y}]$  abhängen und diese Grösse wiederum vom Verhältnis  $[\text{Fe(III)}]_t/[\text{Fe(II)}]_t$ ; d. h. vom Oxydationsgrad. Solche Redoxkurven zeigen dann abnorm hohe Indexpotentiale (siehe Fig. 2).

4. Die quantitative Berechnung des Zerfalls des Ferrokomplexes wurde nun versucht, wobei diesmal die Mittelpunktpotentiale im pH-Gebiet unterhalb 3 als experimentelle Basis dienten. Die Gleichung (11), worin  $\sigma_{\text{III}} = 1$  gesetzt werden darf, liefert uns:

$$\log \sigma_{\text{II}} = \frac{E_{\text{M}} - \pi_{\text{kom}}}{s} \quad (13)$$

Bei den in Frage kommenden pH-Werten kann das letzte Glied in (12) als additives Glied vernachlässigt werden, so dass wir schreiben dürfen:

$$\sigma_{\text{II}} = \frac{1}{[\text{Y}] \cdot \bar{K}_{\text{Fe(II)Y}}^{\text{Y}}} + \sum [\text{H}]^j \bar{K}_{\text{H}_j\text{Fe(II)Y}}^{\text{H}} + 1 = \frac{1}{[\text{Y}] \cdot \bar{K}_{\text{Fe(II)Y}}^{\text{Y}}} + \gamma + 1 \quad (12a)$$

indem wir zur Abkürzung setzen:

$$\gamma = \sum [\text{H}]^j \bar{K}_{\text{H}_j\text{Fe(II)Y}}^{\text{H}} \quad (12b)$$

Die Gleichungen (4) und (5), um die Glieder  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{HY}]$ ,  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_2\text{Y}]$  usw. erweitert und unter Berücksichtigung, dass im Mittelpunkt die Hälfte alles Eisens in der zweiwertigen Form vorliegt, nehmen folgende Gestalt an:

$$[\text{Fe}(\text{II})]_t = \frac{1}{2} [\text{Fe}^{\text{II}}]_t = [\text{FeY}] \left[ \frac{1}{[\text{Y}] \cdot K_{\text{Fe}(\text{II})\text{Y}}^{\text{Y}}} + \gamma + 1 \right] \quad (4a)$$

$$[\text{Y}]_t = \alpha [\text{Y}] + [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}] (1 + \gamma) \quad (5a)$$

Aus diesen beiden Gleichungen lässt sich  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Y}]$  eliminieren und dann mit Hilfe von (12a) auch die Grösse  $[\text{Y}]$  entfernen, da ja  $\sigma_{\text{II}}$  bekannt ist durch (13). Man erhält dann eine Schlussgleichung, in welcher neben den Daten  $[\text{Fe}]_t$ ,  $[\text{Y}]_t$ ,  $E_M$ ,  $\alpha$  (festgelegt durch  $[\text{H}]$ ) als einzige Unbekannte  $\gamma$  und  $K_{\text{Fe}(\text{II})\text{Y}}^{\text{Y}}$  vorkommen. Da  $\gamma$  pH abhängig ist, können zur Bestimmung der beiden Unbekannten nur  $E_M$ -Werte kombiniert werden, die bei demselben pH, aber unterschiedlichem Verhältnis  $[\text{Fe}]_t/[\text{Y}]_t$  ermittelt worden sind.

Die Auflösung der Gleichungen erfolgte graphisch. Die Tabelle 2 unterrichtet über die Ergebnisse.

Tabelle 2.

pH	$[\text{Fe}]_t$	$[\text{Y}]_t$	$E_M$	$\sigma_{\text{II}}$	$\log K_{\text{Fe}(\text{II})\text{Y}}^{\text{Y}}$	$\gamma$
2,40	$8,69 \cdot 10^{-4}$	$4,91 \cdot 10^{-3}$	162,6	6,04	14,22	4,1
	$8,69 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	172,4	8,89		
2,50	$8,69 \cdot 10^{-4}$	$4,91 \cdot 10^{-3}$	153,3	4,18	14,30	2,1
	$8,69 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	160,3	5,51		
2,60	$8,69 \cdot 10^{-4}$	$4,91 \cdot 10^{-3}$	145,8	3,10 <sub>5</sub>	14,30	1,52
	$8,69 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	151,0	3,81 <sub>4</sub>		
2,70	$8,69 \cdot 10^{-4}$	$4,91 \cdot 10^{-3}$	139,9	2,45 <sub>8</sub>	14,31	1,13
	$8,69 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	143,8	2,86 <sub>8</sub>		
2,80	$8,69 \cdot 10^{-4}$	$4,91 \cdot 10^{-3}$	135,5	2,06 <sub>4</sub>	14,23	0,89
	$8,69 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	138,5	2,32 <sub>5</sub>		
2,90	$8,69 \cdot 10^{-4}$	$4,91 \cdot 10^{-3}$	132,2	1,81 <sub>1</sub>	14,18	0,71
	$8,69 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	134,5	1,98 <sub>4</sub>		
3,00	$8,69 \cdot 10^{-4}$	$4,91 \cdot 10^{-3}$	129,7	1,64 <sub>0</sub>	—	0,58
	$8,69 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	131,6	1,76 <sub>8</sub>		

Das Mittel der 6 Einzelbestimmungen der Bildungskonstanten des Ferrokomplexes  $\text{FeY}^{2-}$  aus Tabelle 2 stimmt mit dem, aus ganz anderer Quelle stammenden Wert der Gleichung (3) vorzüglich überein:

$$K_{\text{Fe}(\text{II})\text{Y}}^{\text{Y}} = 10^{14,26 \pm 0,08}$$

Die Grösse  $\gamma$  ist gemäss Definitionsgleichung (12b) pH-abhängig. Sie ist in Figur 4 gegen die Wasserstoffionenkonzentration aufgetra-

gen. Es ergibt sich eine Kurve, die bei kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen in eine Gerade übergeht, welche die Ordinate bei  $\gamma = 0$  schneidet, wie es (12b) verlangt. Aus der Neigung dieser Geraden finden wir

$$K_{\text{Fe(II)HY}}^{\text{H}} = \frac{[\text{Fe(II)HY}]}{[\text{H}][\text{Fe(II)Y}]} = 10^{2,75}$$

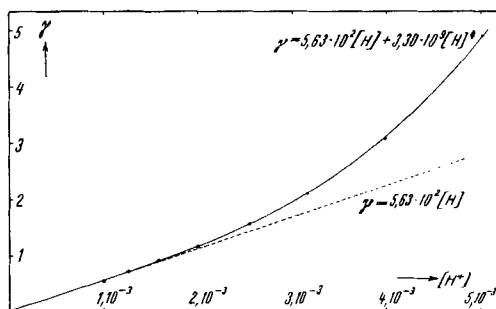
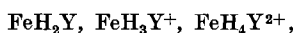


Fig. 4.

Die Funktion  $\gamma \left( = \sum_{j=0}^4 [\text{H}]^j \cdot \bar{K}_{\text{HjFe(II)Y}}^{\text{H}} \right)$  in Abhängigkeit vom pH.

Mit ansteigender Wasserstoffionenkonzentration ergeben sich zunehmende Abweichungen der experimentellen Punkte von der Geraden. Sicherlich sind diese nicht auf Messfehler zurückzuführen, sondern weisen darauf hin, dass noch andere Hydrogenkomplexe als  $\text{FeHY}^-$  auftreten, z. B.:



d. h. nicht nur das erste, sondern noch weitere Glieder der Summe der Gleichung (12b) eine Rolle spielen. Man kann deshalb die experimentelle Kurve der Figur 4 durch eine Gleichung von der Form (12b) darzustellen versuchen. Überraschenderweise zeigt es sich dabei, dass  $\gamma$  mit  $\text{H}^+$  so rasch ansteigt, dass dem nur mit einem Glied mit  $[\text{H}^+]^4$  Rechnung getragen werden kann. Die ausgezogene Kurve, auf welche die experimentellen Daten sehr schön zu liegen kommen, wurde mit folgendem Ansatz konstruiert:

$$\gamma = [\text{H}^+] \cdot 5,63 \cdot 10^2 + [\text{H}^+]^4 \cdot 3,30 \cdot 10^9 \quad (12b)$$

Das würde bedeuten, dass das Komplexion  $\text{FeY}^{2-}$  zuerst nur ein Proton, bei tieferen pH-Werten aber dann sehr rasch hintereinander nochmals drei Protonen aufnimmt, wobei der Komplex  $\text{FeH}_4\text{Y}^{2+}$  entstehen müsste. Es handelt sich dabei um das Additionsprodukt des substituierten Äthylendiamins  $\text{H}_4\text{Y}$  an das Ferroion. Die Existenz einer derartigen Partikel ist weiter nicht sehr verwunderlich. Eigenartig ist hingegen, dass Zwischenstufen nicht auftreten sollen. Die Messungen sind aber wohl nicht genau genug, als dass die Existenz von Zwischenstufen mit Sicherheit ausgeschlossen werden könnte.

Aber man kann wohl sagen, dass der Zerfall des Ferrokomplexes dadurch eingeleitet wird, dass sich die Carboxylatgruppen sehr rasch hintereinander von Metallkation lösen und ein Proton anlagern. Eine der vier Carboxylatgruppen des Äthylendiamin-tetraacetates sitzt offenbar schon im normalen Komplex  $\text{FeY}^{2-}$  nicht am Zentralatom. Diese lagert natürlich besonders leicht ein Proton an. Diese Annahme wird auch gestützt durch den Wert der Basizitätskonstanten von  $\text{FeY}^{2-}$ , der nahezu mit derjenigen der Ionen  $\text{CoY}(\text{Br})^{2-}$  und  $\text{CoY}(\text{NO}_2)^{2-}$  übereinstimmt.

Mit  $K_{\text{Fe(II)Y}}^{\text{Y}}$  und  $\gamma$  kennt man nun sämtliche Größen zur Berechnung der Verteilungsfunktionen  $\sigma_{\text{II}}$  und  $\sigma_{\text{III}}$  nach (12) für das pH-Gebiet zwischen 2,5 und 10. Damit kann man mit Gleichung (11) auch die Mittelpunktpotentiale  $E_M$  für beliebige pH-Werte innerhalb der erwähnten Grenzen ausrechnen. Man erhält dabei die Kurve der Figur 5a. Unterhalb  $\text{pH} = 3,5$  spaltet diese in mehrere Äste auf, da die Oxydationspotentiale hier von der Menge des überschüssig anwesenden Komplexons abhängen. (Fig. 5 b.)

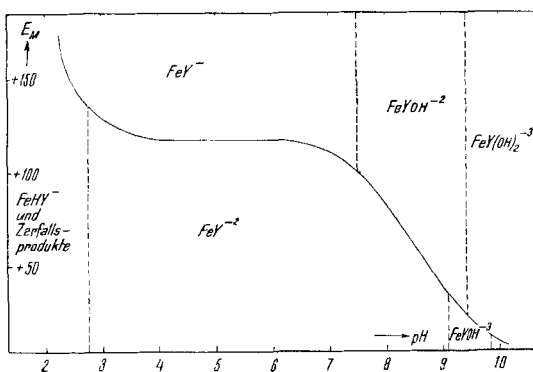


Fig. 5a.

Die Abhängigkeit der Mittelpunktpotentiale vom pH.

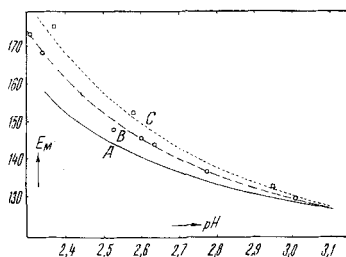


Fig. 5b.

Die Abhängigkeit der Mittelpunktpotentiale unterhalb  $\text{pH} 3,1$  vom Verhältnis  $[\text{Y}]_t/[\text{Fe}]_t$ .

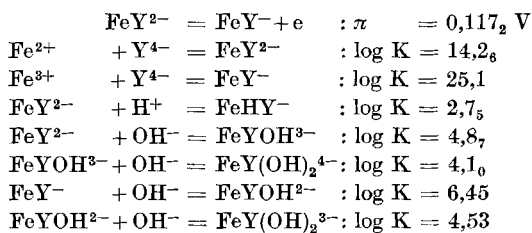
A:  $[\text{Y}]_t/[\text{Fe}]_t = \infty$

B:  $[\text{Fe}]_t = 8,69 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{Y}]_t = 4,91 \cdot 10^{-3}$

C:  $[\text{Fe}]_t = 8,69 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{Y}]_t = 2,45 \cdot 10^{-3}$

## Zusammenfassung.

Im pH-Gebiet 2 bis 10 wurde das Redoxpotential Ferro/Ferri bei Anwesenheit verschiedener Mengen Äthylendiamin-tetraacetat gemessen. Um die Resultate zu verstehen, wurde auch das Verhalten des reinen Ferrokomplexes und dasjenige des reinen Ferrikomplexes bei Zugabe von HCl bzw. KOH untersucht. Dabei gelangten wir zur Kenntnis der formalen Gleichgewichtskonstanten der folgenden Reaktionen:



$\text{Y}^{4-}$  steht für das Anion der Äthylendiamin-tetraessigsäure. Sämtliche Gleichgewichtskonstanten sind Konzentrationskonstanten und gelten für ein Lösungsmittel der ionalen Stärke 0,1 (KCl) und eine Temperatur von 20°C.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 66. Zur Kenntnis der Kupplungsreaktion.

III. Säurestärke und Kupplungsmechanismus von  
Dioxy-naphtalin-sulfosäuren<sup>1)</sup>

von Hch. Zollinger und W. Büchler.

(30. I. 51.)

## 1. Messung der Dissoziationskonstanten.

Wir haben vor kurzem über die Kupplung von Diazoverbindungen mit der 2,8-Dioxy-naphtalin-6-sulfosäure (Dioxy-G-Säure) berichtet<sup>1)</sup>. Es ging daraus hervor, dass die Reaktion in 1-Stellung bevorzugt ist. Dies konnte durch eine sterische Hinderung, welche die Sulfogruppe auf die Kupplung in der 7-Stellung ausübt, erklärt werden. Es wurde ferner die Vermutung ausgesprochen, dass ausserdem der Dissoziationsgrad der beiden Hydroxyle mit dem unterschiedlichen Reaktionsverhalten im Zusammenhang steht. Im fol-

<sup>1)</sup> II. Mitteilung: Hch. Zollinger, Helv. **33**, 538 (1950).