

## 180. Komplexone XIX. Die Bildungskonstanten von Schwermetallkomplexen der Nitrilo-triessigsäure

von G. Schwarzenbach und Elsi Freitag.

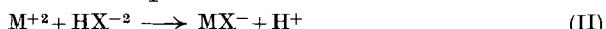
(11. VI. 51.)

Schon vor mehreren Jahren haben wir die Erdalkalikomplexe der Nitrilo-triessigsäure ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3 = \text{H}_3\text{X}$ ) quantitativ untersucht<sup>1)</sup>. Im Artikel XVI dieser Reihe sind sodann Verfahren beschrieben worden, die es uns erlauben, auch zur Kenntnis der Bildungskonstanten von Komplexen zu gelangen, die stabiler sind als diejenigen der Erdalkalien<sup>2)</sup>. Hier sollen die mit diesen Methoden erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt werden, nämlich die Stabilitätskonstanten der Nitrilo-triacetat-Komplexe der zweiseitigen Kationen der Elemente der ersten grossen Periode:  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  sowie von  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  und von  $\text{La}^{+3}$ . Sämtliche Zahlen gelten wiederum für 0,1-n.  $\text{KCl}$  als Lösungsmittel konstanter ionaler Stärke und eine Temperatur von  $20^\circ$ . Über die Quecksilberkomplexe soll gesondert berichtet werden, da sich dieses Metall ausnehmend verhält.

Erste Messmethode. Die einfachste Methode — diese fand bei den Erdalkalien Verwendung — besteht in der rechnerischen Auswertung einer Neutralisationskurve, die durch Titration eines Gemisches von Metallsalz  $\{\text{MCl}_2\}$  und Nitrilo-triessigsäure mit  $\{\text{KOH}\}$  als Masslösung erhalten wird. Dabei entsteht aus dem Komplexbildner vorerst das Dialkalisalz  $\{\text{K}_2\text{HX}\}$ , genau so wie wenn kein Metallsalz zugegen ist:



Man kann also auch direkt vom Dialkalisalz anstatt von der freien Nitrilo-triessigsäure ausgehen. Einzig das dritte Puffergebiet von  $\text{H}_3\text{X}$  wird durch die Anwesenheit des Metallsalzes  $\{\text{MCl}^2\}$  verschoben, indem sich folgender Prozess abspielt:



Innerhalb dieses Puffergebietes findet also die Komplexbildung statt und aus jedem Punkt dieses Stückes der Titrationskurve lässt sich die Bildungskonstante von  $\text{MX}^-$  ausrechnen. Vier experimentelle Bestimmungsstücke werden dazu verwendet: die Gesamtkonzentrationen  $[\text{M}]_t$  und  $[\text{X}]_t$  des vor der Titration in die Lösung gebrachten Metallsalzes und Komplexbildners; die zugefügte Menge Alkalihydroxyd, die uns den scheinbaren Neutralisationsgrad  $a$  der Nitrilo-

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach & Mitarbeiter, Helv. **28**, 828 (1945); **32**, 1175 (1949).

<sup>2)</sup> H. Ackermann & G. Schwarzenbach, Helv. **32**, 1543 (1949).

triessigsäure und damit die Totalkonzentration  $[H]_t$  des noch in Lösung befindlichen aciden Wasserstoffs liefert; und das direkt gemessene pH ( $= -\lg [H]$ ). Diese Größen werden in die Gleichungen 1 eingesetzt und diese nach  $[M]$ ,  $[MX]$  und  $[X]$  aufgelöst:

$$\begin{aligned} [M]_t &= c_m (\geqslant c) = [M] + [MX] && (1a) \\ [X]_t &= c = \alpha[X] + [MX] && (1b) \\ [H]_t &= c(3-\alpha) = [H] + \beta[X] && (1c) \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} (1a) \\ (1b) \\ (1c) \end{array} \right\} \quad (1)$$

Das Glied  $\alpha \cdot [X]$  in (1b) umfasst die totale Menge des nicht an das Metall gebundenen Nitrilo-triacetates:

$$\alpha \cdot [X] = [X] + [HX] + [H_2X] + [H_3X],$$

so dass wir für den Verteilungskoeffizienten  $\alpha$  bekommen:

$$\alpha \equiv 1 + [H] \cdot K_{HX} + [H]^2 \cdot \bar{K}_{H_2X} + [H]^3 \cdot \bar{K}_{H_3X}. \quad (2)$$

Eine ähnliche Bedeutung hat die Grösse  $\beta$ , denn das letzte Glied in (1c) umfasst den gesamten, nicht als freies Wasserstoffion vorhandenen aciden Wasserstoff:

$$\beta \cdot [X] = [HX] + 2[H_2X] + 3[H_3X]$$

$$\beta \equiv [H] \cdot K_{HX} + 2[H]^2 \cdot \bar{K}_{H_2X} + 3[H]^3 \cdot \bar{K}_{H_3X}. \quad (3)$$

Die in (2) und (3) auftretenden  $K$ -Werte sind die Bildungskonstanten der „Protonkomplexe“  $HX^{-2}$ ,  $H_2X^-$  und  $H_3X^{:1}$ )

$$\left. \begin{aligned} K_{HX} &\equiv \frac{[HX]}{[H] \cdot [X]} = 10^{9,73} \\ K_{H_2X} &\equiv \frac{[H_2X]}{[H] \cdot [HX]} = 10^{2,49}; \bar{K}_{H_2X} \equiv K_{HX} \cdot K_{H_2X} \\ K_{H_3X} &\equiv \frac{[H_3X]}{[H] \cdot [H_2X]} = 10^{1,89}; \bar{K}_{H_3X} = K_{HX} \cdot K_{H_2X} \cdot K_{H_3X} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Die Gleichungen (1) sind dann richtig, wenn sich als einziger Komplex das Ion  $MX^-$  bildet. Denkbar sind noch der höhere Komplex  $MX_2^{-4}$  und Hydrogenkomplexe, z. B. das ungeladene Teilchen  $MHX$ . Der erstere, der eine sehr viel kleinere Bildungskonstante besitzt als  $MX^-$  (im Falle des Calciums beträgt das Verhältnis von  $K_{MX}/K_{MX_2}$  etwa  $10^4$ )<sup>2)</sup>, kann nicht auftreten, wenn  $[M]_t$  nicht kleiner gewählt wird als  $[X]_t$ . Vom Hydrogenkomplex  $MHX$  kann man voraussagen, dass es sich um einen starken Protonendonator mit einem pK-Wert von sicher nicht über 3 handeln wird. Das weiss man deshalb, weil das Stickstoffatom für die Bindung des Metalls nötig ist und das Proton somit nur an einer Carboxylatgruppe sitzen kann, die damit zu einer Carboxylgruppe wird, die einem stark acidifizierenden Einfluss durch das Metall unterliegt. Oberhalb  $pH = 4$  ist also ein Auftreten des Hydrogenkomplexes nicht zu befürchten.

Die beschriebene erste Messmethode ist aber ohnehin nur dann anwendbar, wenn die Reaktion (II) nicht unterhalb  $pH = 4$  puffert.

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach & Mitarbeiter, Helv. 32, 1175 (1949).

<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach & Mitarbeiter, Helv. 28, 828 (1945).

Da es notwendig ist, die ionale Stärke mit  $\mu = 0,1$  konstant zu erhalten, kann man die Konzentration  $[X]_t$  nicht grösser wählen als  $10^{-3}$ . Das bedeutet aber, dass  $[H]$  den Wert von  $10^{-3}$  im auszuwertenden Teil der Titrationskurve nie erreichen darf, wenn wir mit Hilfe von (1c) die Grösse  $\beta \cdot [X]$  noch mit hinreichender Genauigkeit berechnen wollen. Der Mittelpunkt des Puffergebietes der Reaktion (II) darf also nicht wesentlich unterhalb pH = 4 liegen, was eine obere Grenze für den Wert der Gleichgewichtskonstanten  $K_{II}$  von (II) bedingt:

$$[H] = K_{II} \cdot \frac{[M] \cdot [HX]}{[MX]} < 10^{-4}.$$

Da im Mittelpunkt des Puffergebietes gilt:  $[M] = [HX] = [MX] = c/2 = 5 \cdot 10^{-4}$ , so bekommen wir:

$$K_{II} = K_{MX}/K_{HX} < 0,2$$

und damit

$$K_{MX} < 0,2 \cdot K_{HX}, \text{ oder: } K_{MX} < 10^9.$$

So kommt man zum Ergebnis, dass sich mit Hilfe der beschriebenen ersten Messmethode nur solche Nitrilo-triacetat-Komplexe untersuchen lassen, deren Bildungskonstanten kleiner sind als  $10^9$ . Das ist bei den Erdalkalikomplexen der Fall<sup>1)</sup>:

$$K_{MgX} = 10^{5,4}; K_{CaX} = 10^{6,4}; K_{SrX} = 10^{5,0}; K_{BaX} = 10^{4,8}.$$

Die Bedingung ist auch für den Mangan(II)- und den Eisen(II)-Komplex eben gerade noch erfüllt.

Bei Mangan wurde eine Lösung mit äquivalenten Mengen:  $[X]_t = [M]_t = 10^{-3}$ , an der Glaselektrode titriert und 7 Punkte der Neutralisationskurve mit a-Werten zwischen 2,22 (pH = 4,87) und 2,70 (pH = 6,24) rechnerisch ausgewertet. Diese 7 Punkte lieferten für  $\lg \cdot K_{MnX}$  die folgenden Einzelwerte: 7,47; 7,50; 7,50; 7,48; 7,46; 7,44; 7,40, so dass wir im Mittel erhalten:

$$K_{MnX} = 10^{7,47 \pm 0,05}$$

Beim Ferroeisen wurde genau so verfahren. Das Gemisch von  $\{\text{FeSO}_4\}$  und Nitrilo-triacetat  $\{\text{Na}_2\text{HX}\}$  gleicher Konzentration wurde in einer Hydrierbirne zubereitet, Palladiumkohle zugegeben und mit Wasserstoff gesättigt<sup>2)</sup>. Es wurde dann die fertig aushydrierte Lösung durch eine Glasfritte in das Titriergefäß gepresst und mit den pH-Messungen begonnen. Wenn man derart vorgeht, stellen sich die Potentiale der Wasserstoffelektrode rasch ein und man erhält pH-Werte hoher Präzision. Das ausgewertete Gebiet der Titrationskurve lag hier zwischen  $a = 2,35$  (pH = 3,90) und  $a = 2,70$  (pH = 5,13) und es wurden die folgenden Einzelzahlen für  $\lg K_{FeX}$  erhalten: 8,83; 8,82; 8,82; 8,81; 8,79; 8,85; 8,83; 8,81; 8,81; 8,79; 8,79 mit dem Mittelwert:

$$K_{FeX} = 10^{8,82 \pm 0,02}$$

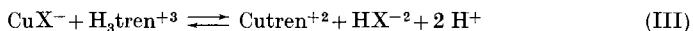
<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach & Mitarbeiter, Helv. **32**, 1175 (1945).

<sup>2)</sup> Beschreibung dieser Operation s. G. Schwarzenbach & J. Heller, Helv. **34**, 50 (1951).

**Zweite Messmethode.** Die übrigen hier untersuchten Metallkomplexe haben Bildungskonstanten, die grösser sind als  $10^9$ , so dass die erste Messmethode versagt. Beim Kupfer(II)-Komplex erwies sich der Austausch des Metalls zwischen Nitrilo-triacetat und dem Tetramin  $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_3$  (= „tren“) als günstig<sup>1)</sup>.

Kupfer(II)-perchlorat, Nitrilo-triacetat und Tetramintrihydrochlorid  $\{\text{H}_3\text{tren}\}\text{Cl}_3$  wurden in Lösung gebracht, alle drei Stoffe mit einer molaren Konzentration von  $c = 10^{-3}$ . Von diesem Gemisch wurde mit  $\{\text{KOH}\}$  an der Glaselektrode eine exakte Neutralisationskurve aufgenommen.

Da je ein Mol der dreiprotonigen Säuren  $\text{H}_3\text{X}$  und  $\text{H}_3\text{tren}^{+3}$  anwesend sind, können insgesamt 6 Mole Alkalihydroxyd verbraucht werden, das Alkali, das durch eventuelle Verwendung von Nitrilo-triacetat statt freier  $\text{H}_3\text{X}$  schon anfänglich zugegeben wurde, mit eingerechnet. Von diesen 6 Molen KOH wird die Hälfte schon unterhalb  $\text{pH} = 4$  aufgenommen. Es handelt sich dabei um die nach (I) und (II) entstandenen Wasserstoffionen. Bei etwa  $a = 3$  (genau bei  $a = 2,98$ ) befindet sich ein kleiner pH-Sprung. Hier enthält die Lösung ausser den Alkali- und Halogenionen im wesentlichen nur noch  $\text{CuX}^-$  und  $\text{H}_3\text{tren}^{+3}$  in gleichen Mengen. Titriert man nun weiter, so gelangt man zwischen  $a = 3$  und  $a = 5$  in ein zweites Flachgebiet, bei dem die pH-Werte 5—8 durchlaufen werden. Hier entstehen die Wasserstoffionen nach folgender Reaktion (III):



Das Kupfer wechselt also vom Nitrilo-triacetat auf das Tetramin über, weil in saurer Lösung der Nitrilo-triacetat-Komplex und in alkalischer Lösung der „tren“-Komplex beständiger ist. Dabei werden von den drei aciden Protonen des  $\text{H}_3\text{tren}^{+3}$  nur deren zwei als Wasserstoffionen frei, weil bei den pH-Werten des Puffergebietes von (III) die Stufe  $\text{HX}^{-2}$  der Nitrilo-triessigsäure bestandfähig ist. Wenn man nun noch das sechste Mol KOH zugibt, steigt die Kurve in das Puffergebiet der Reaktion (IV) auf:



Aus dem Gebiet zwischen  $a = 3$  und  $a = 5$  lässt sich die Gleichgewichtskonstante von (III) erhalten. Wir benutzen dabei die folgenden Gleichungen:

$$[\text{M}]_t = c = [\text{MX}] + \epsilon \cdot [\text{Mtren}] \quad (5\text{a})$$

$$[\text{X}]_t = c = \alpha' \cdot [\text{HX}] + [\text{MX}] \quad (5\text{b})$$

$$[\text{tren}]_t = c = \gamma \cdot [\text{H}_3\text{tren}] + [\text{Mtren}] \quad (5\text{c})$$

$$[\text{H}]_t = (6-a) \cdot c = \delta \cdot [\text{H}_3\text{tren}] + \beta' \cdot [\text{HX}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (5\text{d})$$

Die Glieder mit den Koeffizienten  $\alpha'$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  haben eine analoge Bedeutung wie bei den Gleichungen (1), nämlich:

<sup>1)</sup> Eine ähnliche Austauschmethode ist nach uns auch von *S. Fronäus* beschrieben worden, Scand. chim. Acta **4**, 72 (1950).

$$\alpha' \cdot [HX] = \sum_{i=0}^3 [H_i X]; \text{ also: } \alpha' \equiv 1/[H] \cdot K_{HX} + 1 + [H] \cdot K_{H_2X} + [H]^2 \cdot K_{H_3X} \quad (6a)$$

$$\beta' \cdot [HX] = \sum_{i=1}^3 i \cdot [H_i X]; \text{ also: } \beta' \equiv 1 + 2 \cdot [H] \cdot K_{H_2X} + 3 \cdot [H]^2 \cdot K_{H_3X} \quad (6b)$$

$$\gamma \cdot [H_3\text{tren}] = \sum_{j=0}^3 [H_j \text{tren}];$$

$$\text{also } \gamma \equiv 1/[H]^3 \cdot \bar{K}_{H_3\text{tren}} + 1/[H]^2 \cdot K_{H_2\text{tren}} \cdot K_{H_3\text{tren}} + 1/[H] \cdot K_{H_3\text{tren}} + 1 \quad (6c)$$

$$\delta \cdot [H_3\text{tren}] = \sum_{j=1}^3 j \cdot [H_j \text{tren}]; \text{ also: } \delta \equiv 1/[H]^2 \cdot K_{H_2\text{tren}} \cdot K_{H_3\text{tren}} + 2/[H] \cdot K_{H_3\text{tren}} + 3 \quad (6d)$$

$$\varepsilon \cdot [Mtren] = [Mtren] + [M]; \text{ also: } \varepsilon \equiv 1 + [H]^3 \cdot \bar{K}_{H_3\text{tren}} / K_{Mtren} \cdot [H_3\text{tren}] \quad (6e)$$

Mit  $K_{H\text{tren}}$ ,  $K_{H_2\text{tren}}$  und  $K_{H_3\text{tren}}$  bezeichnhen wir wieder die Bildungskonstanten der Ionen  $H\text{tren}^+$ ,  $H_2\text{tren}^{+2}$ ,  $H_3\text{tren}^{+3}$  und mit  $\bar{K}_{H_3\text{tren}}$  deren Produkt<sup>1)</sup>:

$$K_{H\text{tren}} \equiv \frac{[H\text{tren}]}{[H] \cdot [\text{tren}]} = 10^{10,29}; \quad K_{H_2\text{tren}} \equiv \frac{[H_2\text{tren}]}{[H] \cdot [H\text{tren}]} = 10^{9,59};$$

$$K_{H_3\text{tren}} \equiv \frac{[H_3\text{tren}]}{[H] \cdot [H_2\text{tren}]} = 10^{8,56}. \quad (7)$$

Die Gleichungen (5) erlauben uns, für jeden Punkt des erwähnten Gebietes der Neutralisationskurve, die Konzentrationen  $[MX]$ ,  $[Mtren]$ ,  $[HX]$ ,  $[H_3\text{tren}]$  zu berechnen und den Massenwirkungsausdruck für die Reaktion (III) zu bilden. Aus 7 Punkten, von denen der erste die Koordinaten  $a = 3,36$ ;  $pH = 5,64$  und der letzte die Koordinaten  $a = 4,52$ ;  $pH = 6,79$  besass, wurden für  $-\lg K_{III}$  die folgenden Einzelwerte erhalten:

$$-\lg K_{III} = 12,59; 12,59; 12,59; 12,59; 12,59; 12,61; 12,59.$$

Die Gleichungen (5) sind also ausgezeichnet erfüllt.

Aus der Gleichgewichtskonstanten von Reaktion (III) findet man nun die Bildungskonstante von  $MX^-$  mit Hilfe von Gleichung (8):

$$K_{MX} = \frac{K_{Mtren} \cdot K_{HX}}{\bar{K}_{H_3\text{tren}} \cdot K_{III}}. \quad (8)$$

Für  $K_{Cu\text{tren}}$  wurde der Wert  $10^{18,8 \pm 0,07}$  benutzt<sup>1)</sup>. Da dieser Wert mit der angegebenen erheblichen Unsicherheit behaftet ist, wird auch  $K_{CuX}$  nicht so genau, wie die ausgezeichnete Übereinstimmung der Einzelwerte für  $K_{III}$  erwarten liesse:

$$K_{CuX} = 10^{12,68 \pm 0,07}$$

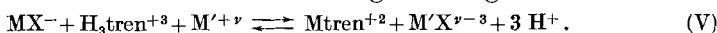
Aus denselben Gründen, die bei der Besprechung der ersten Messmethode erwähnt worden sind, sollte auch die Austauschreaktion (III) nicht unter  $pH = 4$  puffern, und  $K_{III}$  sollte also nicht grösser sein als  $10^{-8}$ . Die Konstante  $K_{III}$  hat aber auch eine untere Grenze,

<sup>1)</sup> J. E. Prue & G. Schwarzenbach, Helv. 33, 963 (1950).

die nicht unterschritten werden darf. Je näher wir nämlich mit dem Puffergebiet von (III) an das einfache Puffergebiet der Reaktionen:  $\text{H}_3\text{tren}^{+3} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{tren}^{+2} \rightleftharpoons \text{Htren}^+ \rightleftharpoons \text{tren}$  herankommen, um so grösser werden die Koeffizienten  $\gamma$  und  $\delta$  und um so ungenauer wird die Bestimmung von  $[\text{Mtren}]$  nach (5c). Der kleinste noch zulässige Wert für  $\mathbf{K}_{\text{III}}$  beträgt etwa  $10^{-17}$ . Diese Zahl wird unterschritten, oder nahezu erreicht bei den Kationen  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  und  $\text{Cd}^{+2}$ . Deshalb wurde für die Untersuchung der Komplexbildung dieser Metalle noch ein Hilfsmetall verwendet, das beim Austausch (III) das freiwerdende Nitrilo-triacetat  $\text{X}^{-3}$  abfängt. So entsteht die folgende dritte Methode.

**Dritte Messmethode:** Bei dieser Methode haben wir neben dem natürlich stets anwesenden Kaliumion zwei Metalle in Lösung, die beide mit Nitrilo-triacetat Assoziate zu bilden vermögen. Das erste Metall M bildet einen stabileren und das zweite Metall M' einen weniger stabilen Komplex. Nur das eine der beiden Metalle, nämlich M, darf aber mit dem Tetramin „tren“ reagieren, während die Tendenz zur Bildung eines „tren“-Komplexes beim Hilfsmetall M' zwar nicht fehlen muss, jedoch klein sein soll.

Es wird also eine Lösung mit  $\{\text{KOH}\}$  titriert, welche gleiche Mengen (Konzentration  $c = 10^{-3}$ )  $\text{H}_3\text{X}$ ,  $\text{H}_3\text{tren}$  und M enthält, neben dem Hilfsmetall M', das in gleicher oder aber in grösserer Menge angewandt wird. Bei niedrigem pH haben wir in dieser Lösung wieder lediglich die Gleichgewichte (I) und (II) zu berücksichtigen, von denen das zweite sich mit dem Kation von M in grösserem und mit dem Kation von M' in kleinerem Umfang nach rechts verschiebt. Um die dabei frei werdenden Wasserstoffionen zu neutralisieren, braucht es natürlich wieder  $3 \cdot c$  Mole  $\{\text{KOH}\}$ . Nachdem diese zugegeben sind, also beim Punkt  $a = 3$  der Neutralisationskurve, enthält die Lösung vor allem die Teilchen  $\text{MX}$ ,  $\text{M}'$  und  $\text{H}_3\text{tren}^{+3}$ . Fährt man nun mit der Titration weiter, so tritt man in das Puffergebiet ein, aus dem sich die gesuchten Komplexbildungskonstanten berechnen lassen. Es verdankt seine Entstehung der folgenden Reaktion:



Es werden hier also, im Gegensatz zur Reaktion (III), drei Wasserstoffionen für die Neutralisation frei, da das Nitrilo-triacetat nicht einfach vom Metall M abgelöst wird, sondern zugleich an das Metall M' übertritt, so dass es keine Möglichkeit hat ein Proton zu addieren. Die Gleichgewichtskonstante  $\mathbf{K}_v$  dieser Reaktion liefert uns, bei Kenntnis der Stabilitätskonstanten des Mtren-Komplexes, entweder die Bildungskonstante von MX, wenn  $\mathbf{K}_{\text{MX}}$  bekannt ist, oder diejenige von  $\text{M}'\text{X}$ , bei Kenntnis von  $\mathbf{K}_{\text{MX}}$ , wie es Gleichung (9) zeigt:

$$\mathbf{K}_v = \frac{[\text{H}^3] \cdot [\text{M}'\text{X}] \cdot [\text{Mtren}]}{[\text{H}_3\text{tren}] \cdot [\text{MX}] \cdot [\text{M}']} = \frac{\mathbf{K}_{\text{M}'\text{X}} \cdot \mathbf{K}_{\text{Mtren}}}{\mathbf{K}_{\text{MX}} \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_3\text{tren}}}. \quad (9)$$

Für die Berechnung von  $K_V$  aus der experimentellen Neutralisationskurve stehen die folgenden Gleichungen (10) zur Verfügung:

$$[M]_t = c = [MX] + [Mtren] + [M] = [MX] + \epsilon \cdot [Mtren] \quad (10a)$$

$$[M']_t = c' (\geqslant c) = [M'X] + [M'] + [M'tren] = [M'X] + \left( \frac{1}{\epsilon' - 1} + 1 \right) \cdot [M'] \quad (10b)$$

$$[X]_t = c = [MX] + [M'X] + \sum_{i=0}^3 [H_i X] = [MX] + [M'X] \left( 1 + \frac{\alpha}{[M'] \cdot K_{M'X}} \right) \quad (10c)$$

$$\text{oder: } = [M'X] + [MX] \cdot \left( 1 + \frac{\alpha}{[M] \cdot K_{MX}} \right) \quad (10c)$$

$$[tren]_t = c = [Mtren] + \sum_{j=0}^3 [H_j tren] + [M'tren] = [Mtren] + \gamma \cdot [H_3 tren] + [M'] \cdot \left( \frac{1}{\epsilon' - 1} \right) \quad (10d)$$

$$[H]_t = c(6-a) = [H] + \sum_{j=1}^3 j \cdot [H_j tren] + \sum_{i=1}^3 i \cdot [H_i X] = [H] + \delta \cdot [H_3 tren] + \frac{[M'X] \cdot \beta}{[M'] \cdot K_{M'X}} \quad (10e)$$

$$\text{oder: } = [H] + \delta \cdot [H_3 tren] + \frac{[MX] \cdot \beta}{[M] \cdot K_{MX}} \quad (10e)$$

Die letzten Glieder der in der Mitte stehenden Ausdrücke der Gleichungen (10) enthalten die Teilchen M und M'tren sowie die Summen

$$\sum_{i=0}^3 [H_i X] \quad \text{bzw.} \quad \sum_{i=1}^3 i \cdot [H_i X].$$

Bei den von uns untersuchten Austauschreaktionen konnte das Teilchen M'tren stets vernachlässigt werden. Die Summenglieder braucht man dann nicht zu berücksichtigen, wenn man ein Hilfsmetall verwendet, dessen X-Komplex eine Bildungskonstante besitzt, die grösser ist als  $10^8$ , also bei den Hilfsmetallen Eisen, Blei und Lanthan. Benutzt man hingegen Magnesium als Hilfsmetall, so tritt das Teilchen  $HX^{-2}$  in beträchtlicher Konzentration auf.

Die Konzentration M des freien Kations des Hauptmetalls wächst mit zunehmender Grösse des Verhältnisses  $K_{M'X}/K_{MX}$ . Verwendet man Magnesium als M', so kann sie vernachlässigt werden, weil die Bildungskonstante von  $MgX$  nur  $10^{5.41}$  beträgt. Besonders gross erweist sich diese Konzentration M im System Zn — La, wo sie bei  $a = 3,74$ ;  $pH = 5,60$  (s. Tab. 1, Nr. 7) etwa 30% der Totalkonzentration des Hauptmetalls ausmacht. Grossen Werte von M wirken sich sehr ungünstig auf die Genauigkeit des Resultates aus.

Die erwähnten letzten Glieder haben wir so substituiert, wie es die Ausdrücke rechts zeigen. Die Bedeutung von  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  und  $\epsilon$  ist aus den Gleichungen (2), (3) und (6) zu ersehen. Für die Berechnung von  $\epsilon'$  setzt man in (6e) statt  $K_{Mtren}$  einfach  $K_{M'tren}$  ein. Bei den Gleichungen (10c) und (10e) wird der Ersatz der Summe der X-Teilchen, die nicht an ein Metall gebunden sind, verschiedenartig vorgenommen, je nachdem die Bildungskonstante von MX oder diejenige von  $M'X$  gesucht ist, so dass in den endgültigen Gleichungen als einzige Unbekannte

die Konzentrationen  $[MX]$ ,  $[M'X]$ ,  $[M']$ ,  $[Mtren]$  und  $[H_3tren]$ , d. h. die Konzentrationen der Teilnehmer an der Reaktion (V) auftreten.

Jeder Punkt der experimentellen Neutralisationskurve liefert also je einen Wert für die Konzentrationen dieser fünf Teilchen und damit gemäss Gleichung (9) einen solchen für  $K_V$ . Um rasch zum Ergebnis zu gelangen, ist es zweckmässig, die erwähnten Korrekturgrössen zunächst wegzulassen. Dann werden die Korrekturglieder mit Hilfe der dabei erhaltenen vorläufigen Lösungen ermittelt und in einer zweiten Durchrechnung berücksichtigt.

Die Tabelle 1 enthält die Resultate der Messungen. In der ersten Kolonne findet sich das Kation des Metalles M, welches einen stabileren Nitrilo-triacetat- und auch einen stabileren „tren“-Komplex bildet, und in der zweiten Kolonne das Kation des Hilfsmetalls M' sowie dessen Konzentration. Dasjenige Metall, dessen Nitrilo-triacetat-Komplex durch die betreffende Messung zu untersuchen war, ist fett gedruckt. Dann folgt die zur pH-Messung verwendete Elektrode. Die vierte Spalte gibt die Lage der Infexion des kleinen pH-Sprunges an, der vom Puffergebiet der Reaktionen (I) und (II) in dasjenige der Reaktion (V) überleitet. Die nächste Kolonne enthält die

Tabelle 1.

Nr.	Kation M $c = 10^{-3}$	Kation M'	Elektrode	pH-Sprung bei a =	erster Pkt. a	Pkt. pH	letzter Pkt. a	Pkt. pH				
1	<b>Zn<sup>+2</sup></b>	Mg <sup>+2</sup> c' = 10 · c	Glas	2,97	3,50	6,47	5,40	7,41				
2	<b>Cd<sup>+2</sup></b>	Mg <sup>+2</sup> c' = 10 · c	Glas	2,97	3,60	7,02	5,02	7,69				
3	<b>Co<sup>+2</sup></b>	Mg <sup>+2</sup> c' = 10 · c	Wasserstoff	2,98	3,63	7,23	5,09	7,87				
4	<b>Ni<sup>+2</sup></b>	Mg <sup>+2</sup> c' = 10 · c	Glas	2,98	3,50	6,68	5,40	7,79				
5	Zn <sup>+2</sup>	<b>Mn<sup>+2</sup></b> c' = c	Wasserstoff	2,97	3,63	6,27	5,09	7,04				
6	Zn <sup>+2</sup>	<b>Fe<sup>+2</sup></b> c' = c	Wasserstoff	2,97	3,63	5,84	5,09	6,53				
7	Zn <sup>+2</sup>	<b>La<sup>+3</sup></b> c' = c	Glas	2,98	3,74	5,60	5,29	6,23				
8	Cu <sup>+2</sup>	<b>La<sup>+3</sup></b> c' = c	Glas	2,98	3,74	4,74	5,29	5,52				
9	Cu <sup>+2</sup>	<b>Pb<sup>+2</sup></b> c' = c	Glas	2,98	3,60	4,32	5,02	5,01				
	1	2	3	4			5					
Nr.	Einzelwerte für $-\lg K_V$							$\lg K_{M\text{tren}}$	$\lg K_{MX}$	$\lg K_{M'X}$		
1	18,88	,85	,81	,76	,81	,80	,86		14,65	<b>10,45</b>	5,41	
2	20,30	,23	,23	,26	,31	,37			12,30	<b>9,54</b>	5,41	
3	20,87	,85	,85	,84	,84	,83	,84	,82	12,80	<b>10,61</b>	5,41	
4	19,49	,46	,47	,55	(,67	,78	20,05)		14,80	<b>11,26</b>	5,41	
5	16,84	,81	,82	,81	,81	,82	,84	,84	14,65	10,45	<b>7,41</b>	
6	15,40	,39	,35	,40	,37	,37	,37	,37	14,65	10,45	<b>8,87</b>	
7	(13,77	,80	,76	,80	,83	,87	,81	,85	14,65	10,45	<b>10,41</b>	
8	12,01	11,98	,99	,99	98	12,00	11,97	,96	,90	18,80	12,68	<b>10,34</b>
9	(10,58)	,65	,75	,77	,82	,85			18,80	12,68	<b>11,56</b>	
			6				7		8		9	

Koordinaten a und pH des ersten und des letzten rechnerisch ausgewerteten Punktes des Puffergebietes von (V). Dann folgen die aus den einzelnen Punkten erhaltenen Resultate für den Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (V), aus deren Mittel die fettgedruckten Zahlen der beiden letzten Kolonnen berechnet worden sind. Den für diese Berechnung nach Gleichung (9) benötigten Wert für  $K_{Mtrn}$  enthält die Kolonne 7<sup>1)</sup>.

Bemerkenswerterweise liegt die steilste Stelle des ersten pH-Sprunges der Neutralisationskurve nie genau bei a = 3, sondern stets etwas vorher (siehe Kolonne 4). Ähnliche Verschiebungen gegenüber dem genauen Äquivalenzpunkt beobachtet man immer bei pH-Sprüngen zwischen zwei Puffergebieten stark unterschiedlicher Pufferkapazität<sup>2)</sup>. Im vorliegenden Falle ist die Erscheinung darauf zurückzuführen, dass die Reaktionen (I) und (II) schon vor der Zugabe des Alkalihydroxydes völlig nach rechts abgelaufen sind, so dass man in Wirklichkeit bis zum Punkt a = 3 freie Wasserstoffionen titriert, oder besser H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen, deren korrespondierende Base, nämlich das Lösungsmittel, in äusserst grosser Konzentration anwesend ist. So trennt der pH-Sprung bei a = 3 in der Tat zwei Flachgebiete stark unterschiedlicher Pufferkapazität.

Die Nichtübereinstimmung der steilsten Stelle dieses Sprunges mit dem Äquivalenzpunkt verumöglicht es leider, den Punkt a = 3 mit genügender Genauigkeit aus der Kurve selbst abzulesen. Dieser Punkt muss vielmehr aus der Menge der zugegebenen {KOH} berechnet werden, was nur möglich ist, wenn die verwendeten Lösungen von Nitrilo-triacetat, „tren“-Hydrochlorid und Metallsalz auch nicht eine Spur überschüssiger Säure enthalten. Anfänglich wurde auf diesen Punkt nicht geachtet und der Beginn des Puffergebietes von Reaktion (V) einfach beim Inflextionspunkt des ersten pH-Sprunges angenommen. Dies hatte zur Folge, dass die aus verschiedenen Punkten berechneten Konstanten einen kleinen Gang aufwiesen.

Das beste Gebiet für die Berechnung liegt natürlich in der Mitte des Puffergebietes der Reaktion (V). Wenn man zu nahe an den untern Wert a = 3 oder den obern Wert a = 6 herankommt, werden die Fehler rasch grösser. Wie die Tabelle 1, Kolonne 5, zeigt, wurde bei etwa a = 3,5 begonnen und Punkte bis a = 5,4 gewählt. Die Punkte dieses Gebietes wurden speziell sorgfältig gemessen und jeweils dem Potential genügend Zeit für die Einstellung gelassen. Der erste und letzte Teil der Neutralisationskurve konnte jedoch rascher aufgenommen werden.

Beim System Co—Mg zeigten sich Schwierigkeiten, indem die Wasserstoffelektrode immer wieder etwas zu positive Potentiale anzeigte. Dieser Effekt rührte offenbar von einer geringfügigen Oxydation des Kobalt(II)-komplexes in den Kobalt(III)-komplex durch den in der Lösung noch vorhandenen Sauerstoff her. Er verschwand, als der Zusatz von {CoSO<sub>4</sub>} erst erfolgte, nachdem etwa ½ Stunde Wasserstoff durch die Lösung der übrigen Bestandteile geleitet worden war.

Die Übereinstimmung der Einzelwerte für K<sub>v</sub> ist bis auf zwei Ausnahmen (Nr. 4 und 9) ausgezeichnet. Der Logarithmus der daraus berechneten Bildungskonstanten ist sicher mit einem kleineren Fehler behaftet als  $\pm 0,05$  Einheiten. Die Stabilitätskonstante des Lanthan-nitrilo-triacetates wurde sowohl mit Hilfe des Systems Zn<sup>+2</sup>—La<sup>+3</sup> als auch mit dem System Cu<sup>+2</sup>—La<sup>+3</sup> erhalten und die beiden Zahlen stimmen ausgezeichnet überein. Zudem stimmen die bei Mangan und Ferro-eisen erhaltenen Zahlen sehr gut mit denen überein, die mit Hilfe der ersten Methode gewonnen worden sind.

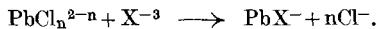
<sup>1)</sup> J. E. Prue & G. Schwarzenbach, Helv. **33**, 963 (1950).

<sup>2)</sup> S. hierzu P. S. Roller, Am. Soc. **54**, 3485 (1932); S. Kilpi, Z. physikal. Ch. **172**, 277 (1935); **173**, 427 (1935); **174**, 441 (1935).

Nicht ganz befriedigend ist die Übereinstimmung der Einzelwerte für  $K_v$  lediglich beim System Ni—Mg (Nr. 4) und beim System Cu—Pb (Nr. 9). Beim erstenen erfolgt die Potentialeinstellung etwas langsam, und wir glauben deshalb, dass im zweiten Teil des Puffergebietes von (V) keine guten Gleichgewichts-pH-Werte mehr erreicht worden sind. Die eingeklammerten Zahlen in Kolonne 6 wurden deshalb bei der Mittelbildung unberücksichtigt gelassen. Wir machen ganz allgemein die Beobachtung, dass beim Nickel die Komplexbildung stets langsamer vor sich geht als bei allen andern der untersuchten Metalle. Bei Verwendung von Mangan statt Magnesium als Hilfsmetall, also beim System Ni—Mn, erfolgt die Einstellung der pH-Werte derart langsam, dass die Titration praktisch nicht auszuführen ist.

Einen deutlichen Gang weisen die Einzelwerte der Kolonne 6 auch beim System Cu—Pb auf. Er erstreckt sich diesmal nicht nur über die zweite Hälfte, sondern über das ganze Puffergebiet der Reaktion (V). Der Grund für dieses Verhalten ist uns unbekannt. Vielleicht kommen Hydroxokomplexe, Hydrogenkomplexe oder ein Mischkomplex, sowohl „X“ als auch „tren“ oder sowohl Cu als auch Pb enthaltend, in kleiner Menge im Gleichgewichtsgemisch vor.

Da das Bleion Chlorokomplexe bildet, misst die in Tabelle 1 angegebene Bildungskonstante von  $PbX^-$  die freie Energie der folgenden Reaktion:



Nach den Angaben von *Harned*<sup>1)</sup> ist dabei in erster Linie die Partikel  $PbCl^+$  zu berücksichtigen, für die eine thermodynamische Dissoziationskonstante von 0,04 angegeben wird. Das entspricht einer Konzentrationskonstante von 0,11 für 0,1-n. KCl als Lösungsmittel<sup>2)</sup> und liefert den folgenden r-Wert:

$$r = \frac{[Pb^*]}{[Pb^{+2}]} = 1,9; \text{ wobei: } [Pb^*] = [Pb^{+2}] + [PbCl^+].$$

Mit Hilfe von r wird nun aus der scheinbaren Konstanten \*K die wahre Bildungskonstante von  $PbX^-$  erhalten:

$$*K_{PbX} = \frac{[PbX]}{[Pb^*] \cdot [X]} = 10^{11,56}; \quad K_{PbX} = \frac{[PbX]}{[Pb] \cdot [X]} = r \cdot *K_{PbX} = 10^{11,84}$$

Cadmium bildet ebenfalls Chlorokomplexe, jedoch muss der in Tabelle 1 angegebene Wert für  $K_{CdX}$  nicht korrigiert werden, da das Cadmium bei der untersuchten Reaktion vom  $X^{-3}$  auf das „tren“ übergeht. Bei der Berechnung von  $K_{Cdtren}$  wurde die Korrektur angebracht.

Zum Vergleich mit unseren Ergebnissen liegen in der Literatur einige Messungen aus dem Laboratorium von Prof. *Brdička* in Prag vor<sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup> H. S. Harned & B. B. Owen „The Physical Chemistry of Electrolytic Solution“, New York 1943, p. 420.

<sup>2)</sup> Bei dieser Berechnung wurde genau so vorgegangen, wie bei der Bestimmung der Bildungskonstanten von  $Cdtren^{+2}$ , s. *Helv.* **33**, 970 (1950).

<sup>3)</sup> J. Koryta & I. Kössler, Coll. tr. chim. Tchech. **15**, 241 (1950).

die mit einer Quecksilber-Strahl-Elektrode polarographisch erhalten worden sind und in Tabelle 2 wiedergegeben werden.

Tabelle 2.

$\mu = 0,1$	$\lg *K_{CdX} = 9,16$	$\lg K_{CdX} = 9,81$
$\mu = 0,2$	$\lg *K_{CdX} = 8,85$	$\lg K_{CdX} = 9,66$
$\mu = 0,3$	$\lg *K_{CdX} = 8,61$	$\lg K_{CdX} = 9,53$
$\mu = 0,2$	$\lg *K_{PbX} = 10,68$	$\lg K_{PbX} = 11,06$
$\mu = 0,2$	$\lg *K_{ZnX} =$	$= \lg K_{ZnX} = 10,35$

Die Zahlen der mittleren Kolonne sind die von den tschechischen Autoren angegebenen; sie wurden erhalten ohne die Chlorokomplexbildung zu berücksichtigen (deshalb mit Stern versehen). Daraus haben wir die Werte der letzten Kolonne in der Art berechnet, wie sie beim Blei beschrieben worden ist. Die Fehlerbreite der polarographisch ermittelten Werte ist wahrscheinlich etwas grösser als diejenige unserer Resultate und der von den tschechischen Autoren gefundene Wert für  $K_{CdX}$  dürfte innerhalb dieser Fehlerbreite mit dem unsrigen übereinstimmen. Beim Vergleich der Resultate bei Blei und Zink muss der Einfluss der ionalen Stärke berücksichtigt werden, der nicht anders sein wird als beim Cadmium, wo der Logarithmus der Bildungskonstanten um 0,15 Einheiten zunimmt, wenn von der ionalen Stärke  $\mu = 0,2$  auf  $\mu = 0,1$  übergegangen wird. Diese Überlegung liefert für den polarographisch bestimmten Wert von  $K_{ZnX} = 10^{10,50}$ , was ausgezeichnet mit dem von uns gefundenen Wert übereinstimmt. Beim Blei beträgt der Unterschied der nach den beiden völlig verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlen (11,84 und 11,21) allerdings über eine halbe Einheit im Logarithmus von  $K_{PbX}$ . Über die Richtigkeit der Grössenordnung kann aber auch bei dieser Bildungskonstanten kein Zweifel sein.

### Zusammenfassung.

Für die Gleichgewichtskonstante der Assoziation zwischen Metallkation und Nitritotriacetation ( $X^{-3} = N(CH_2-COO^-)_3$ ) wurden folgende Werte gefunden, gültig für 20° und 0,1-n. KCl als Lösungsmittel:

$Mn^{+2} + X^{-3} \rightleftharpoons MnX^-$	$\lg K_{MnX} = 7,4_4 \pm 0,03$
$Fe^{+2} + X^{-3} \rightleftharpoons FeX^-$	$\lg K_{FeX} = 8,8_4 \pm 0,05$
$Co^{+2} + X^{-3} \rightleftharpoons CoX^-$	$\lg K_{CoX} = 10,6_1 \pm 0,05$
$Ni^{+2} + X^{-3} \rightleftharpoons NiX^-$	$\lg K_{NiX} = 11,2_6 \pm 0,07$
$Cu^{+2} + X^{-3} \rightleftharpoons CuX^-$	$\lg K_{CuX} = 12,6_8 \pm 0,07$
$Zn^{+2} + X^{-3} \rightleftharpoons ZnX^-$	$\lg K_{ZnX} = 10,4_5 \pm 0,05$
$Cd^{+2} + X^{-3} \rightleftharpoons CdX^-$	$\lg K_{CdX} = 9,5_4 \pm 0,07$
$Pb^{+2} + X^{-3} \rightleftharpoons PbX^-$	$\lg K_{PbX} = 11,8 \pm 0,1^*$
$La^{+3} + X^{-3} \rightleftharpoons LaX$	$\lg K_{LaX} = 10,3_7 \pm 0,05$

\* Korrigiert wegen Chlorokomplexbildung des  $Pb^{+2}$ -ions und daher gegenüber Tabelle 1 etwas höher.