

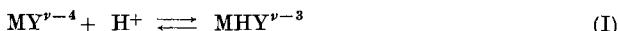
117. Komplexone XXV. Die polarographische Untersuchung von Austauschgleichgewichten. Neue Daten der Bildungskonstanten von Metallkomplexen der Äthyldiamin-tetraessigsäure und der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure

von G. Schwarzenbach, R. Gut und G. Anderegg.

(13. III. 54.)

Zusammensetzung der Komplexe.

Die Metallkomplexe der im Titel genannten Komplexbildner haben die einfache Zusammensetzung MY^{v-4} , wobei M^{+v} das Metallkation und Y^{-4} das Anion der einen oder der andern Tetraessigsäure bedeuten¹⁾. In stark saurer Lösung beginnen diese Teilchen Protonen anzulagern, so dass Hydrogenkomplexe der Zusammensetzung MHY^{v-3} entstehen²⁾, als Vorstufe zum Komplexzerfall, der dann bei noch tieferen pH-Werten einsetzt:



In alkalischer Lösung können andererseits vom Metallatom des Komplexes noch Hydroxylionen angelagert werden, was zu Teilchen der allgemeinen Zusammensetzung $MY(OH)_i^{v-(4+i)}$ führt³⁾. Höhere Komplexe, z. B. MY_2^{v-8} , die pro Metallkation mehr als ein einziges Anion Y^{-4} enthalten, treten bei zwei- und dreiwertigen Metallen auch bei Anwesenheit eines Überschusses an Komplexbildnern nicht auf. Bei vierwertigen Kationen sind solche beobachtet worden⁴⁾; die freie Energie der Anlagerung des zweiten Anions Y^{-4} ist dabei aber sehr viel kleiner als diejenige der Bildung des einfachen Komplexes MY^{v-4} aus M^v und Y^{-4} , so dass die Teilchen MY_2^{v-8} bei Anwesenheit überschüssigen Metalls vernachlässigbar sind⁵⁾.

¹⁾ G. Schwarzenbach und Mitarbeiter, Helv. **30**, 1798 (1947); **31**, 1029 (1948); **32**, 839, 1682 (1949); **34**, 576, 1503 (1951).

²⁾ G. Schwarzenbach, Helv. **32**, 839 (1949).

³⁾ G. Schwarzenbach & W. Biedermann, Helv. **31**, 459 (1948); G. Schwarzenbach & J. Heller, Helv. **34**, 576 (1951).

⁴⁾ M. J. Cabell, Analyst **77**, 859 (1952); Harwell-Report C/R 813 (1951).

⁵⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Über die Am. Chem. Abstracts sind wir auf eine Arbeit von K. Bril & P. Krumholz (J. physical. Chem. **57**, 874 (1954)) gestossen, in welcher ebenfalls die von uns (Helv. **35**, 485 (1952)) erstmals beschriebene Methode der polarographischen Untersuchung von Austauschgleichgewichten auf Komplexe der Äthyldiamin-tetraessigsäure angewandt wird. Die Autoren schliessen dabei aus ihren Ergebnissen auf die Existenz bimetallischer Komplexe M_2Y bzw. $MM'Y$, wobei M und M' z. B. Cu und Pb bedeuten. Es handelt sich um lose Assoziate zwischen MY und M' , deren Konzentration bei den in dieser Arbeit gewählten Bedingungen praktisch vernachlässigbar ist. Wir werden später auf die Frage der Existenz solcher bimetallischer Teilchen zurückkommen.

Polarographisches Verhalten der Komplexe.

Über weite pH-Gebiete brauchen also lediglich die einfachen Komplexe MY^{-4} berücksichtigt zu werden. Diese zeigen gegenüber den freien Metallkationen stark nach negativen Potentialen verlagerte polarographische Wellen. Diese Verlagerung ist in der Mehrzahl der Fälle derart stark, dass die Wellen der Komplexe hinter das Abscheidungspotential des Wasserstoffs fallen und dort nicht mehr zu beobachten sind. Da wo dies nicht der Fall ist, wie z. B. beim Cadmium und beim Blei, zeigt es sich, dass die Stromstärke innerhalb der Welle nicht allein durch die Diffusion des komplexen Teilchens zur Elektrode kontrolliert wird, sondern dass die Geschwindigkeit des Komplexzerfalls dabei eine wesentliche Rolle spielt. Die Wellen der Komplexe sind also irreversibel mit typisch langsamem Anstieg der Stromstärke bei negativer werdendem Potential. Diese flachen Wellen liegen zudem in Potentialgebieten, die negativer sind als den Bildungskonstanten der Komplexe entsprechen würde. Weiter ist die Höhe dieser Wellen nicht proportional der Konzentration der komplexen Teilchen. Unterhalb $pH=5$ brechen sie zudem oft in zwei Teile auf, wobei die Teilwellen offenbar der Reduktion des Hydrogenkomplexes MHY^{-3} und derjenigen des Normalkomplexes MY^{-4} entsprechen.

Eine Ausnahme bildet der Kupferkomplex CuY^{-2} , dessen Welle nahezu die ideale Form für eine zweielektronige, reversible Reduktion besitzt und eine der Konzentration des Teilchens genau proportionale Höhe hat. Diese Welle spaltet sich bei niedrigen pH-Werten nicht in zwei Teilwellen auf. Strenge Reversibilität liegt hingegen auch beim Kupferkomplex nicht vor.

Anders als bei den meisten Metallen ist es auch beim Eisen(III)-Komplex FeY^- , der an der Tropfkathode – diesmal völlig reversibel – zum Eisen(II)-Komplex FeY^{-2} reduziert wird, wobei eine einelektronige Welle mit der von der Theorie geforderten Form entsteht¹⁾.

Untersuchungsmethode.

Diese Verhältnisse verunmöglichen eine Berechnung der Komplexbildungskonstanten aus der Differenz $(E_{\frac{1}{2}})_k - (E_{\frac{1}{2}})$ der Halbwellenpotentiale des Komplexes und des freien Metallions²⁾. Hingegen erlaubt die ausserordentliche Grösse dieser Differenz bei den Schwermetallen im allgemeinen eine polarographische Bestimmung der Konzentration $[M]$ des freien Metallkations neben gleichzeitig vorhandenem Komplex. Diese Möglichkeit besteht z. B. bei Cu^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} ,

¹⁾ I. M. Kolthoff & Cl. Auerbach, Am. Soc. **74**, 1452 (1952).

²⁾ Eine ungefähre Berechnung aus den Halbwellenpotentialen ist beim Kupfer und Quecksilber möglich. Vgl. R. L. Pecsok, Anal. Chem. **25**, 561 (1953).

Zn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2} , In^{+3} , Eu^{+3} und Fe^{+3} . Damit kann man aber die Gleichgewichtskonstanten von Austauschgleichgewichten des folgenden Typus polarographisch ermitteln:



M und M' sind dabei zwei verschiedene Metallkationen mit genügend weit auseinanderliegenden Abscheidungspotentialen, und MY bzw. $M'Y$ sind deren Komplexe. Bei den von uns gewählten pH-Werten der Gleichgewichtsmischungen können diese zum Teil als Hydrogenkomplexe MHY und $M'HY$ vorliegen, was bei der Formulierung von (III) zum Ausdruck gebracht worden ist. Die Ladungen der Teilchen sind in (III) nicht hingeschrieben worden.

Die zu untersuchende Lösung enthält die beiden Metallsalze mit den totalen Konzentrationen $[M]_t$ und $[M']_t$ ($= \sim 10^{-3}$). Die totale Konzentration des Komplexbildners $[Y]_t$ war stets der einen oder der andern Metallkonzentration äquivalent. Weiter enthält die Lösung den Trägerelektrolyten und eine geeignete Puffersubstanz, um das pH bei einem solchen Wert zu halten, bei welchem sicher noch keine Hydroxokomplexe $[M(OH)]^{j-1}$ der anwesenden Metalle oder sogar Hydroxydfällungen entstehen können. Dieses Erfordernis verlangte manchmal derart stark saure Lösungen, dass die in Gleichung (III) bereits berücksichtigten Hydrogenkomplexe in kleiner Menge entstanden. Hingegen treten in diesen pH-Gebieten natürlich keine Hydroxokomplexe $MY(OH)^{j-5}$ auf. Ebenfalls zu vernachlässigen ist die Konzentration des nicht an eines der beiden Metalle gebundenen Komplexbildners, also Teilchen der Zusammensetzung H_jY^{j-4} (mit $j = 0$ bis 6). Wegen der Anwesenheit von überschüssigen Metallkationen M bzw. M' und der erheblichen Stabilität der Komplexe beginnt ungebundener Komplexbildner in merklichen Mengen erst bei noch tieferen pH-Werten aufzutreten als denjenigen, welche verwendet wurden sind. In Gleichung (III) sind somit alle in wesentlichen Mengen am Gleichgewicht teilnehmenden Teilchen berücksichtigt.

Nach Einstellen des Gleichgewichtes wird von einer derartigen Lösung das Polarogramm aufgenommen. Dieses zeigt als erste Welle diejenige des sich leichter abscheidenden freien Metallkations, welches stets mit M bezeichnet werden soll, und dann noch weitere Wellen, z. B. diejenigen von M' , MY , $M'Y$, MHY , $M'HY$ und H^+ in verschiedener Reihenfolge. Die Höhe dieser ersten Welle ergibt dann die Konzentration $[M]$, während die Konzentration der übrigen Reaktionsteilnehmer von (III) mit den folgenden stöchiometrischen Gleichungen berechnet werden:

$$\begin{aligned} [M]_t &= [M] + [MY]_t & (a) \\ [M']_t &= [M'] + [M'Y]_t & (b) \\ [Y]_t &= [MY]_t + [M'Y]_t & (c) \end{aligned} \quad (1)$$

$[MY]_t$ bzw. $[M'Y]_t$ stehen dabei für die Summen $[MY] + [MHY]$ bzw. $[M'Y] + [M'HY]$. Diese Summen werden zusammen mit dem direkt gemessenen $[M]$ und dem ebenfalls berechneten $[M']$ in die Massenwirkungsgleichung für die Reaktion III eingesetzt:

$$K_{III} = \frac{[M] \cdot [M'Y]_t}{[M'] \cdot [MY]_t}. \quad (2)$$

Im Falle von $M = Fe^{+3}$ ist anstatt $[M]$ die Konzentration des Komplexes $[MY]$ leichter aus dem Polarogramm zu erhalten, was natürlich ebenfalls genügend Bestimmungsstücke für die Berechnung von K_{III} ergibt. Bei der Metallkombination Pb^{+2} und Cd^{+2} liefert das Polarogramm nicht nur die Konzentration $[M]$ sondern zugleich auch $[M']$, und bei den meisten Gleichgewichten mit Kupfer ($M = Cu^{+2}$) kann man neben $[M]$ auch $[MY]_t$ leicht direkt messen. Das gibt die Möglichkeit einer zusätzlichen Kontrolle der Resultate.

Von den vier Teilchen der Gleichgewichtsmischungen M , M' , MY und $M'Y$ kann man also im günstigsten Fall die Konzentration von deren zwei direkt polarographisch bestimmen. Fast immer sind die Wellen der Komplexe irreversibel oder fallen hinter das Abscheidungspotential von Wasserstoff (Ausnahme CuY^{-2}). Auch die Konzentration $[M']$ kann meistens nicht direkt erhalten werden. Dies ist nur dann möglich, wenn die Welle dieses zweiten Kations vor den Wellen der Komplexe liegt. Auch eine gut ausgebildete Welle von M' darf nicht ausgewertet werden, wenn sie negativer liegt als diejenigen von MY . Es hat sich nämlich gezeigt, dass solche Wellen eine geringere Höhe besitzen als der Konzentration $[M']$ entspricht, was offenbar davon herröhrt, dass der bei der Abscheidung von MY an der Elektrode frei werdende Komplexbildner zurückwandert und dabei das herandiffundierende M' teilweise abfängt.

Der zuletzt erwähnte Umstand verhinderte es, z. B. das Quecksilber(II)-Ion als M einzusetzen. Die Konzentration von freiem Hg^{+2} kann polarographisch deshalb nicht bestimmt werden, weil dessen Welle mit der Ablösewelle von der Elektrode ($Hg^0 \rightarrow Hg^I$) zusammenfällt. Auf diese folgt dann die Welle von HgY^{-2} , die deshalb nicht ausgewertet werden kann, weil sie nicht sauber von der Hg^{+2} -Welle getrennt ist. Die nächste Welle ist diejenige von M' , z. B. Cu^{+2} oder Cd^{+2} , deren Höhe sich jedoch kleiner erwies, als der Gleichgewichtskonzentration entsprochen hätte.

Als Trägerelektrolyt diente – von wenigen Ausnahmen abgesehen – $\sim 0,1\text{-n. } KNO_3$, wodurch zugleich die ionale Stärke konstant gehalten wird. Halogenionen müssen ferngehalten werden, da diese eine starke Verschiebung der Ablösewelle des Quecksilbers nach negativen Potentialwerten bedingen, was zu einer Überlappung mit der M -Welle führen kann (z. B. bei $M = Cu^{+2}$)¹⁾.

Die Fig. 1 und 2 zeigen einige der erhaltenen Polarogramme untersuchter Gleichgewichtsmischungen.

¹⁾ V. Stackelberg & v. Freyhold, Z. El. Ch. **46**, 120 (1940).

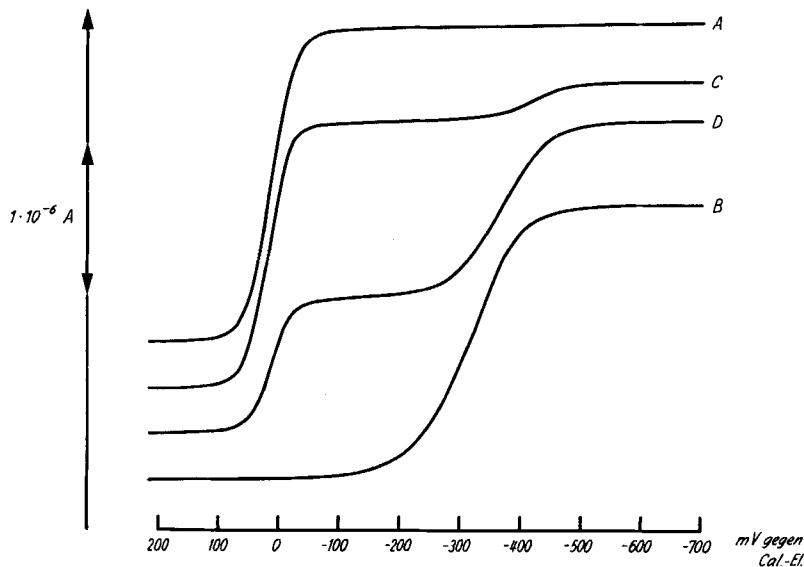


Fig. 1.

Polarogramme von Gleichgewichtsmischungen mit 1,2-Diaminocyclohexan-tetraacetat.

- Kurve A Cu-Standard-Welle mit $[Cu] = 10^{-3}$
- Kurve B CuY-Standard-Welle mit $[CuY] = 10^{-3}$
- Kurve C Gemisch Nr. 7, Tab. 2.
- Kurve D Gemisch Nr. 28, Tab. 2.

Messgenauigkeit.

In den meisten Fällen sind die auszumessenden Wellen derart sauber von den Nachbarwellen abgetrennt und so schön ausgebildet, dass die Konzentration des entsprechenden Ions (in der Regel M) mit einer Genauigkeit von 1% aus der Wellenhöhe erhalten wird. Daraus gelangt man leicht zu den Messfehlern für die gesuchte Gleichgewichtskonstante K_{III} . Diese Messfehler werden durch die Fig. 3 illustriert, wobei folgendes Verhältnis der Gesamtkonzentrationen vorausgesetzt worden ist:

$$[M]_t = [M']_t = [Y]_t = c. \quad (3)$$

Bei diesem Verhältnis, welches besonders häufig gewählt wurde, bekommen wir nach (1) für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion III:

$$K_{III} = \left(\frac{[M]}{c - [M]} \right)^2. \quad (4)$$

In Fig. 3 ist $\log K_{III}$ gegen $[M]$ aufgetragen, letzteres ausgedrückt in Prozenten der Gesamtmenge $[M]_t$. Die Breite (senkrecht zu messen) der gezeichneten Kurve entspricht der Ungenauigkeit von $\log K_{III}$.

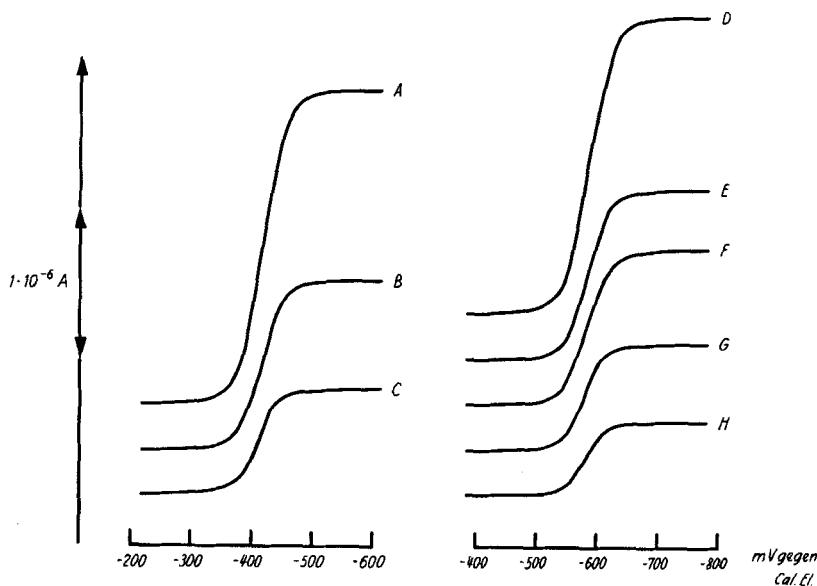


Fig. 2.

Polarogramme von Gleichgewichtsmischungen mit Äthylendiamintetraacetat.

- Kurve A Pb-Standard-Welle mit $[Pb] = 10^{-3}$
- Kurve B Gemisch Nr. 32, Tab. 1.
- Kurve C Gemisch Nr. 9, Tab. 1.
- Kurve D Cd-Standard-Welle mit $[Cd] = 10^{-3}$
- Kurve E Gemisch Nr. 25, Tab. 1.
- Kurve F Gemisch Nr. 23, Tab. 1.
- Kurve G Gemisch Nr. 22, Tab. 1.
- Kurve H Gemisch Nr. 20, Tab. 1.

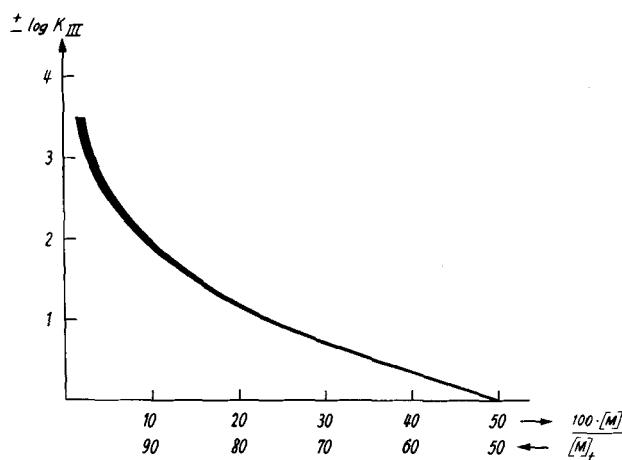


Fig. 3.

Fehlerbreite für $\log K_{III}$.

Diese hängt also vom Konzentrationsverhältnis $[M]/[M]_t$ und somit von der absoluten Grösse von K_{III} ab. Zwischen 20 und 80 % beträgt der Fehler etwa $\pm 0,03$ pK-Einheiten. Ober- und unterhalb dieser Grenzen steigt der Fehler rasch an; kann aber dann dadurch wieder erheblich herabgesetzt werden, dass man das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen anders wählt als in (3) angegeben. Diese Überlegungen haben zu der Wahl der in den Tab. 1 und 2 angegebenen Fehlergrenzen geführt.

Austauschgeschwindigkeit.

Die Einstellung des Gleichgewichtes III benötigt in den günstigsten Fällen einige Std., meistens aber einige Tage und in einigen wenigen Beispielen sogar Wochen. Sehr langsam ist zum Beispiel der Austausch des Äthylendiamin-tetraacetates zwischen den Kationen Fe^{+3} und Th^{+4} wie es die Fig. 4 illustriert. Das eine Mal wurde dabei von FeY^- und Th^{+4} und das andere Mal von ThY und Fe^{+3} ausgetauscht. Wie bei diesem Beispiel wurde auch in andern zweifelhaften Fällen der Gleichgewichtszustand sowohl von der einen als auch von der andern Seite her erreicht, um Gewissheit über dessen Lage zu erhalten.

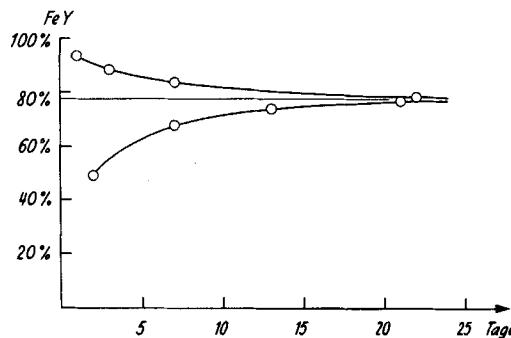


Fig. 4.

Die Erreichung des Gleichgewichtes $FeY^- + Th^{+4} \rightleftharpoons ThY + Fe^{+3}$.

Ist eines der beiden Metallkationen Ni^{+2} , so ist die Einstellung des Gleichgewichts stets besonders langsam¹⁾. Weiter wurde beobachtet, dass mit 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure als Komplexbildner die Austauschreaktion stets wesentlich langsamer ist als mit Äthylendiamin-tetraessigsäure, so dass zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes 10- bis 100mal so lange Zeiten erforderlich waren. Ist eines der Metallkationen Ni^{+2} , so sind die Austauschreaktionen mit der cyclisch gebauten Tetraessigsäure derart träge, dass innerhalb vernünftiger Zeiten der Gleichgewichtszustand überhaupt nicht zu erreichen ist. Deshalb fehlt in den Tab. 2 und 5 das Nickel.

¹⁾ Vgl. G. Schwarzenbach & H. Ackermann, Helv. 35, 485 (1952).

Tabelle 1.
Austausche mit Äthylendiamin-tetraacetat (Reaktion III).

Nr.	M	M'	[M] _t	[M'] _t	[Y] _t	[M]	Gleichgewichtskonzentration *)	[M']	[M'Y]	pH **)	log K _{III}	log K _{IV}
1	Cu	Cd	1	5	1	1,41	8,59	48,59	1,41	3,90	-2,32 ± 0,08	-2,31
2	Cu	Zn	1	5	1	1,405	8,595	48,59	1,405	3,90	-2,32 ± 0,08	-2,33
3	Cu	Pb	1	1	1	2,80	7,20	7,20	2,80	3,90	-0,82 ± 0,04	-0,80
4	Cu	Ni	1	1	1	4,539	5,461	5,461	4,539	3,91	-0,16 ± 0,02	-0,18
5	Cu	VO	1	1	1	4,90	5,10	5,10	4,90	3,35	-0,03 ± 0,02	-0,03
6	Cu	Ga	1	0,934	1	8,08	1,92	1,26	8,08	3,96	+1,43 ± 0,06	+1,47
7	Pb	Cd	1	1	1	1,47	8,56	8,56	1,47	4,34	-1,53 ± 0,08	-1,53
8	Pb	Cd	1	1	1	1,430	8,570	8,600	1,400	4,18	-1,56 ± 0,08	-1,56
9	Pb	Zn	1	5	1	3,077	6,923	46,92	3,077	3,91	-1,53 ± 0,04	-1,56
10	Cd	Zn	1	1	1	5,212	4,788	4,788	5,212	3,90	+0,07 ± 0,02	+0,05
11	Cd	Zn	1	1	1	5,12	4,88	4,88	5,12	4,35	+0,04 ± 0,02	+0,03
12	Cd	Mn	1	5	1	1,308	8,692	48,69	1,308	3,92	-2,39 ± 0,10	-2,38
13	Cd	Mn	1	5,348	1	1,272	8,727	52,21	1,272	4,35	-2,45 ± 0,10	-2,45
14	Cd	Co	1	1	1	4,61	5,39	5,39	4,61	3,92	-0,13 ± 0,03	-0,15
15	Cd	Al	1	1	1	3,972	6,128	6,128	3,872	4,12	-0,38 ± 0,03	-0,35
16	Cd	Al	1	1	1	3,959	6,041	6,041	3,959	3,60	-0,37 ± 0,03	-0,31
17	Mn	Ca	1	5	1	0,608	9,292	49,39	0,608	5,55	-3,10 ± 0,40	-3,10
18	Mn	Ca	1	4,695	1	0,615	9,385	46,34	0,615	6,10	-3,06 ± 0,40	-3,06
19	Cd	L ₄	1	4,420	1	4,333	5,667	38,53	4,333	3,59	-1,06 ± 0,03	-0,98
20	Cd	L ₄	1	0,8900	1	2,345	7,655	6,555	2,345	4,21	-0,96 ± 0,05	-0,94
21	Cd	Ce	1	1,137	1	3,79	6,21	7,58	3,79	4,34	-0,51 ± 0,03	-0,49

* Die fettgedruckten Konzentrationen wurden direkt polarographisch gemessen und die anderen nach Gleichung (1) berechnet.

** Negativer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration, pH und nicht der Aktivität.

Tabelle 1 (Fortsetzung).
Austausche mit Äthylendiamin-tetraacetat (Reaktion III).

Nr.	M	M'	[M] _t alle mal 10 ³	[M'] _t alle mal 10 ³	[Y] _t alle mal 10 ⁴	Gleichgewichtskonzentration *) [M] alle mal 10 ⁻⁴	[MY] alle mal 10 ⁻⁴	[MY] alle mal 10 ⁻⁴	pH **)	log K _H	log K _{IV}
22	Cd	Ce	1	1	1	3,595	6,405	3,595	4,17	-0,50 ± 0,03	-0,48
23	Cd	Pr	1	0,8792	1	4,435	5,565	4,435	3,99	-0,09 ± 0,02	-0,06
24	Cd	Nd	1	0,939	1	5,18	4,82	4,21	5,18	+0,12 ± 0,03	+0,14
25	Cd	Nd	1	0,9711	1	5,338	4,662	4,373	5,338	+0,14 ± 0,02	+0,16
26	Cd	Sm	1	0,8611	1	6,261	3,739	2,350	6,261	4,01	+0,65 ± 0,03
27	Cd	Gd	1	0,8889	1	6,932	3,068	1,957	6,932	4,21	+0,90 ± 0,04
28	Pb	Eu	0,5	0,4980	0,5	1,563	3,437	3,373	1,563	3,79	-0,68 ± 0,04
29	Pb	Gd	1	0,9011	1	2,951	7,044	6,055	2,956	4,39	-0,69 ± 0,04
30	Pb	Tb	0,5	0,3188	0,5	1,810	3,190	1,378	1,810	4,17	-0,13 ± 0,03
31	Pb	Dy	0,5	0,5513	0,5	2,980	2,020	2,533	2,980	4,26	+0,24 ± 0,03
32	Pb	Y	1	1,0751	1	5,262	4,738	5,489	5,262	4,07	+0,03 ± 0,02
33	Eu	Gd	0,8023	0,9354	1	3,582	4,441	3,795	5,559	4,39	+0,07 ± 0,03
34	Cu	Gd	0,5	1,126	0,5	1,160	3,840	10,10	1,160	4,28	-1,46 ± 0,06
35	Cu	Er	0,5	0,425	0,5	2,34	2,66	1,91	2,34	4,30	+0,03 ± 0,03
36	Cu	Tm	0,5	0,410	0,5	2,72	2,88	1,38	2,72	3,38	+0,37 ± 0,03
37	Cu	Yb	1	1,1915	1	7,284	2,716	4,631	7,284	3,76	+0,62 ± 0,04
38	Cu	Yb	1	0,7939	1	6,010	3,990	1,929	6,010	3,86	+0,67 ± 0,03
39	Cu	Lu	0,5	0,4425	0,5	3,31	1,69	1,12	3,31	3,15	+0,80 ± 0,04
40	Fe	Th	1	5,180	1	2,2	7,8	49,6	2,2	1,95	-1,90 ± 0,06
41	Fe	Sc	1	1,054	1	0,9	9,1	9,6	0,9	1,90	-2,03 ± 0,15
42	Fe	In	1	1,198	1	5,0	5,0	7,0	5,0	1,95	-0,15 ± 0,15

*) Die fettgedruckten Konzentrationen wurden direkt polarographisch gemessen und die anderen nach Gleichung (1) berechnet.

**) Negativer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration, pH und nicht der Aktivität.

Tabelle 2.
Austausche mit 1,2-Diaminocyclohexan-NN'-tetraacetat.

Nr.	M	M'	[M] _t alle mal 10 ³	[M'] _t alle mal 10 ³	[Y] _t	[M]	Gleichgewichtskonzentration [M'] alle mal 10 ⁴	[M'Y]	pH	log K _{III}	log K _{IV}
1	Cu	Cd	0,9345	5,2	0,9345	1,785	7,560	50,30	1,785	-2,08 ± 0,06	-2,07
2	Cu	Cd	1	5,192	1	1,83	8,17	50,09	4,24	-2,09 ± 0,06	-2,09
3	Zn	Cu	0,9345	5,250	0,9345	0,945	8,400	51,56	0,945	-2,69 ± 0,10	-2,67
4	Cu	Pb	1	2	1	1,89	8,11	18,11	1,89	-1,61 ± 0,06	-1,61
5	Cu	Pb	0,9345	1,047	0,9345	1,290	8,055	9,18	1,29	-1,65 ± 0,06	-1,63
6	Cu	VO	0,935	1,075	0,9345	1,01	8,34	9,74	1,01	-1,90 ± 0,06	-1,90
7	Cu	Ge	0,935	0,9632	0,9345	8,12	1,227	1,51	8,12	+1,55 ± 0,06	+1,61
8	Pb	Zn	0,935	5,250	0,9350	4,776	4,574	47,72	4,776	-1,04 ± 0,02	-1,04
9	Pb	Cd	1	1	1	3,98	6,02	6,02	3,98	-0,41 ± 0,03	-0,41
10	Cd	Mn	1	5,348	1	1,108	8,892	52,37	1,108	-2,57 ± 0,12	-2,57
11	Cd	Mn	0,935	5,35	0,935	1,120	8,23	52,38	1,120	-2,54 ± 0,12	-2,53
12	Cd	Zn	0,935	0,935	0,935	3,28	6,07	6,07	3,28	-0,53 ± 0,04	-0,52
13	Cd	Al	0,935	0,935	0,935	1,233	8,117	8,117	1,233	-1,64 ± 0,08	-1,60
14	Cd	Co	0,935	0,935	0,935	3,28	5,53	5,53	3,28	-0,32 ± 0,03	-0,31
15	Mn	Ca	10,099	10,11	10,099	0,506	100,49	100,6	0,506	+4,60 ± 0,5	+4,60
16	Cd	La	0,935	4,296	0,935	0,549	8,80	42,41	0,549	-3,09 ± 0,15	-2,97
17	Cd	Ce	1	1	1	0,538	9,462	9,462	0,538	-2,49 ± 0,15	-2,47
18	Cd	Pr	1	2,808	1	1,190	8,81	26,89	1,19	-2,22 ± 0,10	-1,92
19	Cd	Nd	1	3,085	1	2,255	7,745	28,60	2,255	-1,64 ± 0,05	-1,55
20	Cd	Sm	1	1,030	1	2,687	7,313	7,61	2,687	-0,89 ± 0,05	-0,85
21	Cd	Eu	0,5	0,4977	0,5	1,62	3,38	3,36	1,62	-0,64 ± 0,04	-0,61
22	Cd	Gd	0,935	0,753	0,935	2,84	6,51	4,69	2,84	-0,58 ± 0,04	-0,46
23	Cd	Tb	0,5	0,4718	0,5	2,584	7,416	2,134	2,584	+0,11 ± 0,04	+0,27
24	Cd	Dy	1	1,053	1	6,385	3,615	4,145	6,385	+0,43 ± 0,04	+0,46
25	Cd	Y	0,935	0,8837	0,935	4,93	4,42	4,11	4,93	-0,18 ± 0,02	-0,08
26	Cd	Er	0,500	0,4787	0,500	1,55	3,45	1,34	1,55	-0,67 ± 0,04	-0,62
27	Cu	Tm	0,500	0,4371	0,500	1,82	3,18	2,55	1,82	-0,39 ± 0,04	-0,34
28	Cu	Yb	1	0,5948	1	3,34	6,66	2,61	3,34	-0,19 ± 0,04	-0,17
29	Cu	Yb	1	0,9420	1	4,30	5,87	5,29	4,13	-0,26 ± 0,03	-0,20
30	Cu	Lu	0,500	0,4087	0,500	2,46	1,63	2,46	3,91	+0,16 ± 0,02	+0,21

Bei dem langen Stehen der Lösungen wurde beobachtet, dass die Eisen(III)-Komplexe beider Komplexbildner lichtempfindlich sind. Beim Stehen am Tageslicht wird das Fe(III) innerhalb weniger Tage in Fe(II) übergeführt, wobei offenbar der Komplexbildner oxydiert wird. Zur Einstellung der Gleichgewichte wurden deshalb die Lösungen ins Dunkle gestellt.

Die Hydrogenkomplexe.

Da wir bei den verwendeten pH-Werten lediglich die normalen und die Hydrogenkomplexe zu berücksichtigen haben, erhalten wir folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} [\text{MY}]_t &= [\text{MY}] + [\text{MHY}] = [\text{MY}] \cdot (1 + [\text{H}] \cdot K_{\text{MHY}}^{\text{H}}), \\ [\text{M}'\text{Y}]_t &= [\text{M}'\text{Y}] + [\text{M}'\text{HY}] = [\text{M}'\text{Y}] \cdot (1 + [\text{H}] \cdot K_{\text{M}'\text{HY}}^{\text{H}}). \end{aligned} \quad (5)$$

Die K-Werte in den Ausdrücken rechts bedeuten die Basizitätskonstanten der normalen Komplexe von folgender Definition:

$$K_{\text{MHY}}^{\text{H}} \equiv \frac{[\text{MHY}]}{[\text{H}] \cdot [\text{MY}]} ; \quad K_{\text{M}'\text{HY}}^{\text{H}} \equiv \frac{[\text{M}'\text{HY}]}{[\text{H}] \cdot [\text{M}'\text{Y}]} . \quad (6)$$

Die Tab. 3 gibt Auskunft über diese Basizitätskonstanten. Deren Zahlen wurden aus den pH-Werten einer Serie von Lösungen berechnet, die verschiedene Mengen HNO_3 pro Anion MY enthielten. Solche Mischungen besitzen eine Wasserstoffionenkonzentration, die kleiner ist als die Konzentration der eingebrachten HNO_3 , weil H^+ -Ionen sowohl durch Bildung des Hydrogenkomplexes (Reaktion I) als auch wegen des eintretenden Komplexzerfalls (Reaktion II) verschwinden.

Tabelle 3.

Logarithmen der Basizitätskonstanten der Metallkomplexe der Äthylendiamin-tetraessigsäure (Spalte 2) und der Diaminocyclohexan-tetraessigsäure (Spalte 3), gültig für 20° und ionale Stärke 0,1 (KNO_3).

1 Metall	2 $-\log K_{\text{MHY}}^{\text{H}}$	3 $-\log K_{\text{M}'\text{HY}}^{\text{H}}$	1 Metall	2 $-\log K_{\text{MHY}}^{\text{H}}$	3 $-\log K_{\text{M}'\text{HY}}^{\text{H}}$
Mn^{+2}	3,1	2,8	Pb^{+2}	2,8	2,8
Fe^{+2}	2,8	—	VO^{+2}	3,0	—
Co^{+2}	3,0	2,9	Al^{+3}	2,5	2
Ni^{+2}	3,2	—	Sc^{+3}	2	2
Cu^{+2}	3,0	3,1	La^{+3}	2	2
Zn^{+2}	3,0	2,9	Nd^{+3}	2	2
Cd^{+2}	2,9	3,0	Fe^{+3}	1,4	—
Hg^{+2}	3,1	3,1	Cr^{+3}	1,9	—

Bei Kenntnis der Bildungskonstanten kann man das Ausmass des Komplexzerfalls berücksichtigen und erhält dann aus den Messungen die Gleichgewichtskonstante der Reaktion I. Die Anwesenheit eines Überschusses an komplexbildendem Kation ist dabei günstig, weil dadurch die Reaktion II zurückgedrängt, Reaktion I aber unbeein-

flusst gelassen wird. Die für die Berechnung des Ausmasses des Komplexzerfalls benötigten Bildungskonstanten der Komplexe wurden der Arbeit mit *E. Freitag*¹⁾ und den Tab. 4 und 5 dieser Arbeit entnommen.

Die Zahlen der Tab. 3 sind nicht sehr genau, da sie einem im stark sauren Gebiet liegenden Puffergebiet entstammen, welches zudem noch durch den Komplexzerfall kompliziert wird. Die Fehlergrenze der pK-Werte liegt bei den Komplexen zweiwertiger Metalle bei etwa $\pm 0,1$. Man beachte, dass innerhalb dieser Grenzen die Stabilitätskonstanten bei den zweiwertigen Kationen stets denselben Wert von $10^{3,0}$ besitzen. Das kann man damit erklären, dass man annimmt, dass bei all diesen Komplexen eine oder zwei abstehende Carboxylatgruppen vorhanden sind, welche bei genügend niedrigen pH-Werten ein Proton anzulagern vermögen. Die ermittelten pK-Werte entsprechen ja auch in der Tat solchen von stark acidifizierten Carbonsäuren, und es ist verständlich, dass durch die dreiwertigen Metallkationen eine stärkere Acidifizierung erfolgt als durch zweiwertige Zentralatome.

Die Stabilitätskonstanten der Komplexe MY.

Durch Kombination der Gleichungen (2) und (5) erhalten wir für die Gleichgewichtskonstanten des einfachen Austauschvorganges:



den folgenden Ausdruck:

$$\mathbf{K}_{\text{IV}} = \mathbf{K}_{\text{III}} \cdot \frac{(1 + [\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{M}'\text{HY}}^{\text{H}})}{(1 + [\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{MHY}}^{\text{H}})} = \mathbf{K}_{\text{M}'\text{Y}} / \mathbf{K}_{\text{MY}}. \quad (7)$$

Wie der zweite Teil von (7) zeigt, erhalten wir damit das Verhältnis der Stabilitätskonstanten der Komplexe M'Y und MY. Wenn die Bildungskonstante des Komplexes des einen dieser Metalle bekannt ist, kann man also diejenige des andern erhalten.

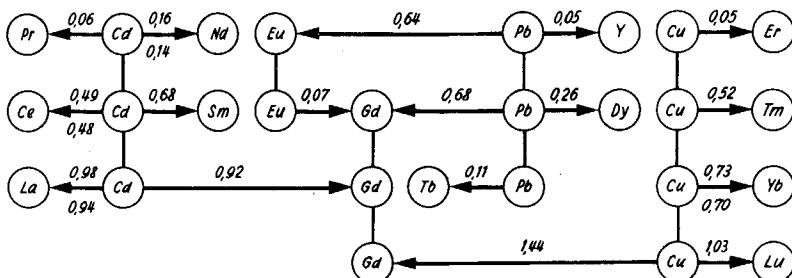
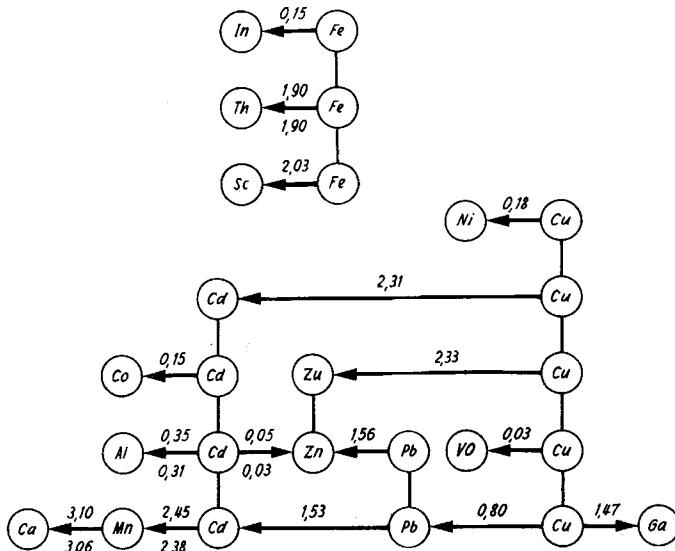
Der Faktor, um den sich die Konstanten \mathbf{K}_{IV} und \mathbf{K}_{III} voneinander unterscheiden, weicht bei allen unsrern Messungen nur wenig von Eins ab, da die pH-Werte der Gleichgewichtsgemische stets grösser waren als die pK-Werte der Hydrogenkomplexe. Aus diesem Grunde wirken sich auch die Unsicherheiten dieser pK-Werte (Tab. 3) nur wenig aus, so dass \mathbf{K}_{IV} nicht ungenauer ist als \mathbf{K}_{III} . Wir können also die Differenz der Logarithmen von $\mathbf{K}_{\text{M}'\text{Y}}$ und \mathbf{K}_{MY} mit einer Genauigkeit von $\pm 0,03$ Einheiten erhalten, wenn diese Differenz nicht zu gross ist, d. h. den Wert von 1–1,5 Einheiten nicht übersteigt (siehe Fig. 3). Die Logarithmen der Konstanten \mathbf{K}_{IV} sind bereits in den Tab. 1 und 2 wiedergegeben.

Man kann nun weiter die Richtigkeit der erhaltenen Ergebnisse dadurch prüfen, dass man die Differenzen $\log \mathbf{K}_{\text{MY}} - \log \mathbf{K}_{\text{M}'\text{Y}}$ ver-

¹⁾ *G. Schwarzenbach & E. Freitag*, Helv. **34**, 1503 (1951).

schiedener Metallpaare miteinander vergleicht. Betrachten wir beispielsweise drei verschiedene Metallkationen M^a , M^b und M^c , die wir als M bzw. M' einsetzen, so dass wir die folgenden Konstantenverhältnisse bekommen: $K_{M^a Y}/K_{M^a Y}$, $K_{M^c Y}/K_{M^a Y}$ und $K_{M^c Y}/K_{M^b Y}$. Dann muss natürlich gelten:

$$\log K_{M^bY} - \log K_{M^aY} = (\log K_{M^cY} - \log K_{M^aY}) - (\log K_{M^cY} - \log K_{M^bY}). \quad (8)$$



Meßschema für die Äthylendiamin-tetraacetat-Komplexe.

Zur Vornahme solcher Prüfungen dienen die beiden Schemata der Fig. 5 und 6. Die Komplexe der verschiedenen Metalle sind dabei ungefähr nach steigender Bildungskonstante angeordnet und mit je einem kleinen Kreise markiert. Die durch die hier beschriebene Methode ermittelten Differenzen ($\log K_{MY} - \log K_{M'Y}$) finden sich als absolute Zahlen oberhalb und unterhalb der diese Kreise verbinden-

den horizontalen Linien eingetragen (wobei aber die Länge der Linien nicht der Differenz proportional ist). Die beiden Metalle M (freie Kationenkonzentration im Gleichgewichtsgemisch direkt polarographisch ermittelt) und M' (freie Kationenkonzentration nach (1) berechnet)

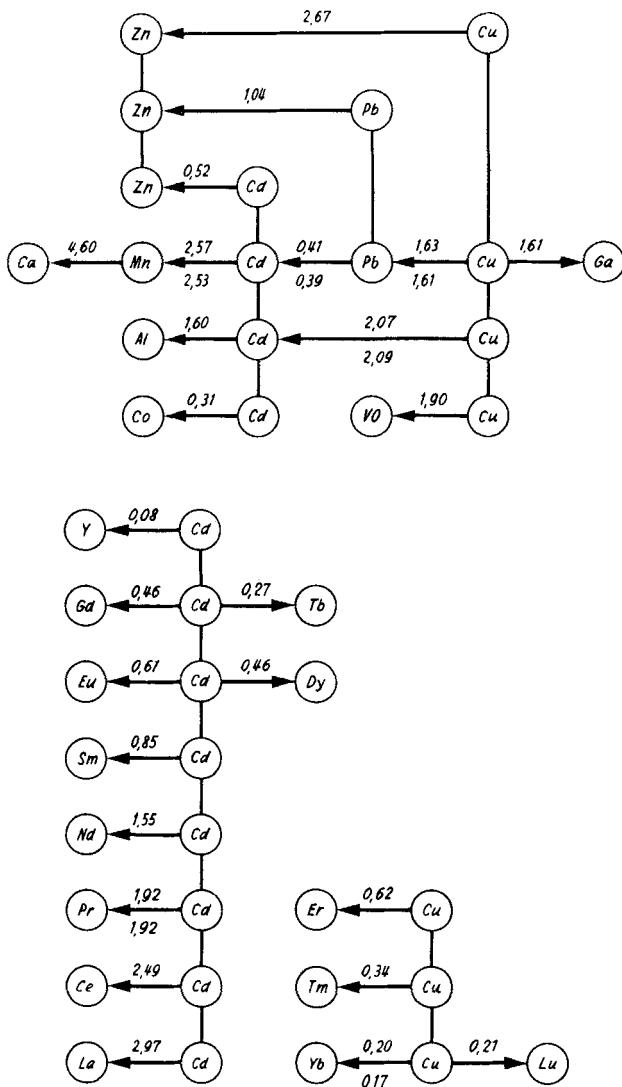


Fig. 6.

Meßschema für die Diaminocyclohexan-tetraacetat-Komplexe.

sind dabei durch den Pfeil voneinander unterschieden, der auf M' zuweist. Die Durchsicht dieser Fig. 5 und 6 zeigt, dass die Forderung (8) innerhalb der Fehlergrenzen in jedem Fall glänzend erfüllt ist. Es

kann also kein Zweifel darüber bestehen, dass uns die beschriebene Messmethode solche Differenzen der pK-Werte der Komplexe zweier Metalle mit guter Präzision liefert.

Aus diesen Differenzen erhalten wir schliesslich die Stabilitätskonstanten der Komplexe selbst, wozu wir im Prinzip nur eines einzigen gut bekannten Einzelwertes bedürfen, eines Bezugswertes. Allerdings müssen wir bedenken, dass sich die Fehler, mit denen die Differenzen behaftet sind, dabei zu der Unsicherheitsbreite des Bezugswertes hinzufügen. Je mehr solcher Differenzen wir für die Berechnung einer Stabilitätskonstanten bedürfen, desto unsicherer wird diese.

Tabelle 4.

Logarithmus der Bildungskonstanten der Komplexe der Äthylendiamin-tetraessigsäure bei 20° und der ionalen Stärke = 0,1 (KNO_3 bzw. KCl).

Komplex	1 (KNO_3)	2 (KCl)	3 (KNO_3)	4 (KCl)
CaY	10,96 \pm 0,4	10,70 \pm 0,05		
CoY	16,31 \pm 0,05	16,21 \pm 0,1		
NiY	18,62 \pm 0,06	18,56 \pm 0,1		
CuY	18,80 \pm 0,14	18,79 \pm 0,1		
ZnY	16,50 \pm 0,02	16,26 \pm 0,1		
CdY	16,46 \pm 0,02	16,59 \pm 0,1		
PbY	18,04 \pm 0,14	18,3 \pm 0,2		
VOY	18,77 \pm 0,05			
GaY	20,27 \pm 0,1			
AlY	16,13 \pm 0,05			
YY	18,09 \pm 0,04		18,08 \pm 0,08	17,8 \pm 0,3
Fe ⁺² Y		14,33 \pm 0,05		
MnY	14,04 \pm 0,2	13,58 \pm 0,1		
LaY	15,50 \pm 0,05			15,13 \pm 0,1
CeY	15,98 \pm 0,05		16,01 \pm 0,4	15,80 \pm 0,1
PrY	16,40 \pm 0,05		16,21 \pm 0,35	16,16 \pm 0,1
NdY	16,61 \pm 0,05		16,4 \pm 0,25	16,47 \pm 0,1
SmY	17,14 \pm 0,05		16,7 \pm 0,2	16,9 \pm 0,15
EuY	17,35 \pm 0,06		16,9 \pm 0,15	17,1 \pm 0,2
GdY	17,37 \pm 0,05		17,0 \pm 0,15	17,1 \pm 0,2
TbY	17,93 \pm 0,05		17,81 \pm 0,1	17,6 \pm 0,3
DyY	18,30 \pm 0,05		18,18 \pm 0,08	18,0 \pm 0,4
HoY			18,74 \pm 0,07	18,1 \pm 0,5
ErY	18,85 \pm 0,06		18,98 \pm 0,07	
TmY	19,32 \pm 0,06		19,50 \pm 0,08	
YbY	19,51 \pm 0,07		19,82 \pm 0,1	
LuY	19,83 \pm 0,07		20,0 \pm 0,15	
Fe ⁺³ Y	25,1 \pm 0,1			
THY	23,2 \pm 0,1			
ScY	23,1 \pm 0,15			
InY	24,95 \pm 0,1			

Es ist uns nun gelungen, auf völlig unabhängigem Wege durch statische Potentialmessungen mit Quecksilberelektroden zu einem guten Wert der Stabilitätskonstanten des Cadmiumkomplexes zu gelangen. Diese Konstante dient uns deshalb als Bezugswert für alle andern Stabilitätskonstanten, die kleiner sind als etwa 10^{20} . Für die nur mit Äthylendiamin-tetraessigsäure untersuchten Kationen In^{+3} , Sc^{+3} und Th^{+4} , welche besonders stabile Komplexe bilden, dient uns die Stabilitätskonstante des Eisen(III)-Komplexes als Bezugswert.

a) Äthylendiamin-tetraacetat-Komplexe. Die potentiometrischen Messungen mit der Quecksilberelektrode haben folgenden Bezugswert vermittelt:

$$\text{Cadmiumkomplex: } \log K_{\text{CdY}} = 16,46 \pm 0,02.$$

Wie die Fig. 5 zeigt, ist Cadmium besonders oft als Kation M bei den polarographischen Messungen benutzt worden. In demselben Falle befinden sich Blei und Kupfer, deren polarographische Wellen ebenfalls besonders günstig liegen. Diese drei Kationen sind durch mehrere, unabhängig voneinander bestimmte Differenzen miteinander verbunden, so dass wir auch zu einem guten Wert für die Konstante des Bleikomplexes und des Kupferkomplexes kommen können.

Die direkt gemessene Differenz Cd-Pb beträgt: $1,53 \pm 0,04$, die Summe Cd-Zn-Pb beträgt: $1,60 \pm 0,04$ und die Summe Cd-Gd-Pb: $1,60 \pm 0,04$. Daraus ergibt sich der folgende Mittelwert:

$$\text{Bleikomplex: } \log K_{\text{PbY}} = 18,04 \pm 0,04.$$

Vier Wege führen vom Cadmium zum Kupfer. Die direkt gemessene Differenz beträgt: $2,31 \pm 0,06$, die Summe Cd-Zn-Cu ist: $2,38 \pm 0,1$, der Weg Cd-Pb-Cu ergibt: $2,33 \pm 0,06$ und schliesslich erhalten wir über Cd-Gd-Cu: $2,36 \pm 0,06$. Für die Mittelung erzielen wir dem ungenaueren Wert das Gewicht 1 und den genaueren Zahlen das Gewicht 2. Damit erhalten wir für die Differenz Cd-Cu die Zahl 2,34, und als dritten Bezugswert:

$$\text{Kupferkomplex: } \log K_{\text{CuY}} = 18,80 \pm 0,04,$$

von dem wir glauben, dass die Genauigkeit etwa innerhalb der angegebenen Grenzen liegt.

Aus der Arbeit mit *J. Heller*¹⁾ erhalten wir schliesslich den Bezugswert für die sehr stabilen Komplexe:

$$\text{Eisen(III)-Komplex: } \log K_{\text{FeY}} = 25,1 \pm 0,1.$$

Mit diesen vier Bezugswerten sind die Konstanten der Kolonne 1 der Tab. 4 berechnet worden. Die meisten dieser Daten dürften eine Genauigkeit haben, die besser ist als $\pm 0,05$. Ungenauer sind lediglich die Werte, die besonders weit von einem Bezugswert abliegen, nämlich GaY, MnY und besonders CaY (vgl. Fig. 3). Schlechter sind auch die Zahlen über 20, wegen der grösseren Fehlerbreite der als Bezugswert dienenden Konstante des Eisen(III)-komplexes.

¹⁾ *G. Schwarzenbach & J. Heller*, Helv. 34, 576 (1951).

Diese Zahlen sind nun mit den früher publizierten Daten zu vergleichen. Die Kolonne 2 enthält die von Fr. *Freitag*¹⁾ erhaltenen Konstanten, welche pH-Messungen entstammen, bei denen Triaminotriäthylamin (= „tren“) als Hilfskomplexbildner diente. An den ursprünglich veröffentlichten Werten wurde dabei eine Korrektur vorgenommen, weil eine Neubestimmung eine etwas grössere Stabilitätskonstante für den Komplex Cu(tren)⁺³ ergab, nämlich: $\log K_{Cu\text{ tren}} = 19,1$, statt wie früher angenommen: 18,8. Zudem wurde die Bildungskonstante des Calciumkomplexes neu ermittelt, wobei diesmal auch NaNO₃ als Trägerelektrolyt diente, und dabei gefunden: $\log K_{CaY} = 10,70$ gegenüber dem früheren Wert (in KCl gemessen) = 10,59. Da diese beiden Konstanten für die Auswertung der Messungen von Fr. *Freitag* verwendet werden müssen, ergeben sich heute etwas andere Daten als 1951. Auch ist deren Genauigkeit wohl nicht so gross wie früher angenommen. Der Vergleich der Kolonnen 1 und 2 der Tab. 4 zeigt Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen, bis auf den Wert des Zinkkomplexes, der etwas stabiler ist als der Cadmiumkomplex und nicht umgekehrt.

Die Kolonne 3 enthält die Resultate der Arbeit von *Wheelwright, Spedding & Schwarzenbach*²⁾, welche in derselben Weise erhalten wurden wie die Daten des vorliegenden Artikels. Stets diente aber dabei Kupfer als Kation M und es wurde lediglich die Kupferwelle selbst ausgemessen und nicht auch die Welle des Kupferkomplexes. So ergeben sich grössere Fehlerbreiten, die besonders bei den leichten seltenen Erdmetallen stark anwachsen. Gegenüber der ursprünglichen Publikation wurden alle Zahlen um 0,43 erhöht, um denselben Standard zu bekommen wie bei den Daten der Kolonne 1. *Wheelwright, Spedding & Schwarzenbach* hatten nämlich als Bezugswert eingesetzt: $\log K_{CuY} = 18,38$. Auch der Vergleich der Werte der Kolonnen 1 und 3 zeigt im allgemeinen Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen.

Die Daten der Kolonne 4 schliesslich entstammen derselben Arbeit wie diejenigen der Kolonne 3. Es handelt sich um die nach der Methode von *Schwarzenbach & Freitag* mit Hilfe von „tren“ und mit pH-Messungen erhaltenen Resultate an den seltenen Erdkationen. Diese Zahlen wurden genau so korrigiert wie diejenigen der Kolonne 2. Die Fehlergrenze ist hier bei den schweren Erdmetallen besonders gross und die Übereinstimmung mit den Werten der Kolonnen 1 und 3 ist auch diesmal befriedigend, aber nicht besonders gut.

b) Komplexe der Diaminocyclohexan-tetraessigsäure. Auch für den cyclisch gebauten Komplexbildner haben Potentialmessungen mit Quecksilberelektroden zu einem guten Wert für die Stabilität des Cadmiumkomplexes geführt, nämlich:

$$\text{Cadmiumkomplex: } \log K_{CdY} = 19,23 \pm 0,04.$$

¹⁾ *G. Schwarzenbach & E. Freitag, Helv. 34, 1503 (1951).*

²⁾ *E. J. Wheelwright, F. H. Spedding & G. Schwarzenbach, Am. Soc. 75, 4196 (1953).*

Von hier aus gelangen wir, wiederum durch Mittelung der verschiedenartig erhaltenen Differenzen, zur Konstanten des Kupferkomplexes, der als zweiter Bezugswert dient, da Kupfer besonders oft als Kation M eingesetzt wurde (s. Fig. 6):

$$\text{Kupferkomplex: } \log K_{\text{CuY}} = 21,30 \pm 0,07.$$

Mit diesen beiden Bezugswerten ergeben sich die Daten der Tab. 5, aus denen hervorgeht, dass die Tetraessigsäure des 1,2-Diaminocyclohexans auch mit den seltenen Erdkationen und den Schwermetallen wesentlich stabilere Komplexe bildet als der Abkömmling des Äthylendiamins, so wie es für den Calcium- und den Magnesiumkomplex früher gefunden worden ist. Bei den seltenen Erden ist die „Gadoliniumecke“ wiederum schön ausgeprägt, was in einer späteren Veröffentlichung eingehender besprochen werden soll.

Tabelle 5.

Logarithmen der Bildungskonstanten der 1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure bei 20° und der ionalen Stärke $\mu = 0,1$ (KNO_3).

CaY	12,08 \pm 0,5	AlY	17,63 \pm 0,10	EuY	18,62 \pm 0,06
MnY	16,78 \pm 0,15	GaY	22,91 \pm 0,15	GdY	18,77 \pm 0,06
CoY	18,92 \pm 0,05	Y Y	19,15 \pm 0,04	TbY	19,50 \pm 0,06
CuY	21,30 \pm 0,07	LaY	16,26 \pm 0,17	DyY	19,69 \pm 0,06
ZnY	18,67 \pm 0,06	CeY	16,76 \pm 0,17	ErY	20,68 \pm 0,09
CdY	19,23 \pm 0,02	PrY	17,31 \pm 0,12	TmY	20,96 \pm 0,09
PbY	19,68 \pm 0,05	NdY	17,68 \pm 0,07	YbY	21,12 \pm 0,09
VOY	19,40 \pm 0,08	SmY	18,38 \pm 0,07	LuY	21,51 \pm 0,09

c) Weitere Komplexbildungskonstanten. Die Tab. 6 enthält als Ergänzung zu den Tab. 4 und 5 früher oder bisher noch nicht veröffentlichte Daten von Komplexbildungskonstanten, sofern sie genauer sind als die Werte der oberen Tab.

Tabelle 6.

Logarithmen von Bildungskonstanten für 20° und die ionale Stärke 0,1 (KNO_3 oder KCl).

Kation	Äthylendiamin-tetraessigsäure	1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure
H	10,22	11,70
Mg	8,69	10,32
Ca	10,70	12,50
Sr	8,63	
Ba	7,76	7,99
Hg	21,80	24,30
V^{+2}	12,70	
V^{+3}	25,9	
Mn	13,79	

Experimenteller Teil.

Komplexbildner. Äthylendiamin-tetraessigsäure wurde in der Form von Komplexon III¹⁾ verwendet. Dieses Salz $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, $2\text{H}_2\text{O}$ enthält als einzige Verunreinigung noch etwa 0,5% Feuchtigkeit. Es wurde eine 0,01-m. Standardlösung zubereitet und diese mit einer Zinkchloridlösung, erhalten durch Einwägen von reinstem Zink, eingestellt.

1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure wurde von der Firma *J. R. Geigy A.G.* erhalten. Die analysenreine Substanz wurde in heissem Wasser unter gleichzeitiger Zugabe von NaOH bis zum Methylrotumschlag gelöst, zu einer 0,01-m. Lösung aufgefüllt und diese Lösung mit Standard-Zink eingestellt. Man muss dabei langsamer titrieren als beim Komplexon III, weil sich der Metallkomplex langsamer bildet.

Metallsalze. Auch von den Metallsalzen wurden 0,01-m. Lösungen hergestellt, und diese dann mit der Komplexonlösung oder gravimetrisch (bei Al, Co, Ce) eingestellt. Bei den Metallsalzen handelte es sich teilweise um reinste Nitrat (bei Cu, Zn, Pb) oder Sulfate (bei Cd, Mn, Ni, Al, Fe(III)), entweder „Analar“-Produkte oder solche von *de Haën*. Gallium wurde als GaCl_3 eingewogen. Bei Vanadyl wurde vom Komplexalsalz $\text{Na}_2\text{VOY}^2)$ ausgegangen, der Komplexbildner also zugleich mit dem Metallkation eingeführt.

Die seltenen Erden wurden alle in Form der spektralreinen, frisch geglühten Oxyde (Herkunft: *Johnson, Matthey & Co.*, London) in kleine Ampullen eingewogen, etwas mehr als drei Mole Säure in Form von 1-m. HNO_3 zugefügt, die Ampullen zugeschmolzen und das Oxyd bei 100° gelöst. Nach dem Öffnen der Ampulle wurde die Lösung quantitativ in einen kleinen Masskolben überführt, der Komplexbildner und das zweite Metallsalz zugegeben und das Gemisch für die polarographische Messung vorbereitet (s. nächsten Abschnitt).

Zubereitung der Gleichgewichtsmischungen. Für die endgültigen Mischungen wurden die beiden Metallsalzlösungen (entsprechend den Kationen M und M'), der Komplexbildner, etwas Acetatpuffer, das Kaliumnitrat (Trägerelektrolyt), sowie einige Tropfen Methylrot oder Fuehsin zur Unterdrückung von Maxima in einem Masskolben einpippettiert, zur Marke aufgefüllt und das Gemisch zur Einstellung des Gleichgewichtes ins Dunkle gestellt. Schliesslich wurde das Polarogramm aufgenommen und mit einer Glaselektrode eine pH-Bestimmung ausgeführt nach vorheriger Eichung der Elektrode.

In denjenigen Fällen, bei welchen der Gleichgewichtszustand sowohl von der einen als auch der andern Seite angestrebt wurde, sind zwei Lösungen derselben Bruttozusammensetzung hergestellt worden. Bei der ersten wurde zuerst das Metallsalz mit M, dann der Komplexbildner und erst nach einiger Zeit das Metallsalz mit M' zugefügt. Bei der zweiten Lösung wurde umgekehrt verfahren und zuerst M', dann der Komplexbildner und erst am Schluss M zugefügt.

Die folgenden zwei Beispiele präzisieren das Gesagte:

Messung Nr. 7 (Tab. 1): M = Pb, M' = Cd, Y = Äthylendiamin-tetraacetat.

4,64 ml 0,01077-m. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	→ 50 ml
4,75 ml 0,01053-m. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	
4,90 ml 0,01021-m. $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$	
5 ml Acetatpuffer (0,1-m. $\text{NaAc} + 0,1\text{-m. HAc}$)	
4,20 ml m. KNO_3	
2 Tropfen Methylrot 0,2%	

Die Ionenkonzentrationen dieser Mischung sind: $[\text{M}] + [\text{M}'] = 10 \cdot 10^{-4}$, $[\text{MY}] + [\text{M}'\text{Y}] = 10 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Na}] = 120 \cdot 10^{-4}$, $[\text{K}] = 840 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Ac}] = 80 \cdot 10^{-4}$, $[\text{NO}_3] = 880 \cdot 10^{-4}$, was einer ionalen Stärke von $\mu = 0,100$ entspricht. Die potentiometrische Messung ergab: $\text{pH} = 4,34$.

¹⁾ Firma *Siegfried A.-G.*, Zofingen, Verkäufer der Komplexon-Substanzen. Der Name Komplexon ist gesetzlich geschützt.

²⁾ *G. Schwarzenbach & J. Sandera*, Helv. **36**, 1089 (1953).

Messung Nr. 20 (Tab. 2): M = Cu, M' = Lu, Y = Diaminocyclohexan-tetraacetat.

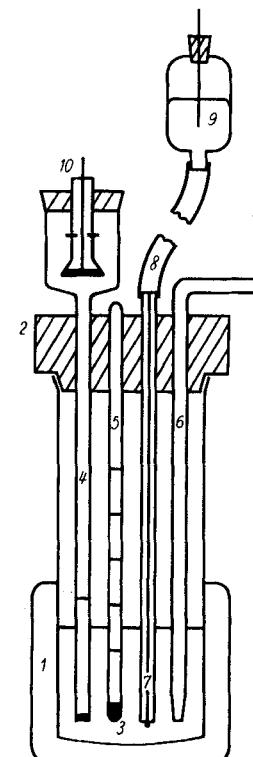
1,13 ml 0,0111-m. Cu(NO ₃) ₂	}	→ 25 ml
2,04 mg Lu ₂ O ₃ als Nitrat		
1,19 ml 0,01048-m. Na ₂ H ₂ Y		
2,5 ml Puffer (0,1-m. NaAc + 0,1-m. HAc)		
2,17 ml m. KNO ₃		

1 Tropfen Fuchsin 0,3%

Ionenkonzentrationen: [M] + [M'] = 8,18 · 10⁻⁴, [MY] + [M'Y] = 10 · 10⁻⁴, [Na] = 120 · 10⁻⁴, [K] = 868 · 10⁻⁴, [Ac] = 80 · 10⁻⁴, [NO₃] = 912 · 10⁻⁴, entsprechend: $\mu \approx 0,099$. pH = 3,91.

Aufnahme der Polarogramme. Alle Wellen wurden mit einem *Du-Bellay-Polarographen*¹⁾ aufgenommen. Die angelegte Spannung wird bei diesem Gerät durch Verschieben eines Messtisches eingestellt, auf welchem das Zeichenblatt aufgespannt ist. Der Galvanometerspiegel wirft die Lichtmarke von unten auf dieses Papier, wo sie ein gezeichnet wird unter Mittelung der Oszillationen. Diese Messart gestattet, jeden Punkt dann einzuziehen, wenn sich das ganze System in Gleichgewicht befindet. Auch kann jeder Punkt stets nachkontrolliert werden, was bei automatisch registrierenden Polarographen nicht möglich ist.

Die Fig. 7 zeigt die Messzelle. Diese ist von einem Mantel umgeben, durch welchen Thermostatenwasser gepumpt wird (1). Oben ist sie durch einen Polyäthylenstopfen verschlossen (2), der das Thermometer (5), das Stickstoff-Spülrohr (6) und die Quecksilber-Tropfkapillare (7) trägt. Das Quecksilberreservoir (9) ist mit der Kapillare durch einen Polyvinylchloridschlauch verbunden (8), der eine genaue Einstellung der Hg-Säule erlaubt. Das Potential wird zwischen dem Quecksilbervorrat und der 0,1-n. Kalomel-Elektrode (10) angelegt, welche durch eine feinporige Glasfritte mit 0,1-n. KNO₃ (4) in Verbindung steht. Das Glasrohr (4) ist unten durch einen Agar-Pfropfen, KNO₃ enthaltend, verschlossen. Alle Teile der Apparatur sind mit Dialkylsiliciumchlorid hydrophob gemacht worden, so dass man eine Lösung rasch und vollständig aus dem Messgefäß ausspiessen kann, ohne dass eine Flüssigkeitshaut zurückbleibt.



Polarographische Messzelle.

1. Thermostatenwasser.
2. Polyäthylenstopfen.
3. Gleichgewichtsgemisch.
4. KNO₃-Heber mit Agar-Pfropfen.
5. Thermometer.
6. Stickstoff-Einleitrohr.
- 7-8-9. Tropfelektrode mit Polyvinylchloridschlauch und Quecksilbervorrat.
10. Anode.

Fig. 7.

Nach Einfüllen einer Gleichgewichtsmischung wurde der Sauerstoff durch Einleiten von reinstem Stickstoff (mit einer CrCl₂-Lösung gewaschen) entfernt und zugleich der

¹⁾ *Association des ouvriers en instruments de précision*, Paris.

Thermostat in Betrieb gehalten. Dann wurde der Thermostat abgestellt, um jegliche Er-schütterung zu vermeiden, und mit der Aufnahme des Polarogramms begonnen.

Der verwendete „*Du-Bellay*“-Polarograph wurde mit Mitteln aus der *Jubiläumsspende für die Universität Zürich* und solchen der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* angeschafft. Beiden Stiftungen sei auch an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen.

SUMMARY.

The polarograms of the metal complexes of Ethylenediamine-tetraacetic Acid and of 1,2-Diaminocyclohexane-tetraacetic Acid are described. In a mixture, containing the metal complex MY^{r-4} as well as the uncomplexed cation M^{+r} , it is usually possible to determine the concentration of the latter with high accuracy with the aid of a polarograph. Such measurements have been used for the determination of the ratios of the formation constants of the complexes of two metals M and M', and from these ratios the individual formation constants of 49 complexes have been obtained. The best values of the formation constants (20° , $\mu = 0,1$) of metal complexes are tabulated.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

**118. Synthese und Cyclisation
der 3,7-Dimethyl-octadien-(2,7)-säure-(1) und über eine neue
Herstellungsart der 5-Methyl-hexen-(5)-säure-(1)**
von H. Kappeler¹⁾, D. Stauffacher²⁾, A. Eschenmoser und H. Schinz.
(13. III. 54.)

Es war zu vermuten, dass aliphatische Terpenverbindungen mit Limonenform bei der säurekatalysierten Cyclisation die gleichen ringförmigen Isomeren bilden wie diejenigen mit Terpinolenform. Wie wir schon vor einiger Zeit zeigen konnten, ist dies beim Lavandulol wirklich der Fall³⁾. Um die Frage auch in der wichtigeren Geranylreihe prüfen zu können, mussten wir uns vorerst einen Vertreter dieser Gruppe mit Limonenform beschaffen⁴⁾. Zu diesem Zweck stellten wir die noch unbekannte 3,7-Dimethyl-octadien-(2,7)-säure-(1) (Limonen-

¹⁾ Diss. ETH., Zürich 1953.

²⁾ Diss. ETH., Zürich 1953.

³⁾ Cyclisation des gewöhnlichen Lavandulols (Terpinolenform), J. P. Bourquin, H. L. Simon, G. Schäppi, U. Steiner & H. Schinz, Helv. **32**, 1564 (1949); Cyclisation eines zum grössten Teil aus der Limonenform bestehenden Lavandulols, H. Grütter & H. Schinz, Helv. **35**, 1656 (1952).

⁴⁾ Alle bisher bekannten natürlichen und synthetischen Produkte der Geranylreihe bestehen fast vollständig aus der Terpinolenform.