

## 181. Komplexone XX. Stabilitätskonstanten von Schwermetallkomplexen der Äthylendiamin-tetraessigsäure

von G. Schwarzenbach und Elsi Freitag.

(11. VI. 51.)

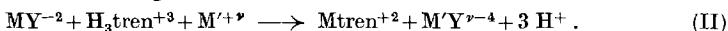
Von den im vorhergehenden Artikel<sup>1)</sup> beschriebenen drei Methoden zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten kann bei den Schwermetallkomplexen der Äthylendiamin-tetraessigsäure  $H_4Y$  einzig die dritte angewandt werden. Für die erste Methode sind die Komplexe zu stabil, indem sich ein Gemisch von Metallsalz und Komplexbildner  $\{Na_2H_2Y\}$  wie eine starke Säure verhält. Die hohe Stabilität der  $Y$ -Komplexe bedingt weiter, dass sich diese selbst in alkalischer Lösung nicht mehr mit der Base „tren“ ( $= \beta, \beta', \beta''$ -Triaminotriäthylamin) umsetzen, was auch die Anwendung der zweiten Methode ausschliesst. Erst wenn im Gemisch von  $MY$  und „tren“ noch das Kation eines Hilfsmetalls  $M'$  anwesend ist, welches das Anion  $Y$  bei der Ablösung vom Kation  $M$  aufnehmen kann, erfolgt der Austausch von  $M$  zwischen  $Y$  und „tren“.

Es wird also ein Gemisch neutralisiert, welches äquimolekulare Mengen (Konzentration  $c = 10^{-3}$ )  $\{MCl_2\}$ ;  $\{Na_2H_2Y\}$  und  $\{H_3trenCl_3\}$  enthält, neben dem Salz des Hilfsmetalls  $\{M'Cl_v\}$  ( $v = 2$  oder 3), dessen Konzentration ebenfalls  $c$ , oder aber grösser sein muss. Zudem enthält die Lösung zur Erreichung der ionalen Stärke  $\mu = 0,1$  noch  $\{KCl\}$ .

Dieses Gemisch ist anfänglich stark sauer, weil die folgende Reaktion praktisch vollkommen nach rechts abläuft:



Wenn nun mit  $\{KOH\}$  titriert wird, so werden diese Wasserstoffionen zuerst neutralisiert, ein Prozess, der bei  $a = 4$  beendet ist. Das Produkt  $a \cdot c$  entspricht dabei der zugefügten Molzahl Alkalihydroxyd, diejenige Menge miteingerechnet, die bei Verwendung von  $\{Na_2H_2Y\}$  an Stelle der freien Säure  $H_4Y$  in die Lösung gelangte. Beim Abszissenwert  $a = 4$  (in Wirklichkeit 1—2 Prozente früher<sup>2)</sup>), befindet sich ein mehr oder weniger stark ausgeprägter pH-Sprung, der in ein Puffergebiet überleitet, welches bis nach  $a = 7$  reicht. Hier entstehen die Wasserstoffionen folgendermassen:



Aus der Gleichgewichtskonstante  $K_{II}$  dieser Reaktion kann entweder die Bildungskonstante von  $MY$  oder diejenige von  $M'Y$  aus-

<sup>1)</sup> Dieses Heft, Seite 1492.

<sup>2)</sup> Erklärung hierfür siehe dieses Heft, Seite 1500.

gerechnet werden, wobei im ersten Falle  $\mathbf{K}_{M'Y}$  und im zweiten Falle  $\mathbf{K}_{MY}$  bekannt sein muss. Weiterhin muss man  $\mathbf{K}_{M\text{tren}}$  kennen:

$$\mathbf{K}_{II} = \frac{[\text{Mtren}] \cdot [\text{M}'\text{Y}] \cdot [\text{H}]^3}{[\text{H}_3\text{tren}] \cdot [\text{MY}] \cdot [\text{M}']} = \frac{\mathbf{K}_{\text{Mtren}} \cdot \mathbf{K}_{M'Y}}{\bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_3\text{tren}} \cdot \mathbf{K}_{\text{MY}}}. \quad (1)$$

Jeder Punkt des Puffergebietes zwischen  $a = 4$  und  $a = 7$  kann zu Berechnung von  $\mathbf{K}_{II}$  dienen. Dazu verwendet man die folgenden Gleichungen:

$$[\text{M}]_t = c = [\text{Mtren}] + [\text{MY}] + [\text{M}] = [\text{MY}] + \varepsilon \cdot [\text{Mtren}] \quad (2a)$$

$$[\text{M}']_t = c' (\geq c) = [\text{M}'\text{Y}] + [\text{M}'] + [\text{M}'\text{tren}] = [\text{M}'\text{Y}] + [\text{M}'] \cdot \left( \frac{1}{\varepsilon' - 1} + 1 \right) \quad (2b)$$

$$[\text{Y}]_t = c = [\text{MY}] + [\text{M}'\text{Y}] + \sum_{i=0}^4 [\text{H}_i\text{Y}] = [\text{MY}] + [\text{M}'\text{Y}] \cdot \left( 1 + \frac{\alpha}{[\text{M}'] \cdot [\mathbf{K}_{M'Y}]} \right) \quad (2c)$$

$$\text{oder: } = [\text{M}'\text{Y}] + [\text{MY}] \cdot \left( 1 + \frac{\alpha}{[\text{M}] \cdot \mathbf{K}_{\text{MY}}} \right) \quad (2c)$$

$$[\text{tren}]_t = c = [\text{Mtren}] + \sum_{j=0}^3 [\text{H}_j\text{tren}] + [\text{M}'\text{tren}] = [\text{Mtren}] + \gamma \cdot [\text{H}_3\text{tren}] + [\text{M}'] \cdot \left( \frac{1}{\varepsilon' - 1} \right) \quad (2d)$$

$$[\text{H}]_t = c \quad (7-a) = [\text{H}] + \sum_{j=1}^3 j \cdot [\text{H}_j\text{tren}] + \sum_{i=1}^4 i \cdot [\text{H}_i\text{Y}] = [\text{H}] + \delta [\text{H}_3\text{tren}] + \frac{[\text{M}'\text{Y}] \cdot \beta}{[\text{M}'] \cdot \mathbf{K}_{M'Y}} \quad \text{oder: } = [\text{H}] + \delta [\text{H}_3\text{tren}] + \frac{[\text{MY}] \cdot \beta}{[\text{M}] \cdot \mathbf{K}_{\text{MY}}} \quad (2e)$$

Die Koeffizienten in den Ausdrücken haben dabei die folgende Bedeutung:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &\equiv 1 + [\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{HY}} + [\text{H}]^2 \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_2\text{Y}} + [\text{H}]^3 \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_3\text{Y}} + [\text{H}]^4 \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_4\text{Y}} \\ \beta &\equiv [\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{HY}} + 2[\text{H}]^2 \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_2\text{Y}} + 3[\text{H}]^3 \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_3\text{Y}} + 4[\text{H}]^4 \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_4\text{Y}} \\ \gamma &\equiv [\text{H}]^{-3} \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_3\text{tren}}^{-1} + [\text{H}]^{-2} \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{tren}}^{-1} \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_3\text{tren}}^{-1} + [\text{H}]^{-1} \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{tren}}^{-1} + 1 \\ \delta &\equiv [\text{H}]^{-2} \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{tren}}^{-1} \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_3\text{tren}}^{-1} + 2[\text{H}]^{-1} \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_3\text{tren}}^{-1} + 3 \\ \varepsilon &\equiv 1 + [\text{H}]^3 \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_3\text{tren}} \cdot [\text{H}_3\text{tren}]^{-1} \cdot \mathbf{K}_{\text{Mtren}}^{-1} \\ \varepsilon' &\equiv 1 + [\text{H}]^3 \cdot \bar{\mathbf{K}}_{\text{H}_3\text{tren}} \cdot [\text{H}_3\text{tren}]^{-1} \cdot \mathbf{K}_{\text{M}'\text{tren}}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Bei unseren Beispielen können die Glieder  $\text{M}'\text{tren}$ ,  $\sum_{i=0}^4 [\text{H}_i\text{Y}]$  und  $\sum_{i=1}^4 i \cdot [\text{H}_i\text{Y}]$  (siehe die in der Mitte stehenden Ausdrücke der Gleichungen 2) stets vernachlässigt werden. Das Teilchen  $\text{M}$  (siehe Gleichung 2a) dürfen wir bei Verwendung von Calcium oder Mangan als Hilfsmetall  $\text{M}'$  ebenfalls vernachlässigen, müssen es jedoch in den Systemen  $\text{Zn}-\text{Fe}$ ;  $\text{Zn}-\text{La}$ ;  $\text{Cu}-\text{Pb}$  berücksichtigen. Beim System  $\text{Cu}-\text{Pb}$  erweist sich die Konzentration  $[\text{M}]$  als besonders gross, indem bei  $a = 4,52$ ,  $\text{pH} = 4,16$  (siehe Tab. 1, Nr. 6), 35% der Total-

konzentration des Kupfers als freie Kupferionen vorliegen. Mit steigendem a nimmt deren Konzentration aber rasch ab und beträgt bei  $a = 6,17$ ,  $pH = 4,95$ , noch 1,7%. Da sich hohe Konzentrationen des nicht komplex gebundenen Metalls M auf die Genauigkeit der Messresultate sehr ungünstig auswirken, wurden nur die letzten vier Punkte (siehe Tab. 1, Nr. 6) bei der Mittelbildung der Werte von  $K_{II}$  berücksichtigt.

Tabelle 1.

Nr.	Kation M $c = 10^{-3}$	Kation M'	Elektrode	Einstellzeit	erster Pkt.		letzter Pkt.		
					a	pH	a	pH	
1	<b>Cu<sup>+2</sup></b>	Ca <sup>+2</sup> $c' = 10 c$	Glas	10'	4,55	6,05	5,91	6,65	
2	Cu <sup>+2</sup>	<b>Mn<sup>+2</sup></b> $c' = c$	Glas	30'; 45'	4,55	5,45	6,25	6,37	
3	<b>Zn<sup>+2</sup></b>	Ca <sup>+2</sup> $c' = 10 c$	Glas	45'	4,70	6,78	6,29	7,47	
4	Cu <sup>+2</sup>	<b>La<sup>+3</sup></b> $c' = c$	Glas	30'; 80'	4,55	4,84	5,91	5,51	
5	Zn <sup>+2</sup>	<b>La<sup>+3</sup></b> $c' = c$	Glas	10'; 75'	4,51	5,61	5,85	6,14	
6	Cu <sup>+2</sup>	<b>Pb<sup>+2</sup></b> $c' = c$	Glas	10'; 30'	4,52	4,16	6,17	4,95	
7	Zn <sup>+2</sup>	<b>Fe<sup>+2</sup></b> $c' = c$	Wasserstoff	20'; > 1 $\frac{1}{2}$ h	4,60	5,90	6,18	6,70	
8	<b>Co<sup>+2</sup></b>	Mn <sup>+2</sup> $c' = c$	Wasserstoff	> 1 h	4,77	6,85	6,36	7,65	
9	<b>Ni<sup>+2</sup></b>	Ca <sup>+2</sup> $c' = 10 c$	Glas	4 — 5 T	4,70	7,47	6,29	8,15	
10	<b>Cd<sup>+2</sup></b>	Ca <sup>+2</sup> $c' = 10 c$	Glas	3' — 5'	4,70	7,63	6,29	8,39	
	1	2	3	4			5		
Nr.	Einzelwerte für $-\lg K_{II}$						$\lg K_{M\text{tren}}$	$\lg K_{MY}$	$\lg K_{M'Y}$
1	17,42	,44	,42	,44	,41		<b>18,38</b>	10,59	
2	<b>14,53</b>	,55	,52	,57	,59	,52	18,80	<b>18,38</b>	
3	19,37	,37	,34	,33	,34		<b>14,65</b>	<b>16,15</b>	
4	12,68	,65	,65	,59	,58		18,80	<b>18,38</b>	
5	14,55	,50	,55	,49	,47		14,65	16,15	
6	(9,63	,86)	10,03	,07	,25	,33	18,80	<b>15,38</b>	
7	15,70	,72	,72	,75	,66		14,65	<b>15,43</b>	
8	18,35	,30	,20	,24	,15		18,80	<b>17,9</b>	
9	21,50	,51	,52	,50	(,36)		14,80	<b>16,10</b>	
10	22,01	,04	,04	,01	,05		12,30	<b>13,47</b>	
		6		7		8		9	

In Tabelle 1 sind die Messresultate zusammengestellt. Von den in der 1. und 2. Kolonne registrierten, an der Reaktion (II) teilnehmenden Metallen ist dasjenige fett gedruckt, dessen Komplex untersucht wurde. Die Kolonne 5 enthält die Koordinaten des ersten und letzten rechnerisch ausgewerteten Punktes des Puffergebietes der Austauschreaktion (II). Die 6. Kolonne gibt die aus den einzelnen Punkten erhaltenen Werte für  $K_{II}$ . Die 7. Kolonne enthält die für die Berechnung nach Gleichung (1) benötigten Stabilitätskonstanten von M<sub>tren</sub> und in einer der zwei letzten Kolonnen findet sich — fett gedruckt — das aus dem Mittelwert von  $K_{II}$  berechnete Resultat für  $K_{MY}$  bzw.  $K_{M'Y}$ .

Im Verlaufe der Untersuchungen stellte sich heraus, dass alle diese Austauschreaktionen langsam ablaufende Prozesse sind. Einzig

beim System Nr. 10 kommt der Vorgang schon nach so kurzer Zeit ins Gleichgewicht, dass normal titriert werden kann. In den anderen Fällen würde der Titrationsprozess viel zu lange dauern, da für die Erreichung der endgültigen pH-Werte für jeden Punkt des Puffergebietes zwischen  $a = 4$  und  $a = 7$  zum Teil mehr als eine Stunde benötigt wird. Deshalb wurde etwas anders vorgegangen und das zu titrierende Gemisch in 5 einzelnen Flaschen angesetzt. Zu jedem dieser Ansätze wurde eine etwas verschiedene Menge von  $\{\text{KOH}\}$  gegeben, entsprechend verschiedenen Werten von „ $a$ “, und am folgenden Tag der pH-Wert gemessen. Nach dieser Zeit war der Gleichgewichtszustand in allen Fällen erreicht, ausgenommen beim System Ni—Ca.

Um ein Bild über die Geschwindigkeit der Austauschreaktion zu erhalten, wurde für jedes System noch folgender Versuch ausgeführt: Ein Gemisch wurde zunächst bis  $a = 4$  normal titriert und dabei die Lage des ins Puffergebiet überleitenden pH-Sprunges kontrolliert. Dann wurde die dem „ $a$ “-Wert des ersten der 5 ausgewerteten Punkte entsprechende Menge  $\{\text{KOH}\}$  zugesetzt und so lange gewartet, bis der pH-Wert dem nach einem Tage erreichten Endwert entsprach. Darauf wurde die dem letzten der ausgewerteten Punkte entsprechende Menge  $\{\text{KOH}\}$  zugesetzt und wiederum die Übereinstimmung der pH-Werte abgewartet. Die so gemessenen Zeiten sind in Kolonne 4 (Tab. 1) registriert. Diese Zahlen zeigen, dass das Gleichgewicht wieder bei den Nickelkomplexen (Nr. 9) besonders langsam erreicht wird. Bei diesem Umsatz Ni—Ca benötigt man Tage, bis der pH-Wert konstant geworden ist, während in den anderen Fällen wenige Stunden oder Bruchteile einer Stunde genügen. Die Zahlen der Kolonne 4 sind deshalb interessant, weil sie uns den ersten Einblick in die Geschwindigkeitsverhältnisse solcher Komplexreaktionen geben.

Sind sowohl  $M$  als auch  $M'$  Schwermetallkationen, so kann man gewisse Kombinationen deshalb nicht untersuchen, weil bei Zugabe von Alkalihydroxyd das pH infolge der Langsamkeit der Austauschreaktion zunächst so hoch ansteigt, dass das Hydroxyd  $\{M'(\text{OH})_2\}$  des Hilfsmetalls auszufallen beginnt. Dieser Niederschlag geht dann nur so langsam wieder in Lösung, dass praktisch keine Messungen durchführbar sind. Solches haben wir bei den Systemen Zn—Mn und Ni—Mn beobachtet.

Bei den Versuchen für den Artikel „Komplexone XVI“<sup>1)</sup>, worin die hier verwendete Methode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Y-Komplexe erstmals im Prinzip beschrieben worden ist, war uns die Langsamkeit der Austauschreaktionen vom Typus (II) noch nicht bewusst. Nun hat sich herausgestellt, dass wir damals

<sup>1)</sup> H. Ackermann & G. Schwarzenbach, Helv. **32**, 1543 (1949).

keine Gleichgewichts-pH-Werte erreicht haben und deshalb die Resultate für  $K_{MY}$  zu gross ausfielen. Wir erhielten damals:  $\lg K_{ZnY} = 16,58$ ;  $\lg K_{FeY} = 14,45$  und  $\lg K_{CuY} = 18,86$ . Diese Zahlen sind nun durch diejenigen der Tabelle 1 zu ersetzen.

Wie die Übereinstimmung der Einzelwerte für  $K_{II}$  der Kolonne 6 zeigen, sind die Gleichungen (2) gut erfüllt. Unbefriedigend ist die Konstanz einzig beim System 6 mit Blei. Dieses Metall hat sich schon bei der Untersuchung der Nitrilotriacetatkoplexe anormal verhalten<sup>1)</sup>.

Die Übereinstimmung der beiden völlig unabhängigen Werte für die Bildungskonstante von  $LaY^-$  (Nr. 4 und 5) ist ausgezeichnet. Der Wert, der für die Stabilitätskonstante von  $FeY^{-2}$  erhalten wurde (Nr. 7), ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit demjenigen aus den Redox-Messungen des Artikels Komplexone XVIII<sup>2)</sup>. ( $\lg K_{FeY} = 14,26$ .)

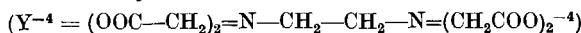
Stabilitätskonstanten der Schwermetallkomplexe der Äthylen-diamin-tetraessigsäure sind in der Literatur noch keine zu finden. Zum Vergleich mit unseren Resultaten existiert aber eine Angabe von *Plumb, Martell & Bersworth*<sup>3)</sup> über die „Relative Strength of Complex Formation“ dieser Säure gegenüber dem Kupfer als Vergleichsmetall. Die Zahlen dieser Autoren wurden mit Hilfe spektrophotometrischer Messungen erhalten und sollten aus unseren Stabilitätskonstanten mit folgender Gleichung (4) berechnet werden können:

$$S = 100 \cdot \left[ \frac{K_{MY}}{K_{CuY}} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Bei den Kationen  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  als M berechnen sich derart die S-Werte: 100; 108; 81; 7,3. Demgegenüber lauten die Messwerte der amerikanischen Autoren für einen Acetatpuffer vom pH-Wert 4,00: 100; 39; 27,2; 8,9. Ein Teil der Diskrepanz ist sicher darauf zurückzuführen, dass die Bildung der Acetatkomplexe, die bei Kupfer und Blei erheblich ist, nicht berücksichtigt wurde, und dass bei einer andern ionalen Stärke gearbeitet worden ist. Die Zahlen, welche dieselben Autoren für den Wert S in Phosphat- und Carbonatpuffern bei höheren pH-Werten erhalten, sind schwer zu interpretieren, da es sich dabei um Gleichgewichtswerte über Fällungen handelt, die nicht genügend definiert sind.

### Zusammenfassung.

Für die Gleichgewichtskonstanten der Assoziation zwischen Metallkation und Äthylen-diamintetraacetat-ion



<sup>1)</sup> Dieses Heft, Seite 1501.

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

<sup>3)</sup> *R. C. Plumb, A. E. Martell & F. C. Bergsworth, Phys. Coll. Chem. 54, 1208 (1950).*

wurden folgende Werte gefunden, gültig für 20° und 0,1-n. KCl als Lösungsmittel:

$Mn^{+2} + Y^{-4} \rightleftharpoons$	$MnY^{-2}$	$lg K_{MnY} = 13,4, \pm 0,05$
$Fe^{+2} + Y^{-4} \rightleftharpoons$	$FeY^{-2}$	$lg K_{FeY} = 14,2, \pm 0,05$
$Co^{+2} + Y^{-4} \rightleftharpoons$	$CoY^{-2}$	$lg K_{CoY} = 16,1_0 \pm 0,07$
$Ni^{+2} + Y^{-4} \rightleftharpoons$	$NiY^{-2}$	$lg K_{NiY} = 18,4_5 \pm 0,07$
$Cu^{+2} + Y^{-4} \rightleftharpoons$	$CuY^{-2}$	$lg K_{CuY} = 18,3_8 \pm 0,07$
$Zn^{+2} + Y^{-4} \rightleftharpoons$	$ZnY^{-2}$	$lg K_{ZnY} = 16,1_6 \pm 0,05$
$Cd^{+2} + Y^{-4} \rightleftharpoons$	$CdY^{-2}$	$lg K_{CdY} = 16,4_8 \pm 0,05$
$Pb^{+2} + Y^{-4} \rightleftharpoons$	$PbY^{-2}$	$lg K_{PbY} = 18,2 \pm 0,2^*$
$La^{+3} + Y^{-4} \rightleftharpoons$	$LaY^-$	$lg K_{LaY} = 15,4_0 \pm 0,05$

\* Korrigiert wegen Chlorkomplexbildung des  $Pb^{+2}$ -ions und daher gegenüber Tabelle 1 eine etwas grössere Zahl.

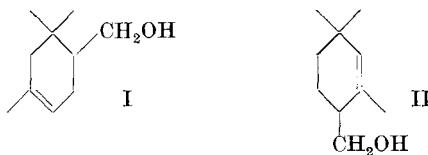
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 182. Konstitution und Synthese des Cyclolavandulols

von U. Steiner<sup>1)</sup> und H. Schinz.

(11. VI. 51.)

In der letzten Mitteilung<sup>2)</sup> zeigten wir, dass das Cyclolavandulol nicht die Konstitution des 1,1,5-Trimethyl-2-oxymethyl-cyclohexens-(4) (I) besitzt. Deshalb unterzogen wir unsere schon viel früher aufgestellte hypothetische Formel des 1,1,3-Trimethyl-4-oxymethyl-cyclohexens-(2) (II)<sup>3)</sup> einer näheren Prüfung. Obwohl ein Alkohol dieser Konstitution beim Abbau voraussichtlich Geronsäure hätte liefern müssen, strebten wir nach einer Synthese dieser Verbindung.



1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) (III)<sup>4)</sup> wurde mit wässriger Formaldehydlösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat zu 1,1-Dimethyl-4-oxymethyl-cyclohexanon-(3) (IV) kondensiert. Daraus wurde durch Umsetzung mit 2,5—3 Mol Methylmagnesiumjodid das 1,1,3-Trimethyl-3-oxo-4-oxymethyl-cyclohexan (V) gewonnen.

<sup>1)</sup> Vgl. Diss. U. Steiner, ETH.

<sup>2)</sup> Helv. **34**, 1176 (1951).

<sup>3)</sup> Zum ersten Male so formuliert in der Diss. J. P. Bourquin, ETH 1942; vgl. J. P. Bourquin, H. L. Simon, G. Schäppi, U. Steiner & H. Schinz, Helv. **32**, 1564 (1949).

<sup>4)</sup> G. Büchi, O. Jeger & L. Ruzicka, Helv. **31**, 241 (1948).