

229. Die Komplexbildung des Zinks mit Dithioweinsäure

von Allan Agren¹⁾ und G. Schwarzenbach.

(13. X. 55.)

Über die Koordination von Schwefel an Metallkationen ist noch wenig Quantitatives bekannt. Das einfache Sulfidion gibt mit den Schwermetallen schwerlösliche Fällungen und man steht dann vor der schwierigen Aufgabe, die Konzentration der im Gleichgewicht mit dem Niederschlag in der Lösung befindlichen Thiokomplexe zu bestimmen²⁾. Ähnliche Verhältnisse treffen wir bei unsubstituierten Mercaptanen an, die ebenfalls schwerlösliche Metallverbindungen geben. Einfacher ist die Aufgabe, wenn die den Mercaptoschwefel tragende organische Molekel dem Metallkation noch weitere Ligandatome zur Verfügung stellen kann, so dass sich lösliche Chelatkomplexe bilden. Solche Beispiele sind die folgenden Verbindungen, deren Komplexbildungsvermögen bereits untersucht worden ist:

CH_3
 $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ³⁾, $\text{SH}-\text{CH}-\text{COOH}$ ⁴⁾, $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ ⁵⁾, $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$ ⁶⁾, sowie das Glutathion⁷⁾. Über die Stabilität von Chelatringen mit zwei Schwefelatomen liegen hingegen noch keine Messungen vor.

Solche Ringe bilden sich mit Dithioweinsäure, die wir mit H_4D bezeichnen wollen, wobei mit H die aciden Wasserstoffe der Carboxylgruppen und Thiolgruppen gemeint sind. Die Komplexe mit dem Anion D^{4-} sind natürlich geladen und deshalb, im Gegensatz zu denjenigen anderer 1,2-Dithiole, wasserlöslich, was die Aufklärung der Gleichgewichte vereinfacht. Bei der von uns verwendeten Substanz handelt es sich wahrscheinlich um die racemische Dithioweinsäure und nicht um die Mesoform.

Mit Zink haben wir Teilchen der folgenden Zusammensetzung in den Gleichgewichtsgemischen festgestellt: ZnD^{2-} , ZnHD^- , ZnH_2D , ZnD(OH)^{3-} , Zn_2D , ZnD_2^{6-} und $\text{ZnD}_2\text{OH}^{7-}$. Wir möchten dafür folgende Strukturformeln vorschlagen:

¹⁾ Kgl. Farmaceutiska Institutet, Stockholm; Gast an der ETH. Sommer-Sem. 1955.

²⁾ W. D. Treadwell & H. Hepenstrick, Helv. **32**, 1872 (1949).

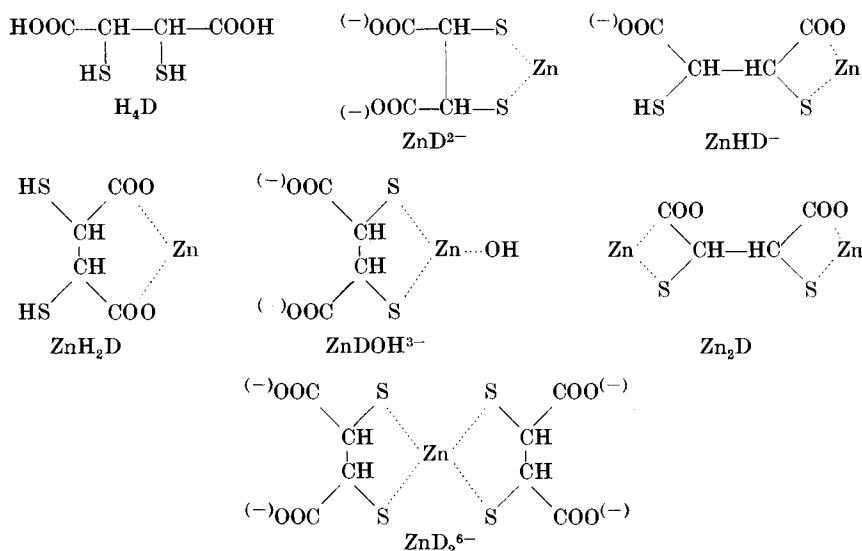
³⁾ E. Gonick, C. Fernelius & B. E. Douglas, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4671 (1954).

⁴⁾ W. Stricks, I. M. Kolthoff & A. Heyndricks, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1515 (1954).

⁵⁾ N. Tanaka, I. M. Kolthoff & W. Stricks, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1996 (1955).

⁶⁾ G. Schwarzenbach, G. Anderegg, W. Schneider & H. Senn, Helv. **38**, 1147 (1955).

⁷⁾ N. C. Li, O. Dawson & G. Bascuas, J. Amer. chem. Soc. **76**, 225 (1954).



Die zur Vervollständigung der Koordinationssphäre des Zinkions notwendigen Wassermoleküle sind jeweils nicht hingeschrieben worden.

Die Tab. 1 gibt über die Stabilitätskonstanten dieser Metallkomplexe, sowie über die Aciditätskonstanten der Dithioweinsäure Auskunft. Die Konstanten sind in derselben Weise symbolisiert wie in unsern früheren Arbeiten: Der im Massenwirkungsausdruck im Zähler stehende Komplex wird als unterer und eines der beiden Teilchen im Nenner als oberer Index verwendet, wie es aus den folgenden Beispielen hervorgeht:

$$K_{ZnD_2}^D \equiv \frac{[ZnD_2]}{[D] \cdot [ZnD]}, \quad K_{ZnHD}^H \equiv \frac{[ZnHD]}{[H] \cdot [ZnD]}, \quad K_{ZnD}^H \equiv \frac{[ZnD]}{[H] \cdot [ZnD]} \text{ usw.}$$

Tabelle 1.

Logarithmen der Stabilitätskonstanten bei $20^\circ \pm 0,1$ in 0,1-m. KCl als Lösungsmittel.

$\log K_{HD}^H = 11,82$	$\log K_{ZnD_2}^H = 9,44$	$\log K_{ZnD}^H = 3,46$	$\log K_{H_2D}^H = 2,40$	$\log K_{ZnD}^{Zn} = 15,82$	$\log K_{ZnHD}^H = 5,6$
$\log K_{ZnHD}^{Zn} = 9,6$	$\log K_{ZnH_2D}^H = 2,7$	$\log K_{ZnH_2D}^{Zn} = 2,8$	$\log K_{ZnD}^H = 12,28$	$\log K_{ZnD_2}^H = 3,85$	
$\log K_{ZnD_2}^D = 3,57$			$\log K_{ZnD_2}^H = 9,7$		

Über die Struktur der Ionisationsstufen der Dithioweinsäure ist natürlich kein Zweifel möglich: Da aliphatische Thiolgruppen pK-Werte von etwa 10 aufweisen¹⁾, sitzen die Protonen in HD^{3-} und

¹⁾ G. Schwarzenbach & A. Epprecht, Helv. 19, 493 (1936).

H_2D^{2-} am Schwefel, während H_3D^- und H_4D noch ein bzw. zwei Carboxylprotonen aufweisen.

Die hohe Stabilität des Komplexes ZnD^{2-} wird durch die grosse Koordinationstendenz von Zink gegenüber dem Mercaptidschwefel bedingt. Ein Komplex $\text{Zn}(\text{SR})^+$, wobei R ein einfacher aliphatischer Rest ist, dürfte etwa eine Stabilitätskonstante von 10^6 aufweisen¹⁾. Wenn sich bei der Bildung von ZnD^{2-} zwei Mercaptidschwefel an das Metall anlagern, so erscheint die Stabilität von etwa 10^{16} in Berücksichtigung des dabei auftretenden Chelateffektes und der vierfach negativen Ladung des Komplexbildners D^{4-} , verständlich. Wie die Prüfung an einem Atommodell zeigt, sind in der *d*- oder *l*-Form des Dithiotartrats die Carboxylatgruppen derartig gelagert, dass sie nicht auch noch als zusätzliche Koordinationspartner in Frage kommen. Aus diesen Überlegungen entstand der oben gemachte Strukturvorschlag für ZnD^{2-} . Nur bei der Mesoform wäre die Koordination der beiden Schwefelatome und gleichzeitig diejenige von einer der beiden Carboxylgruppen sterisch möglich. Trotzdem sie nicht als Koordinationspartner dienen, vergrössern aber die Carboxylatgruppen wegen ihrer Ladung die Stabilität des Komplexes ZnD^{2-} vielleicht um eine oder zwei Einheiten.

Beim Hydrogenkomplex ZnHD^- kann das Proton nicht auf einer Carboxylatgruppe sitzen, da der gefundene pK-Wert (= 5,6) für $-\text{COOH}$ etwas zu hoch ist. Wenn aber das Proton am S sitzt, so kommt für das Teilchen ZnHD^- nur die angegebene Struktur in Frage, denn die Gruppe SH ist ein schlechterer Koordinationspartner als Carboxylat¹⁾, so dass sich Zn^{2+} an $-\text{S}^{(-)}$ und $-\text{COO}^{(-)}$ und nicht an $-\text{SH}$ und S^- anlagern wird. Die gleichzeitige Koordination von S und beider Carboxylatgruppen ist sterisch unmöglich. Mit der angegebenen Struktur für ZnHD^- wird auch die Stabilitätskonstante $K_{\text{ZnHD}}^{\text{Zn}} = 10^{9,6}$ verständlich: Würde sich bei der Bildung von ZnHD^- aus Zn^{2+} und HD^{3-} nur der eine ionische Schwefel anlagern, so hätten wir eine Stabilitätskonstante von etwa 10^6 (s. oben); die gleichzeitige Koordination von Carboxyl mit dem damit verbundenen Chelateffekt erhöht dann die Konstante um einen Faktor von etwa 10^3 bis 10^4 .

Das zweite Proton, welches der Komplex ZnD^{2-} anlagern kann, setzt sich wahrscheinlich wieder auf den Schwefel, so dass der Dihydrogenkomplex ZnH_2D ein Carboxylatkomplex der angegebenen Struktur ist. In der Tat ist seine Stabilität ($K_{\text{ZnH}_2\text{D}}^{\text{Zn}}$) nur wenig grösser als diejenige des Zink-Succinatkomplexes: ($\log K = 1,8^2)$.

Am Zinkatom des Teilchens ZnD^{2-} sitzen natürlich zur Vervollständigung der Koordinationssphäre noch Wassermoleküle, die in

¹⁾ G. Schwarzenbach, G. Anderegg, W. Schneider & H. Senn, Helv. **38**, 1147 (1955).

²⁾ I. M. Kolthoff & T. Kameda, J. Amer. chem. Soc. **53**, 832 (1931).

alkalischer Lösung Protonen verlieren können, so dass der Hydroxokomplex ZnDOH^{3-} entsteht. Da das einfache aquotisierte Zinkion Zn^{2+} ein Protonendonator vom pK-Wert von etwa 10 ist¹⁾, die negative Ladung, welche der Komplex ZnD^{2-} trägt, aber eine Aciditätsverminderung zur Folge haben muss, ist der gefundene pK-Wert für ZnD^{2-} (12,3) nicht unerwartet.

Wenn sich ein zweites Zinkion an ZnD^{2-} anlagert, so könnte dessen Koordination mit den beiden abstehenden Carboxylatgruppen erfolgen, zu einem Komplex unsymmetrischer Struktur. Dann sollte die Stabilitätskonstante $K_{\text{Zn}_2\text{D}}^{\text{Zn}}$ ($= 10^{3,8}$) etwa derjenigen des Zink-Bernsteinsäurekomplexes entsprechen (s. oben). Dass die Stabilität von Zn_2D tatsächlich aber ziemlich viel grösser ist, lässt vermuten, dass dessen Struktur symmetrisch ist, wie oben angegeben. Dann sind auch zwei Chelat-5-Ringe vorhanden, was energetisch sicher günstiger ist als ein 5- und ein 7-Ring der unsymmetrischen Struktur von Zn_2D .

Im Teilchen ZnD_2^{6-} ist das Metallkation wahrscheinlich von vier Schwefelatomen umgeben und zwar in tetraedrischer Anordnung wie in der Zinkblendestruktur. Die freie Energie der Anlagerung des zweiten Ions D^{4-} ($K_{\text{ZnD}_2}^{\text{D}} = 10^{3,6}$) ist allerdings überraschend klein, was offenbar damit zusammenhängt, dass es sich um die Assoziation zweier hoch geladener negativer Ionen handelt: $\text{ZnD}^{2-} + \text{D}^{4-} \rightarrow \text{ZnD}_2^{6-}$.

Unerwartet ist unser Befund, dass die Partikel ZnD_2^{6-} noch ein Hydroxylion aufzunehmen vermag, indem in alkalischer Lösung $\text{ZnD}_2\text{OH}^{7-}$ entsteht. Es ist bekannt, dass das Zink die Koordinationszahl 6 betätigen kann, und um eine derartige Erweiterung der Koordinationssphäre handelt es sich offenbar bei der Aufnahme des OH durch ZnD_2^{6-} .

Experimenteller und rechnerischer Teil.

Dithioweinsäure wurde uns von der Firma *J. R. Geigy* AG. in Basel zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Deren Herstellung geschah nach Angaben von *L. N. Owen & M. Sultanbawa*²⁾ durch Anlagerung von Thioessigsäure an Acetylendicarbonsäure und nachträgliches Verseifen der dabei entstehenden α, α' -Bis(acetylthio)-bernsteinsäure in Wasserstoffatmosphäre. Smp. 192–193° unter Zersetzung.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}_2$	Ber. C 26,35	H 3,35	S 35,1 %
	Gef., „	26,55	„ 3,31 „ 34,80%

In der Literatur ist nichts über die sterische Konfiguration der so gewonnenen Dithioweinsäure angegeben. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass sich dabei das Racemat und nicht die Mesoform bildet.

Die Aufklärung der Gleichgewichte mit Zink geschah mit Hilfe von pH-Messungen an Glaselektroden. In der angelsächsischen Literatur erscheinen von Zeit zu Zeit immer wieder Artikel über das Methodische solcher Bestimmungen von Komplex-

¹⁾ Siehe Zusammenstellung der Hydrolysekonstanten der Metallkationen, bei *G. Mattok*, Acta chem. scand. **8**, 777 (1954).

²⁾ *L. N. Owen & M. Sultanbawa*, J. chem. Soc. **1949**, 3112.

bildungskonstanten¹⁾. Stets handelt es sich dabei um verhältnismässig kleine Abänderungen der 1941 von *J. Bjerrum* beschriebenen Messweise und Berechnungsart²⁾. Auf unsere Arbeiten wird nur selten Bezug genommen, und wir möchten deshalb das von uns speziell zur Untersuchung von Chelatkomplexen entwickelte Verfahren³⁾ am vorliegenden Beispiel nochmals kurz darlegen, da nur mit diesem sowohl die bimetallischen Teilchen (z. B. Zn_2D) als auch die Hydrogenkomplexe (z. B. $ZnHD^-$ und ZnH_2D) und die Hydroxokomplexe ($ZnDOH^{-3}$) berücksichtigt werden.

Zu einer grossen Zahl von Gleichgewichtsgemischen, in denen das Verhältnis Metall: Komplexbildner, sowie der pH-Wert über weite Bereiche variiert, kommen wir durch Aufnahme von Neutralisationskurven des Komplexbildners mit NaOH bei Gegenwart verschiedener Mengen an komplexbildendem Metall. Die ionale Stärke wird dabei möglichst konstant gehalten durch einen Trägerelektrolyten. Mit E.M.K.-Messungen wird die Wasserstoffionenkonzentration gemessen, deren Logarithmus-pH mit keinem grösseren Fehler als $\pm 0,01$ Einheiten behaftet sein darf⁴⁾. Die Kurven am System Dithioweinsäure und Zink sind in der Fig. 1 wiedergegeben, nämlich:

Die einfache Neutralisationskurve I, bei der kein Zink anwesend ist, liefert die Aciditätskonstanten der H_4D . Sie durchläuft zwischen den a -Werten 0 und 2, sowie 2 und 4 je ein Puffergebiet. Im unteren werden die beiden Carboxylgruppen und im oberen die beiden Thiolgruppen neutralisiert. In jedem dieser Puffergebiete werden je etwa 7 Punkte zwischen $a = 0,25$ und $1,75$, sowie zwischen $2,25$ und $3,75$ für die Berechnung markiert.

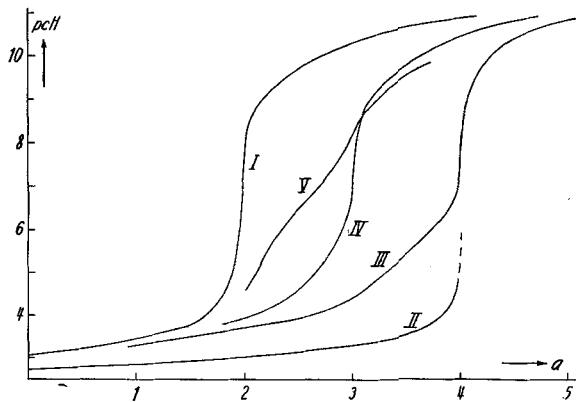


Fig. 1.

Kurve I: Neutralisationskurve. $[D]_t = 16,5 \cdot 10^{-4} \text{-m}$.

II: Überschusskurve. $[D]_t = 16,2 \cdot 10^{-4} \text{-m}$, $[Zn]_t = 175 \cdot 10^{-4} \text{-m}$.

III: Äquivalentkurve. $[D]_t = [Zn]_t = 13,9 \cdot 10^{-4} \text{-m}$.

IV: Unterschusskurve. $[D]_t = 16,1 \cdot 10^{-4} \text{-m}$, $[Zn]_t = 7,1 \cdot 10^{-4} \text{-m}$.

V: Austauschkurve. $[D]_t = 24,6 \cdot 10^{-4} \text{-m}$, $[Zn]_t = [X]_t = 25,0 \cdot 10^{-4} \text{-m}$.

Für jeden dieser Punkte ermittelt man zunächst den Protonierungsgrad g, nach:

$$g = 4 - a - ([H] - [OH])/[D]_t. \quad (1)$$

$[D]_t$ ist die Totalkonzentration der Dithioweinsäure und „a“ der Neutralisationsgrad, d.h. die Anzahl Mole NaOH, die pro Mol Dithioweinsäure hinzugefügt worden sind.

¹⁾ J. Z. Hearon & J. B. Gilbert, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2594 (1955).

²⁾ J. Bjerrum, Dissertation, Kopenhagen 1941.

³⁾ G. Schwarzenbach, Helv. **33**, 947 (1950).

⁴⁾ Die jetzt von uns verwendete Apparatur soll zusammen mit A. Martell in einem bald folgenden Artikel beschrieben werden.

Der Protonierungsgrad gibt an, wieviele Protonen durchschnittlich pro Komplexbildner D^{-4} an diesen gebunden sind, wie es die Gleichung (2) wiedergibt:

$$g \equiv \sum_{j=1}^4 j \cdot [H_j D] / [D]_t. \quad (2)$$

Wenn man in (2) die Konzentrationen $[H_j D]$ der protonierten Partikeln durch die Produkte $[H]^j \cdot [D] \cdot \kappa_{H_j D}^H$ ersetzt, so erhalten wir nach dem Umformen die Gleichung (3):

$$\sum_{j=0}^4 (g - j) \cdot [H]^j \cdot \kappa_{H_j D}^H = 0. \quad (3)$$

Die Konstanten κ sind die Bruttobasizitätskonstanten, also die Produkte der individuellen Konstanten:

$$\kappa_{H_j D}^H \equiv \frac{[H_j D]}{[D] \cdot [H]^j} = K_{H D}^H \cdot K_{H_2 D}^H \cdots \text{bis } K_{H_4 D}^H. \quad (4)$$

Wie man leicht durch Einsetzen erkennt, hat die Grösse $\kappa_{H_4 D}^H$ den Wert 1. Die Gleichung (3) besteht somit aus 5 Gliedern mit den j -Werten 0 bis 4. Sie ist in unsrern früheren Arbeiten als wahre Neutralisationsfunktion bezeichnet worden. Treffender wäre der Ausdruck Protonierungsfunktion, da sie der Komplexbildungsfunktion *Bjerrum's* analog ist.

Die allgemeine Form der Kurve I (Fig. 1) lässt sofort erkennen, dass je zwei der aciden Wasserstoffe der Dithioweinsäure in zwei weit auseinanderliegenden Puffergebieten neutralisiert werden, entsprechend zwei kleinen und zwei grossen pK-Werten. $K_{H D}^H$ und $K_{H_2 D}^H$, die das obere Puffergebiet festlegen, sind also um viele Zehnerpotenzen grösser als $K_{H_3 D}^H$ und $K_{H_4 D}^H$, die für die Lage des untern Puffergebietes verantwortlich sind. Weil dem so ist, werden je zwei der 5 Glieder der Gleichung (3) vernachlässigbar. Für das obere Puffergebiet sind es die beiden letzten und für das untere die beiden ersten Glieder, so dass wir schreiben können:

$$\text{Puffergebiet a} = 2-4: g + (g-1) \cdot [H] \cdot K_{H D}^H + (g-2) \cdot [H]^2 \cdot K_{H D}^H \cdot K_{H_2 D}^H = 0. \quad (3')$$

$$\text{Puffergebiet a} = 0-2: (g-2) + (g-3) \cdot [H] \cdot K_{H_3 D}^H + (g-4) \cdot [H]^2 \cdot K_{H_3 D}^H \cdot K_{H_4 D}^H = 0. \quad (3'')$$

Für beide Puffergebiete wenden wir nun unser graphisches Verfahren¹⁾ an: Gleichung (3') wird durch $K_{H D}^H$ dividiert und dann erkennt man, dass in einem Koordinatensystem mit den Variablen x und y :

$$x \equiv 1/K_{H D}^H \quad y \equiv K_{H_2 D}^H$$

jeder g -Wert der 7 markierten Punkte der Kurve I eine Gerade liefert. Ist die Neutralisationskurve exakt aufgenommen worden, so müssen alle 7 Geraden durch einen Punkt gehen, dem die Koordinaten $1/K_{H D}^H$ und $K_{H_2 D}^H$ zukommen. Die Geraden werden am besten dadurch erhalten, dass man die Achsenabschnitte, d.h. x bei $y = 0$ und y bei $x = 0$ ausrechnet, diese in das Koordinatensystem abträgt und die beiden Punkte miteinander verbindet.

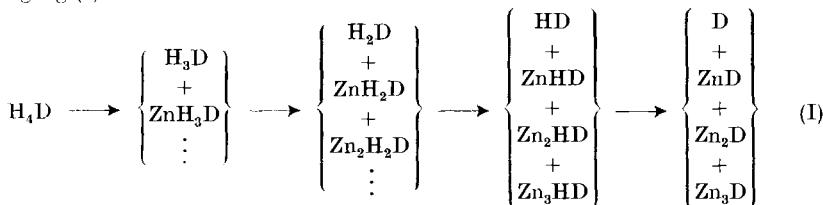
Gleicherweise wird beim untern Puffergebiet vorgegangen. Man dividiert (3'') durch $K_{H_3 D}^H$ und substituiert:

$$x \equiv 1/K_{H_3 D}^H; \quad y \equiv K_{H_4 D}^H.$$

Wiederum rechnet man die Achsenabschnitte aus und erhält so, entsprechend den 7 markierten Punkten im untern Puffergebiet, 7 Geraden, deren Schnittpunkt uns die Konstanten $K_{H_3 D}^H$ und $K_{H_4 D}^H$ liefert. Die derart erhaltenen Resultate sind in der Tab. 1 enthalten.

¹⁾ G. Schwarzenbach, A. Willi & O. Bach, Helv. **30**, 1303 (1947).

Die Überschusskurve II ist eine Neutralisationskurve der Dithioweinsäure, die bei Gegenwart eines etwa 10-fachen Überschusses an Zink aufgenommen worden ist. Bei der Neutralisation mit NaOH findet diesmal natürlich Komplexbildung statt, entsprechend dem Vorgang (I):



Diese Neutralisationskurve kann nur bis etwa $\text{pH} = 6$ ausgewertet werden, da später das Zink OH-Ionen aufzunehmen beginnt und schliesslich Zinkhydroxyd oder basisches Salz ausfällt. Unterhalb $\text{pH} = 6$ bleibt aber die Konzentration $[\text{Zn}]$ praktisch konstant, da ja das Metallkation in grossem Überschuss vorliegt, und das bedeutet, dass auch das Verhältnis der Konzentrationen der verschiedenen Metallkomplexe eines bestimmten Protonierungsgrades, z.B. $g = 1$, also das Verhältnis der Konzentrationen $[\text{HD}]$, $[\text{ZnHD}]$, $[\text{Zn}_2\text{HD}]$ usw., konstant bleibt. Weil dem so ist, gilt auch für die Überschusskurve eine Gleichung von der Form (3), allerdings mit andern Zahlenwerten für die Konstanten $\kappa_{\text{HD}}^{\text{H}}$. Es handelt sich bei diesem um die scheinbaren pK-Werte der Dithioweinsäure in einem neuen Lösungsmittel, nämlich einem solchen, welches neben dem Trägerelektrolyten noch Zink enthält. Wir wollen diese neuen Basizitätskonstanten mit $\text{K}_{\text{HD}}^{\text{H}'}$, $\text{K}_{\text{H}_2\text{D}}^{\text{H}'}$, $\text{K}_{\text{H}_3\text{D}}^{\text{H}'}$ und $\text{K}_{\text{H}_4\text{D}}^{\text{H}'}$ bezeichnen. Da die Kurve II nicht mehr zwei getrennte Puffergebiete aufweist, ist es etwas mühsamer, diese Konstanten aus der Kurve auszurechnen. Die Ergebnisse sind zudem nicht so genau wie die Konstanten aus Kurve I, weil das Puffergebiet der vier Protonen der Kurve II tief liegt und sich deshalb kleine Messfehler im pH bei der Berechnung von g nach Gleichung (1) sehr stark auswirken. Die Tab. 2 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 2.

Scheinbare pK-Werte der Dithioweinsäure ($c = 10^{-3}$) bei 20° in 0,06-m. KCl und 0,016-ZnCl₂.

$$\log \text{K}_{\text{HD}}^{\text{H}'} = 3,5 \quad \log \text{K}_{\text{H}_2\text{D}}^{\text{H}'} = 2,7 \quad \log \text{K}_{\text{H}_3\text{D}}^{\text{H}'} \approx 2,9 \quad \log \text{K}_{\text{H}_4\text{D}}^{\text{H}'} \approx 2,4$$

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Vorgang (I) lässt uns die Bedeutung der K'-Werte der Tab. 2 klar erkennen. Wir wollen nur die beiden letzten Stufen des Gleichgewichtes (I) benutzen, da nur für diese gute pK'-Werte vorliegen (Tab. 2). Da es unwahrscheinlich ist, dass die Ionen H₂D⁻² und HD⁻³ mehr als ein einziges Zinkion anlagern können und das Teilchen D⁻⁴ mehr als deren zwei, brauchen wir lediglich die Komplexe ZnH₃D⁺, ZnH₂D, ZnHD⁻, ZnD⁻² und Zn₂D zu berücksichtigen. Dann liefert das MWG:

$$\text{K}_{\text{HD}}^{\text{H}'} = \frac{[\text{HD}][\text{ZnHD}]}{[\text{H}][\text{D}][\text{ZnD}][\text{Zn}_2\text{D}]} = \text{K}_{\text{HD}}^{\text{H}} \cdot \frac{1 + [\text{Zn}] \cdot \text{K}_{\text{ZnHD}}^{\text{Zn}}}{1 + [\text{Zn}] \cdot \text{K}_{\text{ZnD}}^{\text{Zn}} + [\text{Zn}]^2 \cdot \text{K}_{\text{ZnD}}^{\text{Zn}} \cdot \text{K}_{\text{Zn}_2\text{D}}^{\text{Zn}}} \quad (5')$$

$$\text{K}_{\text{H}_2\text{D}}^{\text{H}'} = \frac{[\text{H}_2\text{D}][\text{ZnH}_2\text{D}]}{[\text{H}][\text{HD}][\text{ZnHD}]} = \text{K}_{\text{H}_2\text{D}}^{\text{H}} \cdot \frac{1 + [\text{Zn}] \cdot \text{K}_{\text{ZnH}_2\text{D}}^{\text{Zn}}}{1 + [\text{Zn}] \cdot \text{K}_{\text{ZnHD}}^{\text{Zn}}} \quad (5'')$$

Aus der Austauschkurve bekommen wir später einen guten Wert für $\text{K}_{\text{ZnD}}^{\text{Zn}}$, sowie für $\text{K}_{\text{ZnHD}}^{\text{Zn}}$. Damit kann man nach (5') $\text{K}_{\text{Zn}_2\text{D}}^{\text{Zn}}$ und mit Gleichung (5'') $\text{K}_{\text{ZnH}_2\text{D}}^{\text{Zn}}$ berechnen.

Die Äquivalentkurve III liefert weitere Bestimmungsstücke. Es handelt sich um die Neutralisationskurve eines äquimolekularen Gemisches von Dithioweinsäure und Zink.

Diese durchläuft etwas höhere pH-Werte als die Überschusskurve. Besonders interessant ist ihr Verlauf zwischen $a = 3$ und 4, wo sich ein typisches separates Puffergebiet befindet, entsprechend einem pK-Wert von etwa $5\frac{1}{2}$. Dieses kann nur von der Neutralisation des Hydrogenkomplexes ZnHD^- herrühren, da die Dithioweinsäure selbst bei diesem pH nicht mehr puffert. Wie die Überschusskurve zeigt, wird durch überschüssiges Zink dieses Puffergebiet stark nach unten verschoben, was nur dadurch zustande kommen kann, dass sich ein Bi-Zink-Komplex bildet:



Für die quantitative Auswertung der Äquivalentkurve muss man anders vorgehen als bei der Überschusskurve, da sie nicht durch eine Funktion von der Form (3) darstellbar ist. Folgende Grundgleichungen können aber herangezogen werden:

$$[\text{Zn}]_t = [\text{Zn}] + \gamma \cdot [\text{ZnD}], \quad (6') \quad [\text{D}]_t = \alpha \cdot [\text{D}] + \gamma \cdot [\text{ZnD}], \quad (6'')$$

$$g \cdot [\text{D}]_t = \beta \cdot [\text{D}] + \delta \cdot [\text{ZnD}]. \quad (6''')$$

Bei (6') werden alle Zink-haltigen Teilchen zusammengezählt, wobei man die totale Zinkkonzentration $[\text{Zn}]_t$ erhält; bei (6'') alle Teilchen mit dem Komplexbildner, deren Summe gleich der totalen Konzentration $[\text{D}]_t$ ist; und in (6''') schliesslich alle aciden Protonen, deren Summe nach Gleichung (2) gleich $g \cdot [\text{D}]_t$ ist. Die Totalkonzentrationen $[\text{Zn}]_t$ und $[\text{D}]_t$ stimmen miteinander überein, da es sich um die Äquivalentkurve handelt, und weil dem so ist, muss weder der bimetallische Komplex Zn_2D noch der höhere Komplex ZnD_2^{-3} berücksichtigt werden. Die Koeffizienten α , β , γ , δ haben natürlich folgende Bedeutung:

$$\begin{aligned} \alpha \cdot [\text{D}] &= [\text{H}_4\text{D}] + [\text{H}_3\text{D}] + [\text{H}_2\text{D}] + [\text{HD}] + [\text{D}], \\ \beta \cdot [\text{D}] &= 4 \cdot [\text{H}_4\text{D}] + 3 \cdot [\text{H}_3\text{D}] + 2 \cdot [\text{H}_2\text{D}] + [\text{HD}], \\ \gamma \cdot [\text{ZnD}] &= [\text{H}_2\text{ZnD}] + [\text{HZnD}] + [\text{ZnD}], \\ \delta \cdot [\text{ZnD}] &= 2 \cdot [\text{H}_2\text{ZnD}] + [\text{HZnD}]. \end{aligned}$$

Wenn man die in diesen Gleichungen vorkommenden Konzentrationen mit Hilfe der Massenwirkungsausdrücke substituiert, so erhält man für die Koeffizienten:

$$\alpha = [\text{H}]^4 \cdot \kappa_{\text{H}_4\text{D}}^{\text{H}} + [\text{H}]^3 \cdot \kappa_{\text{H}_3\text{D}}^{\text{H}} + [\text{H}]^2 \cdot \kappa_{\text{H}_2\text{D}}^{\text{H}} + [\text{H}] \cdot \kappa_{\text{HD}}^{\text{H}} + 1, \quad (7')$$

$$\beta = 4 \cdot [\text{H}]^4 \cdot \kappa_{\text{H}_4\text{D}}^{\text{H}} + 3 \cdot [\text{H}]^3 \cdot \kappa_{\text{H}_3\text{D}}^{\text{H}} + 2 \cdot [\text{H}]^2 \cdot \kappa_{\text{H}_2\text{D}}^{\text{H}} + [\text{H}] \cdot \kappa_{\text{HD}}^{\text{H}}, \quad (7'')$$

$$\gamma = [\text{H}]^2 \cdot \kappa_{\text{HZnD}}^{\text{H}} \cdot \kappa_{\text{H}_2\text{ZnD}}^{\text{H}} + [\text{H}] \cdot \kappa_{\text{HZnD}}^{\text{H}} + 1, \quad (7''')$$

$$\delta = 2 \cdot [\text{H}]^2 \cdot \kappa_{\text{HZnD}}^{\text{H}} \cdot \kappa_{\text{H}_2\text{ZnD}}^{\text{H}} + [\text{H}] \cdot \kappa_{\text{HZnD}}^{\text{H}}. \quad (7''')$$

Die κ -Werte der ersten zwei dieser Gleichungen kennt man aus Tab. 1, und α und β sind somit für jeden pH-Wert der Äquivalentkurve berechenbar.

Von den Basizitätskonstanten des Komplexes ZnD^{2-} , die in den unteren zwei Gleichungen auftreten, ist folgendes zu sagen: $K_{\text{ZnHD}}^{\text{H}}$ muss etwa $10^{5,5}$ betragen, was direkt aus dem separaten Puffergebiet zwischen $a = 3$ und 4 der Äquivalentkurve abgelesen werden kann. Wie schon erwähnt, röhrt ja dieses Puffergebiet vom Übergang: $\text{ZnHD}^- \rightarrow \text{ZnD}^{2-}$ her. ZnH_2D muss natürlich eine viel stärkere Säure sein als ZnHD^- .

Das Teilchen ZnH_2D hat, wenn es überhaupt vorkommt, viel bessere Chancen, in den Gemischen der Überschusskurve aufzutreten, und zwar wäre dann der Teil zwischen $a = 2$ und 3 der Kurve II durch das Puffersystem $\text{ZnH}_2\text{D} \rightarrow \text{ZnHD}^-$ mitbedingt. Dieser Teil der Überschusskurve liegt bei etwa $\text{pH} \approx 3$. Deshalb ist es gerechtfertigt, für $K_{\text{H}_2\text{ZnD}}^{\text{H}}$ einmal 10^3 zu setzen. Die Unsicherheit dieses Wertes wirkt sich wenig aus, da von beiden Gliedern der Gleichung (7''') das erste ohnehin klein ist gegenüber dem zweiten.

Derart wurden vorläufige Werte für γ und δ erhalten. Diese kann man zusammen mit α und β für die Auflösung der Gleichungen (6) benützen, die uns für jeden Punkt der Äquivalentkurve die Konzentrationen $[\text{Zn}]$, $[\text{D}]$ und $[\text{ZnD}]$ liefern, aus denen wiederum $K_{\text{ZnD}}^{\text{Zn}}$ berechnet werden kann. Besonders das Gebiet zwischen $a = 2,5$ bis etwa 3,8 der Äquivalentkurve ist für die Auswertung günstig. Als Resultat wurde für $K_{\text{ZnD}}^{\text{Zn}}$ dabei ein

Wert von etwa 10^{16} erhalten, der allerdings von Punkt zu Punkt noch einen ziemlich starken Gang aufwies und erst als vorläufiger Wert zu betrachten ist.

Die Äquivalentkurve III steigt nach $a = 4$ nicht zu so hohen pH-Werten auf, wie sie überschüssiges Hydroxylion erzeugen würde. Das beweist, dass der bei $a = 4$ fertig gebildete Komplex ZnD^{2-} noch schwach saure Eigenschaften hat, indem in diesem Gebiet $ZnDOH^{3-}$ entsteht:



Das Gebiet zwischen $a = 4$ und 5 der Äquivalentkurve kann wie das Puffergebiet einer normalen schwachen einprotonigen Säure ausgewertet werden. Aus verschiedenen Punkten erhält man dann einen pK-Wert. Im Mittel wurde $pK = 12,28$ gefunden und diese Zahl hat die Bedeutung von $\log K_{ZnD}^H$.

Austauschkurve V. Aus der vorläufig erhaltenen Stabilitätskonstanten des Komplexes ZnD^{2-} von 10^{16} folgt, dass in saurer Lösung der Nitritoltriacetatkomplex des Zinks ZnX^- stabiler sein muss als der Komplex der Dithioweinsäure, während es in alkalischer Lösung umgekehrt ist. Wenn man zur neutralen Lösung des Dinatriumsalzes der Dithioweinsäure Na_2H_2D eine äquimolekulare Menge der ebenfalls neutralen Lösung des Natrium-nitritoltriacetato-zinkates $NaZnX$ hinzufügt, so stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



Die Gleichgewichtskonstante von (II) ist gleichbedeutend mit dem folgenden Ausdruck:

$$K_{II} = K_{ZnD}^{Zn} \cdot K_{ZnHD}^H \cdot K_{HX}^H / K_{H_2D}^{H_2} \cdot K_{HD}^H \cdot K_{ZnX}^{Zn}. \quad (8)$$

Setzt man für die beiden ersten Konstanten die Zahlen 10^{16} und $10^{5,5}$ aus der Äquivalentkurve ein, für $K_{HX}^H = 10^{9,73}$ ¹⁾, für $K_{ZnX}^{Zn} = 10^{10,67}$ ²⁾ und für $K_{H_2D}^{H_2}$ und K_{HD}^H die Zahlen aus Tab. 1, so findet man für $K_{II} = 0,2$. Das bedeutet, dass die Reaktion (II) nur zu einem Bruchteil von etwa 20% nach rechts abläuft.

Da der Komplex $ZnHD^-$ ein Protondonator vom $pK \approx 5,5$ ist, muss das Gemisch von Na_2H_2D und $NaZnX$ schwach sauer reagieren. Die Kurve V zeigt, dass es ungefähr einen pK-Wert von 4,5 aufweist ($a = 2$, da von Na_2H_2D ausgegangen wird). Diese Kurve V entsteht bei der Titration des Gemisches mit $NaOH$, nachdem die ionale Stärke natürlich wieder mit KCl auf 0,1 gebracht worden war. Bei der Neutralisation entsteht natürlich aus $ZnHD^-$ der normale Komplex ZnD^{2-} , und $ZnHD^-$ wird dann im Gleichgewicht (II) nachgeliefert. Insgesamt spielt sich also folgender Prozess ab:



Im Puffergebiet zwischen $a = 2$ und 3 wird also ein Proton geliefert und das Metall geht vom Komplexbildner X auf D über. Bei $a = 3$ ist der Komplex ZnD^{2-} fertig gebildet, und nun schliesst sich zwischen $a = 3$ und 4 das Puffergebiet $HX^{2-} \rightarrow X^{3-}$ an, charakterisiert durch den pK-Wert 9,73¹⁾, und in der Tat erreicht die Austauschkurve bei $a = 3,5$ den pH-Wert dieser Grösse.

Für die Auswertung des Austauschpuffergebietes stehen folgende Gleichungen zur Verfügung:

$$[Zn]_t = \sum_{j=0}^2 [ZnH_jD] + [ZnX], \quad (9') \quad [X]_t = \sum_{j=0}^3 [H_jX] + [ZnX], \quad (9'')$$

$$[D]_t = \sum_{j=0}^2 [ZnH_jD] + \sum_{j=0}^4 [H_jD], \quad (9''')$$

$$g \cdot [D]_t = \sum_{j=1}^4 j \cdot [H_jD] + \sum_{j=1}^2 j \cdot [ZnH_jD] + \sum_{j=1}^3 j \cdot [H_jX]. \quad (9''''')$$

¹⁾ G. Schwarzenbach, H. Ackermann & P. Ruckstuhl, Helv. **32**, 1176 (1949).

²⁾ G. Schwarzenbach, R. Gut & G. Anderegg, Helv. **37**, 937 (1954).

Die Totalkonzentrationen $[Zn]_t$, $[X]_t$ und $[D]_t$ sind natürlich alle gleich gross und g wird wieder nach Gleichung (1) berechnet, wobei sich die Messfehler im pH diesmal nur sehr wenig auswirken, weil das Puffergebiet zwischen $pH = 5$ und 7 liegt. Das ist der Grund, weshalb die Austauschkurve ein viel besseres Resultat der Stabilitätskonstante von ZnD^{2-} liefert als die Überschuss- und die Äquivalentkurve. Die Summe aller $[H_jX]$ besteht zu fast 100% aus dem Teilchen HX^{2-} , die Summe $[H_jD]$ fast ausschliesslich aus dem diprotonierten H_2D^{2-} und die Summe der Komplexe $[ZnH_jD]$ aus ZnD^{2-} und $ZnHD^-$ zu etwa gleichen Teilen. Diese Summen lassen sich wiederum als Produkt eines Faktors mit den Konzentrationen $[HX]$ bzw. $[H_2D]$ bzw. $[ZnD]$ darstellen, und diese Faktoren sind, analog denjenigen der Gleichungen (6), mit Hilfe der Basizitätskonstanten berechenbar. Die Gleichungen (9) lassen sich also in vier neue überführen, die nur noch vier Unbekannte enthalten, nämlich die Konzentrationen der am Austauschgleichgewicht hauptsächlich beteiligten Teilchen ZnX , ZnD , H_2D , HX . Diese vier Konzentrationen und damit die Gleichgewichtskonstante des Austauschgleichgewichtes sind also berechenbar, und zwar bekommt man wiederum aus jedem Punkt der Austauschkurve ein Resultat.

Die beste Konstanz für K_{III} wurde mit einem etwas höheren Wert für K_{ZnHD}^H erhalten, nämlich mit $10^{5,60}$, anstatt $10^{5,5}$, dem aus der Äquivalentkurve abgelesenen Wert. Dann streuten die aus 7 Punkten der Austauschkurve erhaltenen Werte für $\log K_{III}$ nur um $\pm 0,07$ Einheiten. Aus der Gleichgewichtskonstanten K_{III} erhält man nun die Bildungskonstante für ZnD^{2-} , denn K_{III} ist gleichbedeutend mit dem folgenden Ausdruck, wie man durch Einsetzen sofort verifizieren kann:

$$K_{III} = K_{HX}^H \cdot K_{ZnD}^{Zn} / K_{ZnX}^{Zn} \cdot K_{HD}^H \cdot K_{H_2D}^H = 10^{-6,38}. \quad (10)$$

Daraus erhält man für $K_{ZnD}^{Zn} = 10^{15,82}$, den in der Tab. 1 angegebenen Wert. Ebenfalls aus der Austauschkurve stammt der Wert für $K_{ZnHD}^H = 10^{5,60}$, da mit diesem gute Konstanz für K_{III} zu erreichen war. Beide Resultate sind innerhalb der Fehlergrenzen in Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus der Äquivalentkurve. Das Ergebnis aus der Austauschkurve ist aber wesentlich genauer. Es wurde deshalb für die Berechnung von K_{ZnHD}^{Zn} verwendet:

$$K_{ZnHD}^{Zn} = K_{ZnD}^H \cdot K_{ZnD}^{Zn} / K_{HD}^H. \quad (11)$$

Nun kennen wir auch den Zähler des Bruches rechts der Gleichung (5'), so dass wir aus K_{HD}' der Überschusskurve die Konstante K_{ZnD}^{Zn} berechnen können. Weiter liefert Gleichung (5'') aus $K_{H_2D}^H$ der Überschusskurve die Stabilitätskonstante vom Dihydrogenkomplex $K_{ZnH_2D}^{Zn}$, womit auch $K_{ZnH_2D}^H$ gegeben ist:

$$K_{ZnH_2D}^H = K_{H_2D}^H \cdot K_{ZnH_2D}^{Zn} / K_{ZnHD}^{Zn}. \quad (12)$$

Die Unterschusskurve IV dient der Ermittlung des höheren Komplexes ZnD_2^{6-} . Es handelt sich um die Neutralisation der Dithioweinsäure, zu welcher ungefähr ein halbes Mol Zink zugegeben worden war. Bis $a = 2$ findet wie bei I die Neutralisation zu H_2D^{2-} statt, dem geringe Mengen ZnH_2D beigemischt sind. Zwischen $a = 2$ und 3 bildet sich der normale Komplex ZnD^{2-} über die Zwischenstufe $ZnHD^-$. Die Stöchiometrie erklärt sich damit, dass pro Zink 2 Protonen frei werden, was, da nur ein halbes Mol Zink vorliegt, pro Mol D ein titrierbares Proton ausmacht, und deshalb bekommen wir den Anstieg bei $a = 3$. Wenn nun weiter keine Komplexbildung mehr erfolgen würde, sollte die Titrationskurve zwischen $a = 3$ und 4 ins Puffergebiet $H_2D \rightleftharpoons HD \rightleftharpoons D$ (wie Kurve I) aufsteigen, wo die überschüssig zugegebene und vom Zink nicht benutzte Dithioweinsäure ihre Protonen endgültig verlieren würde. Die Kurve IV zeigt, dass dem nicht ganz so ist, sondern dass das Puffergebiet zwischen $a = 3$ und 4 etwas tiefer liegt als bei Kurve I. Das kann nur davon herrühren, dass sich der höhere Komplex bildet, gemäss der Gleichung:



Natürlich liegt in diesem Puffergebiet ($a = 3-4$) der 1:1-Komplex auch als ZnDOH^{3-} vor (siehe Äquivalentkurve), der freie Komplexbildner neben H_2D^{2-} auch als HD^{3-} und D^{4-} , und beim 1:2-Komplex ist eventuell ZnHD_2^{5-} zu berücksichtigen. Es hat sich gezeigt, dass man nur dann gute Konstanz von $\text{K}_{\text{ZnD}_2}^{\text{D}}$ über das ganze Puffergebiet $a = 3-4$ der Unterschusskurve erhält, wenn man annimmt, dass noch ein Teilchen der Zusammensetzung $\text{ZnD}_2\text{OH}^{7-}$ vorkommt, während ZnHD_2^{5-} nicht berücksichtigt zu werden braucht. Folgende Gleichungen dienten zur Auswertung:

$$[\text{Zn}]_t = [\text{ZnD}] + [\text{ZnDOH}] + [\text{ZnD}_2] + [\text{ZnD}_2\text{OH}], \quad (13')$$

$$[\text{D}]_t = \sum_{j=0}^2 [\text{H}_j\text{D}] + [\text{ZnD}] + [\text{ZnDOH}] + 2 [\text{ZnD}_2] + 2 [\text{ZnD}_2\text{OH}], \quad (13'')$$

$$g \cdot [\text{D}]_t = \sum_{j=0}^2 j \cdot [\text{H}_j\text{D}] - [\text{ZnDOH}] - [\text{ZnD}_2\text{OH}]. \quad (13''')$$

Die Teilchen H_4D , H_3D^- , ZnH_2D , ZnHD^- sind in diesen alkalischen Lösungen nicht mehr zu berücksichtigen.

Die Auswertung geschieht nach demselben Rezept wie bei Äquivalent- und Austauschkurve: Die Summen kann man als Produkt eines Verteilungskoeffizienten mit den Konzentrationen $[\text{D}]$, $[\text{ZnD}]$ und $[\text{ZnD}_2]$ darstellen:

$$\sum_{j=0}^2 [\text{H}_j\text{D}] = \alpha \cdot [\text{D}], \quad \sum_{j=0}^2 j \cdot [\text{H}_j\text{D}] = \beta \cdot [\text{D}],$$

$$[\text{ZnD}] + [\text{ZnDOH}] = (1 + 1/\text{[H]} \cdot \text{K}_{\text{ZnD}}^{\text{H}}) \cdot [\text{ZnD}]$$

$$[\text{ZnDOH}] = (1/\text{[H]} \cdot \text{K}_{\text{ZnD}}^{\text{H}}) \cdot [\text{ZnD}],$$

$$[\text{ZnD}_2] + [\text{ZnD}_2\text{OH}] = (1 + 1/\text{[H]} \cdot \text{K}_{\text{ZnD}_2}^{\text{H}}) \cdot [\text{ZnD}_2],$$

$$[\text{ZnD}_2\text{OH}] = (1/\text{[H]} \cdot \text{K}_{\text{ZnD}_2}^{\text{H}}) \cdot [\text{ZnD}_2].$$

α und β erhält man aus Gleichung (7') und (7''). $\text{K}_{\text{ZnD}}^{\text{H}}$ ist aus der Äquivalentkurve bekannt und für $\text{K}_{\text{ZnD}_2}^{\text{H}}$ wurden verschiedene plausibel erscheinende Werte ausprobiert, bis sich die experimentelle Unterschusskurve mit den Gleichungen (13) darstellen liess. Derart wurde der in Tab. 1 angegebene pK-Wert: $\log \text{K}_{\text{ZnD}_2}^{\text{H}} = 9,7$ gefunden. Damit enthalten die Gleichungen (13) nur noch drei Unbekannte: $[\text{D}]$, $[\text{ZnD}]$, $[\text{ZnD}_2]$. Sie können also für jeden Punkt des Puffergebietes $a = 3-4$ nach diesen Konzentrationen aufgelöst und das Resultat zu der Konstanten $\text{K}_{\text{ZnD}_2}^{\text{D}}$ zusammengesetzt werden. Aus 7 Punkten wurden 7 Werte erhalten, die alle zwischen den Grenzen $\log \text{K}_{\text{ZnD}_2}^{\text{D}} = 3,81$ und $3,89$ lagen. Der Mittelwert ist in Tab. 1 registriert.

Die Komplexbildung der Dithiowinsäure mit anderen Kationen soll zusammen mit Prof. Dr. A. Martell, Clark University, Worcester, Mass., studiert werden.

SUMMARY.

In solutions containing dithiotartaric acid (denoted by H_4D) and zinc at various pH-values, the following complexes have been shown to exist: ZnD^{2-} , ZnHD^- , ZnH_2D , ZnDOH^{3-} , Zn_2D , ZnD_2^{6-} , $\text{ZnD}_2\text{OH}^{7-}$. The formation constants of these specieses are given and their possible structures are discussed.

Zürich, Laboratorium für anorganische Chemie an der ETH.