

## SUMMARY

A series of thiazolyl-oxazoles, most of them having the structural feature  $-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-$  of 2,2'-bipyridyl known to form metal chelates, has been synthesized by condensation of  $\alpha$ -halogen carbonyl compounds with thioamides of oxazole-carboxylic acids. The latter were obtained by the method of CORNFORTH and by preparing successively their esters, amides, and nitriles.

Anstalt für Anorganische Chemie der Universität Basel

**189. Pyridinderivate als Komplexbildner II**  
**Komplexbildung des dreiwertigen Eisen-Ions mit Pyridincarbonsäuren**

von G. Anderegg

(5. VII. 60)

**A. Mononucleare und polynucleare  $\text{Fe}^{3+}$ -Komplexe.** – Das dreiwertige Eisen bildet mit Pyridincarbonsäuren neben mononuclearen auch polynuclearen Komplexe. Während die Kenntnis der Bildung von mononuclearen Komplexen schon weit fortgeschritten ist, wissen wir nur Weniges über die polynuclearen Komplexe<sup>1)</sup>. Die Hydrolyse von Verbindungen von etwa 15 Metall-Ionen, die zur Bildung von ganzen Serien von Polynuclearen der allg. Formel  $\text{M}_q(\text{OH})_p$  führt, ist von SILLÉN und Mitarbeitern studiert worden<sup>2)</sup>. Bei dem hier behandelten Fall handelt es sich um hydrolysierende Chelatkomplexe der Formel  $\text{Fe}_t\text{L}_s(\text{OH})_t$ , d. h. es ist neben Hydroxyl-Ion noch der Chelatligand L in den Komplexen vorhanden. Dessen Anwesenheit bedeutet keineswegs eine Komplikation, da er mehrere Koordinationsstellen des Metalls besetzt und deren Verknüpfung mit andern Metallionen über  $\mu$ -OH-Brücken verhindert.

Trotzdem entstehen Gleichgewichte, die nicht mehr mit den gewöhnlichen Rechenmethoden zu erfassen sind, so dass wir zu deren Aufklärung neue Wege finden mussten. Als Bestimmungsstücke dienten pH- und pM-Werte, die mit graphischen Methoden ausgewertet wurden.

**B. Ermittlung der Stabilität mittels Redox-Methode** – Die Hydrolyse mit dem dreiwertigen Eisen-Ion, die, wie HEDSTRÖM<sup>3)</sup> gezeigt hat, schon unterhalb pH 2 beginnt, kompliziert die Aufklärung der Gleichgewichte wesentlich, da neben dem Metallion, dem Komplexbildner L und deren Assoziaten noch  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  und  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  vorhanden sein können. Durch die Anwendung einer hohen Konzentration an überschüssigem Liganden L kann diejenige des freien  $\text{Fe}^{3+}$  und dessen Hydrolyse-

<sup>1)</sup> Während der Durchführung dieser Arbeit erschien eine Publikation von D. D. PERRIN, J. chem. Soc. 1959, 1710, über einige kondensierte Komplexe des dreiwertigen Eisen-Ions mit aliphatischen Carbonsäuren. Die von dem genannten Autor entwickelte Methode kann als ein Teil der hier beschriebenen aufgefasst werden.

<sup>2)</sup> L. G. SILLÉN, Quart. Rev. 13, 146 (1959).

<sup>3)</sup> B. O. A. HEDSTRÖM, Ark. Kemi, 6, 1, (1954).

produkte vernachlässigbar klein gemacht werden. Natürlich gelingt das nur, wenn die Fe-L-Komplexe eine genügende Stabilität aufweisen.

Neben dem pH-Wert, der konstant gehalten wurde, diente als Bestimmungsstück die Konzentration  $[Fe^{3+}]$ , die mit Hilfe des Redoxpotentials von  $Fe^{II}$ - und  $Fe^{III}$ -Mischungen ermittelt worden ist. Die Messgrösse ist diesmal das mit der Pt-Elektrode aus der PETERS'schen Gleichung<sup>4)</sup>:

$$E = E_0 + s \log ([Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]) \quad (1)$$

zu ermittelnde Konzentrationsverhältnis des  $Fe^{3+}$ - und des  $Fe^{2+}$ -Ions, wobei  $s = 2,3026 RT/F$  und  $E_0$  das Normalpotential gegenüber der benützten 0,1N Kalomel-elektrode bedeuten. Notwendig ist die Anwesenheit einer bekannten  $Fe^{II}$ -Konzentration neben  $Fe^{III}$ . Das zweiwertige Eisen-Ion bildet mit dem Ligand aber ebenfalls Komplexe, die in der Berechnung der in Lösung anwesenden Teilchen berücksichtigt werden müssen. Die totale Konzentration des Liganden  $[L]_t$  wird so gross gewählt, dass die Menge, welche durch Komplexbildung blockiert wird, vernachlässigbar wird. Es gelten folgende Gleichungen:

$$[Fe^{II}]_t = [Fe^{2+}] + [Fe^{2+}L] + [Fe^{2+}L_2] + \dots = \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} (2)$$

$$[Fe^{2+}] (1 + \beta_1^{II}[L] + \beta_2^{II}[L]^2 + \dots)$$

$$[Fe^{III}]_t = [Fe^{3+}] + [Fe^{3+}L] + [Fe^{3+}L_2] + \dots = \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} (3)$$

$$+ \sum_{r,s,t} r[Fe_r^{3+}L_s(OH)_t] = [Fe^{3+}] (1 + \beta_1^{III}[L] + \beta_2^{III}[L]^2 + \dots) + \sum_{r,s,t} \beta_{rst}^{III} r[Fe^{3+}]^r [L]^s [OH]^t$$

$$[L]_t = [L] + [HL] + [H_2L] + \dots + [Fe^{2+}L] + 2[Fe^{2+}L_2] + \dots + [Fe^{3+}L] + 2[Fe^{3+}L_2] + \dots + \sum_{r,s,t} r[Fe_r^{3+}L_s(OH)_t] \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} (4)$$

$$[L]_t \simeq [L] + [HL] + [H_2L] + \dots = \alpha[L] \quad (4')$$

wobei  $\beta_i^{II}$  die Bruttokonstante des i-ten  $Fe^{II}$ -Komplexes ist:

$$\beta_i^{II} = \frac{[Fe^{2+}L_i]}{[Fe^{2+}][L]_i} \quad (\text{für } i = 1, 2, 3 \dots) \quad (5)$$

und  $\beta_i^{III}$  diejenige des entsprechenden  $Fe^{III}$ -Komplexes.

Die Stabilität der polynuklearen Komplexe  $Fe_rL_s(OH)_t$  ist durch die Konstanten  $\beta_{rst}^{III}$  gegeben:

$$\beta_{rst}^{III} = \frac{[Fe_r^{3+}L_s(OH)_t]}{[Fe^{3+}]^r [L]^s [OH]^t} \quad (\text{für } r, s, t = 1, 2, 3 \dots), \quad (6)$$

wo die Zahl r den Kondensationsgrad des polynuklearen Komplexes bedeutet.  $\alpha$  (Gl. 4') ist der Verteilungskoeffizient des protonierten Liganden, den man für jeden pH-Wert aus den pK-Werten von L berechnen kann:

$$\alpha[L] = \sum_{j=0}^n [H_j L]. \quad (7)$$

<sup>4)</sup> R. PETERS, Z. physikal. Chem., 26, 193 (1898).

Die Komplexbildung des zweiwertigen Eisen-Ions wurde speziell mit der pH-Methode untersucht<sup>5)</sup>. Das pH der Lösung ist bekannt und wird während der Titration konstant gehalten. Nachdem  $[H^+]$  gemessen ist, liefert (4') die Konzentration von freiem  $[L]$ , und dann kann man aus (2) die Konzentration des freien  $Fe^{2+}$ -Ions berechnen. Setzt man diese in (1) ein, so ergibt sich die Konzentration des freien dreiwertigen Eisen-Ions. Die erhaltenen Größen  $[Fe^{3+}]$  und  $[L]$  erlauben im Fall der Mononuclearität der Komplexe sofort die Berechnung der einzelnen Stabilitätskonstanten, wie es im experimentellen Teil beschrieben wird. Das Verhältnis von  $Fe^{II}$  und  $Fe^{III}$  wurde entweder durch oxydometrische bzw. reduktometrische Titrationen variiert, oder indem zu einer zweiwertigen Eisenlösung stufenweise bekannte Mengen von  $Fe^{III}$ -Lösung gegeben wurden.

Die Form der dabei erhaltenen Kurven gibt Auskunft über eventuell auftretende polynukleare Komplexe sowie deren mittleren Kondensationsgrad  $r$ , was an einigen theoretisch berechneten Kurven diskutiert werden soll.

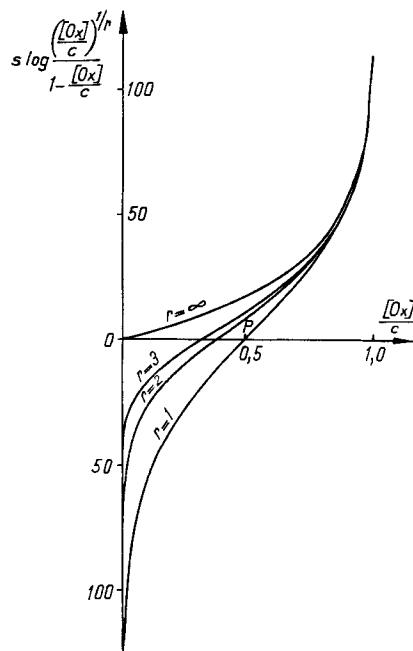


Fig. 1.  $E - E_0'' = s \cdot \log \frac{([Ox]/c)^{1/r}}{1 - [Ox]/c}$  versus Oxydationsgrad  $[Ox]/c$  für verschiedenen Kondensationsgrad  $r$ .

a) Fig. 1 zeigt, wie oxydimetrische Titrationskurven aussehen, wenn sich bei der Überführung von  $Fe^{II}$  in  $Fe^{III}$  jeweils nur Teilchen eines bestimmten Polymerisationsgrades bilden. Das Potential wird dabei gegen den Oxydationsgrad  $[Ox]/c$  aufgetragen, wobei  $[Ox]$  die Äquivalentkonzentration des zugefügten Oxydationsmittels und  $c$  die Totalkonzentration des Eisens ( $[Fe^{II}]_t + [Fe^{III}]_t$ ) bedeutet. Dieselben Kurven kann man natürlich auch durch Reduktion von  $Fe^{III}$  zu  $Fe^{II}$  erhalten.

<sup>5)</sup> G. ANDERECK, Helv. 43, 414 (1960).

Bei  $r = 1$  ist die Kurve zentralesymmetrisch bezüglich dem Inflexionspunkt P. Die Kurven werden bei  $r > 1$  asymmetrisch mit einem immer flacher werdenden Anfang. Entsprechend werden die Indexpotentiale, d. h. der Potentialunterschied zwischen den Oxydationsgraden 0,50 und 0,25 ( $E_{1/2} - E_{1/4}$ ) bzw. 0,75 und 0,50 ( $E_{3/4} - E_{1/2}$ ) mit zunehmendem r stark geändert (siehe Tab. 1).

Tabelle 1. Indexpotentiale  $E_{1/2} - E_{1/4}$ , bzw.  $E_{3/4} - E_{1/2}$  bei verschiedenen Kondensationsgraden  $r$  ( $t = 20^\circ C$ ).

	$r = 1$	$r = 2$	$r = 3$	$r = 4$
$E_{1/2} - E_{3/4}$ (in mV)	27,7	19,1	16,1	10,3
$E_{3/4} - E_{1/2}$ (in mV)	27,7	22,7	21,0	17,7

Der Kondensationsgrad r braucht natürlich nicht eine ganze Zahl zu sein. Wir erhalten dann Kurven, die zwischen denjenigen liegen, die in Fig. 1 gezeigt sind. Wesentlich ist, dass r während des ganzen Oxydations- bzw. Reduktionsverlaufes konstant bleibt, was durch die Konstanthaltung der Ligandkonzentration und des pH-Wertes erreicht wird. Ist r eine ganze Zahl, die nur einen einzigen Wert annimmt, so erhält man aus der PETERS'schen Gleichung in Kombination mit (2) und (3) die folgenden Beziehungen<sup>6)</sup>:

$$[\text{Fe}^{\text{III}}]_t = [\text{Ox}] = [\text{Fe}^{3+}]^r (r \sum_{s,t} \beta_{r,s,t}^{\text{III}} \cdot [\text{L}]^s \cdot [\text{OH}]^t) \quad (8)$$

$$[\text{Fe}^{\text{II}}]_t = c - [\text{Ox}] = [\text{Fe}^{2+}] \left( \sum_i \beta_i^{\text{II}} [\text{L}]^i \right) \quad (9)$$

$$E = E'_0 + s \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E'_0 + s \cdot \log \frac{([\text{Fe}^{\text{III}}]_t)^{1/r}}{[\text{Fe}^{\text{II}}]_t (r \sum_{s,t} \beta_{r,s,t}^{\text{III}} [\text{L}]^s [\text{OH}]^t)^{1/r}} \quad (10)$$

Da der Summenausdruck im letzten Glied der Gl. (10) während der ganzen Titration konstant ist, wird er vorteilhaft mit  $E'_0$  in  $E'_0$  zusammengefasst:

$$E = E'_0 + s \cdot \log \frac{([\text{Fe}^{\text{III}}]_t)^{1/r}}{[\text{Fe}^{\text{II}}]_t} \quad (11)$$

Wenn man schliesslich die experimentelle Grösse Oxydationsgrad in (11) einsetzt:

$$\left. \begin{aligned} E &= E'_0 + s \cdot \log \frac{([\text{Fe}^{\text{III}}]_t)^{1/r}}{[\text{Fe}^{\text{II}}]_t} = E'_0 + s \cdot \log \frac{[\text{Ox}]^{1/r}}{c - [\text{Ox}]} \\ &= E'_0 + s \cdot \log \frac{([\text{Ox}]^{1/r})/c \cdot c^{1/r}}{1 - [\text{Ox}]/c} = E''_0 + s \cdot \log \frac{([\text{Ox}]/c)^{1/r}}{1 - [\text{Ox}]/c} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$$(E''_0 = E'_0 + s \cdot \log c^{1/r-1})$$

bekommt man eine Gleichung, die die zu erwartende Redoxkurven der Fig. 1 wieder gibt. Man beachte, dass  $E''_0$ , im Gegensatz zu  $E'_0$  und  $E'_0$ , von der Totalkonzentration des Eisens abhängt. Eine Erhöhung der Eisenkonzentration um den Faktor  $\alpha$  hat eine Verschiebung der Kurve in Richtung der Potentialachse zur Folge, nämlich um den Betrag:

$$E = s \cdot \log \alpha^{1/r-1} = s \left( \frac{1-r}{r} \right) \log \alpha. \quad (13)$$

<sup>6)</sup> Der Einfachheit halber wurde hier die Konzentration des freien  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ions vernachlässigt, d. h.  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t - [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{\text{III}}]_t$  gesetzt.

b) *Titration einer  $Fe^{II}$ - mit einer  $Fe^{III}$ -Lösung.* Bei dieser Titrationsart ist die Konzentration des zweiwertigen Eisen-Ions konstant und Gleichung (11) nimmt die folgende Form an:

$$E = E'_0 + s \cdot \log \frac{([Fe^{III}]_t)^{1/r}}{[Fe^{II}]_t} = E'_0 + s \cdot \log ([Fe^{III}]_t)^{1/r} = E'_0 + s/r \cdot \log [Fe^{III}]_t. \quad (14)$$

Wenn man nun mit Gleichung (14) den Potentialunterschied  $\Delta E$  bei einem angegebenen Kondensationsgrad für eine Erhöhung der totalen  $Fe^{III}$ -Konzentration von  $c$  zu  $a$  berechnet, erkennt man, dass diese nur von  $a$  abhängig ist. Man erhält deshalb die Titrationskurven sowohl durch Auftragen von  $E$  versus  $[Fe^{III}]_t$  wie auch von  $s/r \cdot \log a$  versus  $a$ , da man durch eine Translation von einem zum andern Koordinatensystem übergehen kann. Da  $a$  unabhängig von der Konzentration  $[Fe^{III}]_t$  ist, erwies sich die Darstellung  $(s/r \cdot \log a, a)$  als aufschlussreicher (siehe Fig. 2).

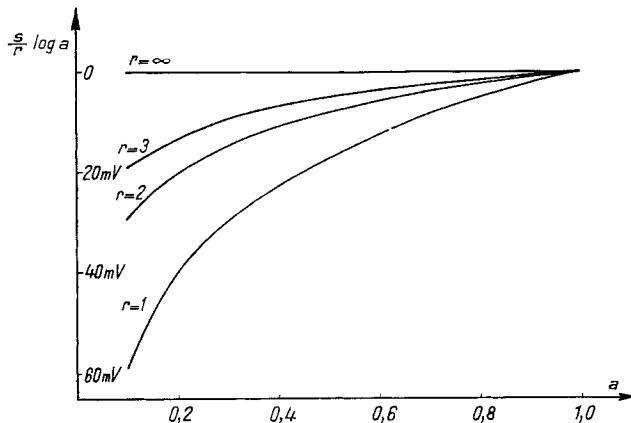


Fig. 2.  $s/r \cdot \log a$  versus  $a$  bei verschiedenen  $r$ -Werten.

Das Indexpotential bei der Verdoppelung von  $[Fe^{III}]_t$  wird hier zur Bestimmung des Kondensationsgrades benutzt. Es beträgt  $s/r \cdot \log 2 = s/r \cdot 0,30$  oder  $17,5 \text{ mV}$  für  $r = 1$ ;  $8,75 \text{ mV}$  für  $r = 2$ ;  $5,8 \text{ mV}$  für  $r = 3$  usw.

Bei beiden Titrermethoden kann man das sog. Mittelpunktpotential<sup>7)</sup>  $E_M$ , d. h. das Potential des Redoxgemisches bei gleichen totalen Konzentrationen des zweiwertigen und des dreiwertigen Eisen-Ions ermitteln. Diese Grösse erlaubt bei vielen Fällen die Berechnung des Verhältnisses der Stabilitätskonstanten der zwei- und dreiwertigen Eisenkomplexe und ist dadurch oft entscheidend zur Erklärung komplizierter Gleichgewichte (siehe weiter bei Dipicolinat-Komplexen). Für  $r = \text{konstant}$  nimmt sie aus (10) folgende Form an:

$$E_M = E'_0 + s \cdot \log \frac{1 + \beta_1^I [L] + \beta_1^I [L]^2 + \dots}{(r \sum_{s,t} \beta_{rst}^{III} [L]^s [OH]^t)^{1/r}} + s \cdot \log c^{(1-r)/r} + s \cdot \log 0,5^{(1-r)/r}. \quad (15)$$

<sup>7)</sup> G. SCHWARZENBACH & J. HELLER, Helv. 34, 576 (1951).

### Experimenteller Teil

**A. Das formale Normalpotential  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  bei  $\mu = 0,1$  ( $\text{NaNO}_3$ ) und  $20^\circ\text{C}$ .** – Für das im theoretischen Teil skizzierte Verfahren benötigt man sehr genaue Werte für das Redoxpotential  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Das hat uns zu dessen Neubestimmung veranlasst. Wir benützten dazu die folgende Kette:

Pt	Fe( $\text{NO}_3$ ) <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	$\mu = 0,1$	0,1M NaNO <sub>3</sub>	0,1M KCl	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Hg
Glas	Fe( $\text{NO}_3$ ) <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>		$E_1$	$E'_1$	

Deren Potential setzt sich aus einer Summe von Einzelpotentialen zusammen:

$$E = \pi_{2-3}^c - E_{\text{kal}} + E_1 + E'_1 + s \cdot \log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) \quad (16)$$

wobei  $\pi_{2-3}^c$  das formale Redoxpotential bedeutet,  $E_{\text{kal}}$  das Potential der Kalomelelektrode und die  $E_1$ -Werte die Potentiale an den flüssig/flüssigen Phasengrenzen.

$\pi_{2-3}^c$ ,  $E_{\text{kal}}$  und  $E'_1$  bleiben in dem ganzen messbaren pH-Bereich konstant, so dass sie in der Konstante  $E_0$  zusammengefasst werden können. Dann reduziert sich Gleichung (16) zu (17):

$$E = E_0 + E_1 + s \cdot \log ([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) \quad (17)$$

Für die Bestimmung von  $E_0$  soll das pH so tief gewählt werden, dass sowohl das dreiwertige als auch das zweiwertige Eisen als freie Ionen vorliegen, was unterhalb 3 weitgehend der Fall ist.

Derart stark acide Lösungen enthalten natürlich erhebliche Mengen an HNO<sub>3</sub>, so dass zur Konstanthaltung der ionalen Stärke weniger NaNO<sub>3</sub> zuzufügen ist. Wenn man aber derart das Natrium-Ion durch das sehr bewegliche Wasserstoff-Ion ersetzt, so erhöht sich das Potential  $E_1$  an der flüssig/flüssigen Phasengrenze zwischen Gleichgewichtslösung und 0,1M NaNO<sub>3</sub>.  $E_1$  lässt sich aber nach HENDERSON<sup>8)</sup> mit Hilfe der Ionenbeweglichkeiten berechnen und unsere Potentiale  $E$  wurden dementsprechend korrigiert. Die Zuverlässigkeit derart berechneter  $E_1$ -Werte wurde von uns für dasselbe Medium im Falle des Gleichgewichtes  $\text{Hg}(o) + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$  früher geprüft<sup>9)</sup>.

Bei verschiedenen, jeweils konstant bleibenden pH-Werten wurde nun die Differenz  $E - s \cdot \log [\text{Fe}^{3+}]$  ermittelt. Die Tab. 2 zeigt ein Beispiel für pH = 3,03, bei dem eine Eisen(III)-nitrat-Lösung zu einer Ferrosalzlösung gefügt wurde, um das Ferri/Ferro-Verhältnis zu ändern. Die erwähnte Differenz muss dabei konstant bleiben, weil in (17) wegen der Konstanz des pH-Wertes  $E_1$  stets denselben Wert beibehalten muss. Die letzte Kolonne von Tab. 2 illustriert diese Konstanz der obigen Differenz.

Tabelle 2. Titration einer  $0,4805 \cdot 10^{-3}$  M Fe( $\text{NO}_3$ )<sub>3</sub>-Lösung (100 ml) mit 0,0973 M Fe( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> bei pH 3,03,  $\mu = 0,1$  und  $t = 20^\circ$

ml 0,0973M Fe( $\text{NO}_3$ ) <sub>2</sub>	$E$	$s \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$E_0 + E_1 =$ $E - s \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	ml 0,0973M Fe( $\text{NO}_3$ ) <sub>2</sub>	$E$	$s \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$	$E_0 + E_1 =$ $E - s \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$
0,2	393,8	22,8	371,0	1,0	354,0	-17,9	371,9
0,3	284,7	12,5	372,2	1,3	347,9	-24,6	372,5
0,5	371,9	0,3	372,2	1,65	341,5	-30,4	372,9
0,7	363,0	-8,9	371,9	2,0	336,5	-35,5	372,0

Die erhaltenen Mittelwerte für die Summe ( $E_0 + E_1$ ) bei den verschiedenen gewählten pH sind in der zweiten Kolonne der Tabelle 3 wiedergegeben. Man erkennt, dass sie erheblich vom pH abhängen, was zum Teil davon herrührt, dass sich das Potential  $E_1$  an der flüssig/flüssigen Phasengrenze beim Ersatz von HNO<sub>3</sub> durch NaNO<sub>3</sub> verändert. In der dritten Kolonne ist das von HENDERSON ausgerechnete Flüssigkeitspotential angegeben, und dieses ist in der letzten Kolonne von den Werten der zweiten Kolonne abgezogen worden, was  $E_0$  liefert.

<sup>8)</sup> P. HENDERSON, Z. physikal. Chem. 59, 118 (1907).

<sup>9)</sup> G. SCHWARZENBACH & G. ANDERECK, Helv. 40, 1773 (1957).

Tabelle 3. Berechnung von  $E_o$ .

pH	$E_o + E_j = E - s \cdot \log \frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}]}$	$E_j$	$E_o$	pH	$E_o + E_j = E - s \cdot \log \frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}]}$	$E_j$	$E_o$
1,015	372,3	- 30,6	402,9	2,19	393,6	- 4,0	397,6
1,40	385,0	- 17,2	402,9	2,38	392,0	- 2,7	394,7
1,80	392,6	- 8,8	401,4	2,56	388,9	- 1,7	390,6
2,00	394,3	- 6,0	400,3	3,03	372,0	- 0,0	372,0

Es ist bemerkenswert, dass auch dieses derart erhaltene  $E_o$  noch keineswegs konstant ist, sondern mit steigendem pH absinkt. Diese Tatsache ist auf die Hydrolyse des dreiwertigen Eisen-Ions zurückzuführen, da die analytischen Konzentrationen der beiden Ionen in der Berechnung des Verhältnisses  $[Fe^{III}]/[Fe^{II}]$  eingesetzt worden sind. Durch Hydroxokomplexbildung wird nämlich bei steigendem pH  $[Fe^{3+}]$  immer kleiner, und dadurch auch die rechte Seite der Gleichung (17). Wir haben es vorgezogen, diese Hydrolyse durch das Ion  $Fe^{3+}$  nicht rechnerisch zu berücksichtigen, sondern sämtliche Messungen bei pH-Werten von unterhalb 1,5 durchzuführen. Wie die Tabelle 3 zeigt, bleibt dort  $E_o$  konstant und das Eisen ist wirklich als einfaches  $Fe^{3+}$ -Ion vorhanden. Der richtige Wert für  $E_o$  beträgt nach Tab. 3 also 402,9 mV. Aus dieser Zahl kann man, indem man bekannte Werte für  $E_{kal}^{10})$  und  $E'_j$  einsetzt, das Normalpotential  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  (siehe Gl. (20)) bekommen. Man findet hierfür:

$$\pi_{2-3}^c = E_o + E_{kal} - E'_j = 402,9 + 340,2 - 3,0 = 740,1 \text{ mV},$$

in guter Übereinstimmung mit dem früher benützten aus der Literatur stammenden Wert (741,0 mV) von SCHUMB, SHERILL & SWETZER<sup>11)</sup>.

Die zu den Zahlen der Tab. 3 führenden Lösungen enthielten anfänglich  $4,805 \cdot 10^{-4} M$   $Fe(NO_3)_3$  und so viel  $HNO_3$ , wie es zur Erreichung des angegebenen pH-Wertes notwendig war. Die Summe der Konzentrationen von  $HNO_3$  und  $NaNO_3$  betrug stets 0,0955 Formelgewicht/Liter.

100 ml dieser Ferrisalzlösung wurden in einem thermostatierten Titriergefäß durch Einleiten von reinem Stickstoff vom Sauerstoff befreit und dann unter  $N_2$  mit bestimmten Anteilen von 0,1M  $Fe(NO_3)_2$  versetzt. Diese Titrerlösung mit Ferro-Eisen wurde stets frisch zubereitet aus  $FeSO_4$  und  $Ba(NO_3)_2$ .

Die Einstellung der Redoxpotentiale nach jeder Zugabe der  $Fe^{II}$ -Lösung benötigte jeweils nur wenige Minuten.

Es würde wohl näher liegen, das Verhältnis von  $Fe^{II}$  zu  $Fe^{III}$  durch eine oxydimetrische oder reduktometrische Titration zu verändern. Bei der Oxydation von  $Fe^{II}$  mit Brom oder Persulfat stellen sich aber die Endpotentiale sehr langsam ein.  $Ce^{IV}$  kann man wegen der Hydrolyse durch dieses Kation nicht verwenden. Wenn man noch etwas Silber zugibt, so geht die Oxydation von  $Fe^{II}$  mit Persulfat zwar sehr rasch vor sich, doch befürchteten wir Komplikationen durch Bildung von Sulfato- und Persulfato-Komplexen. Ebensowenig gibt es ein befriedigendes reduktometrisches Titrationsverfahren, da Dithionit im sauren Medium nicht brauchbar ist und sich die Gleichgewichte zwischen  $Fe^{III}$  und Hydroxylamin sowie  $Fe^{III}$  und Thiosulfat zu langsam einstellen.

**B.  $Fe^{3+}$ -Dipicolinat-Komplexe<sup>12)</sup>.** -- Dipicolinat bildet im Gegensatz zu Picolinat mit  $Fe^{III}$  nur mononucleare Komplexe. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass schon 2 Moleküle Dipicolinat genügen, um alle sechs Koordinationsstellen des  $Fe^{3+}$ -Ions zu besetzen, während bei Picolinat-Ion 3 Moleküle notwendig sind, wobei es möglicherweise zu sterischer Behinderung kommt. Wenn sich aber nur zwei Picolinat-Ionen anlagern, so bleiben noch zwei Koordinations-

<sup>10)</sup>  $E_{kal}$  wurde aus: R. G. BATES, Electrometric pH Determination, Wiley & Co., Inc., New York 1954, S. 29, entnommen. Der dort für 25°C angegebene Wert wurde auf 20°C umgerechnet.

<sup>11)</sup> W. C. SCHUMB, M. S. SHERILL & S. B. SWETZER, J. Amer. chem. Soc., 59, 2360 (1939).

<sup>12)</sup> Es werden für die Pyridincarbonsäuren dieselben Bezeichnungen benutzt wie in der ersten Publikation dieser Reihe<sup>5)</sup>, nämlich: Pyridin-2-carbonsäure (Picolinsäure) = H Pic; 6-Methyl-pyridin-2-carbonsäure = HMPic; Pyridin-2,6-dicarbonsäure (Dipicolinsäure) = H<sub>2</sub>Dipic.

stellen am Eisen frei, so dass  $\text{OH}^-$  gebunden wird, welches  $\mu$ -ol-Brücken zu einem zweiten Eisen-Ion bilden kann.

Die Stöchiometrie der Komplexbildung lässt sich an Hand von alkalimetrischen Titrationen mit verschiedenem Verhältnis an  $[\text{Fe}^{3+}]_t/[\text{Dipic}]_t$  verfolgen, und aus den erhaltenen Kurven wird die alleinige Existenz von 1:1 und 1:2 Komplexen nachgewiesen.

Entsprechend ihrer grossen Stabilität erfolgt die Bildung der Komplexe schon in stark saurer Lösung und sie lässt sich deshalb nicht mit pH-Methoden untersuchen. Durch Bestimmung der durch die Zugabe von Dipicolinsäure bewirkten Verschiebung des Redoxpotentials  $\text{Fe}^{III}/\text{Fe}^{II}$  kann man aber zu den gesuchten Bildungskonstanten gelangen. Vorausgesetzt ist natürlich die Kenntnis der Stabilitätskonstanten der  $\text{Fe}^{II}$ -Komplexe, die aber bereits von uns mitgeteilt worden sind<sup>5)</sup>. Für die Redoxmessungen wurden reduktometrische Titrationen von  $\text{Fe}^{III}$  in Gegenwart überschüssigen Dipicolinats mit stets frisch zubereitetem Dithionit als Messlösung bei konstantem pH durchgeführt. Als Puffersubstanzen dienten Pyridin (pH 5,49 und 5,15), Dipicolinsäure selbst und  $\text{HNO}_3$ . Jede kleinste pH-Änderung wurde jeweils durch  $\text{HNO}_3$ - bzw.  $\text{NaHCO}_3$ -Zugabe kompensiert. Die Einstellung des Redoxpotentials benötigt nur wenige Minuten bis in die unmittelbare Nähe des Endpunktes, der durch einen erheblichen Potentialsprung ausgezeichnet ist (siehe Fig. 3). Die dort abgelesenen Werte sind aber etwas unsicher, was die genaue Berechnung des Äquivalentpunktes verunmöglicht. Obwohl die anfängliche  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Konzentration bekannt ist, kann man die Lage des Endpunktes nicht berechnen, da beim Bereiten des Titrationsmittels ein Teil des Dithionites oxydiert wird und dadurch der Titer der Masslösung als unbekannt zu betrachten ist.

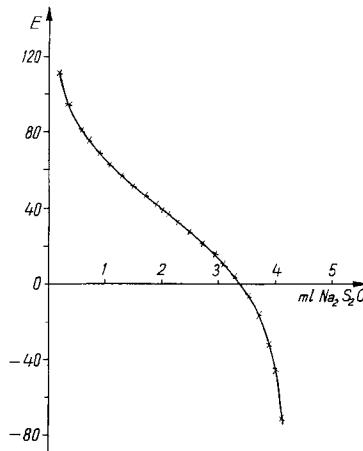


Fig. 3. Reduktometrische Titration des  $\text{Fe}^{III}$ -Dipicolinat-Komplexes bei pH 5,15 mit Dithionit. Die gezeichnete Kurve wurde aus Gl. (12) für  $r = 1$  und  $E''_0 = 38,2$  mV berechnet.

Ein graphisches Verfahren, das schon früher von uns benutzt wurde<sup>7)</sup>, liefert direkt das Mittelpunktspotential  $E_M$  und die verbrauchte Menge an Reduktionsmitteln. Die damals angegebene Gleichung lässt sich in diesem Fall so ausdrücken:

$$b_0/b - 10^{E/s}/10^{E_M/s} = 1, \quad (18)$$

wo  $b_0$  und  $b$  die zugesetzte Anzahl ml. Reduktionsmittel zur Erreichung des Endpunktes, bzw. des Potentials  $E$  sind. Im Koordinatensystem  $x = b_0$  und  $y = 10^{-E_M/s}$  stellt (18) eine Gerade dar, welche die Achsen bei  $b$  und  $-10^{-E/s}$  schneidet und durch den Punkt  $(x_0, y_0) = (b_0, 10^{-E_M/s})$  verläuft. Von mehreren Kurvenpunkten wurden diese Geraden gezeichnet und aus deren gemeinsamem Schnittpunkt die beiden gesuchten Größen erhalten. Diese sind für die verschiedenen Titrationen in Tab. 4 wiedergegeben.

Tabelle 4. Berechnete  $\log \beta_1^{\text{III}}$ - und  $\log \beta_2^{\text{III}}$ -Werte aus den Mittelpunktpotentialen bei verschiedenen  $p\text{H}$  und Dipicolinat-Konzentrationen.

[Dipic] <sub>t</sub>	pH	$E_M$	pDipic	$\log \beta_2^{\text{III}}$	$\log \beta_1^{\text{III}}$
$3 \cdot 10^{-3}$	5,49	38,2	3,06		—
$3 \cdot 10^{-3}$	5,15	38,2	3,13		—
$10 \cdot 10^{-3}$	4,71	38,2	2,32	17,13	—
$10 \cdot 10^{-3}$	3,91	38,9	2,83		—
$3 \cdot 10^{-3}$	3,42	44,7	4,27		—
$3 \cdot 10^{-3}$	2,58	64,6	5,02	—	10,98
$3 \cdot 10^{-3}$	2,35	79,1	5,31	—	10,85
$3 \cdot 10^{-3}$	2,09	103,0	5,66	—	10,94
$3 \cdot 10^{-3}$	1,82	122,2	6,00	—	10,87

In Tab. 4 ist die Korrektur für das flüssig/flüssige Phasengrenzpotential  $E_J$  bereits angebracht worden.

Unterhalb  $p\text{Dipic} = (-\log[\text{Dipic}]) = 4$  wird  $E_M$  praktisch konstant. Diese Tatsache wird aus der mathematischen Bedeutung von  $E_M$  aus (15):

$$E_M = E_0 + s \cdot \log \frac{1 + \beta_1^{\text{II}} [\text{Dipic}] + \beta_2^{\text{II}} [\text{Dipic}]^2}{1 + \beta_1^{\text{III}} [\text{Dipic}] + \beta_2^{\text{III}} [\text{Dipic}]^2} \quad (19)$$

verständlich. Wenn nämlich die Konzentration des Liganden so gross wird, dass sowohl  $\text{Fe}^{\text{II}}$  als auch  $\text{Fe}^{\text{III}}$  praktisch völlig als 1:2 Komplexe vorliegen, so muss man in den Summen von Zähler und Nenner nur noch das letzte Glied berücksichtigen, so dass (19) zu (20) wird:

$$E_M = E_0 + s \cdot \log (\beta_2^{\text{II}} / \beta_2^{\text{III}}) \quad (20)$$

Gleichung (20) gilt für  $p\text{Dipic} < 4$ , wo  $E_M$  konstant ist, und sie kann zur Berechnung von  $\beta_2^{\text{III}}$  herangezogen werden:

$$\log \beta_2^{\text{III}} = \log \beta_2^{\text{II}} + \frac{E_0 - E_M}{s} = 10,86 + \frac{402,9 - 38,2}{58,16} = 17,13$$

Beim Übergang zu den stark aciden Lösungen der Tab. 4 nimmt das Mittelpunktpotential  $E_M$  zu. Die Variation kommt davon her, dass zuerst die Eisen(II)-komplexe und bei genügend hohen pDipic-Werten auch die Eisen(III)-komplexe zu dissoziieren beginnen, was zu einer Veränderung der einzelnen Summanden im Zähler und Nenner der Gleichung (19) führt.

Um einen grossen Prozentsatz des vorhandenen dreiwertigen Eisens als 1:1-Komplex zu bekommen, muss die Ligandkonzentration herabgesetzt werden, nämlich von  $[\text{Dipic}]_t = 10 \cdot 10^{-3}$  auf  $1-3 \cdot 10^{-3}$ . Das bringt aber den Nachteil mit sich, dass die nicht an das Metall gebundene Ligandmenge nicht mehr als konstant angenommen werden darf und man anstelle von Gleichung (4') die komplizierte Gleichung (4) anzuwenden hat. Die Auswertung geschieht durch eine Näherungsrechnung: Man beginnt damit, dass man  $\alpha[L] = [L]_t$  setzt und mit dem damit erhaltenen Wert für  $[L]$  und den bekannten Werten für  $\beta_1^{\text{II}}$  und  $\beta_2^{\text{II}}$  die Konzentrationen  $[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{Fe}^{\text{II}} \text{ Dipic}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{II}} (\text{Dipic})_2]$  ausrechnet. Das Mittelpunktpotential  $E_M$  liefert dann mit  $[\text{Fe}^{2+}]$  auch einen vorläufigen Wert für  $[\text{Fe}^{3+}]$ , und  $\beta_2^{\text{III}}$  einen solchen für  $[\text{Fe}^{\text{III}} (\text{Dipic})_2]$ . Nun wird die in Form der Komplexe vorhandene Ligandmenge von  $[L]_t$  abgezogen und mit der Differenz ein besserer Wert für  $[L]$  gefunden und die Rechnung wiederholt. Das Verfahren ist so oft durchzuführen, bis die am Schluss als Differenz von  $[L]_t$  und der Summe  $([\text{Fe}^{\text{II}} \text{ Dipic}] + 2 [\text{Fe}^{\text{II}} (\text{Dipic})_2] + [\text{Fe}^{\text{III}} (\text{Dipic})_2] + 2 [\text{Fe}^{\text{III}} (\text{Dipic})_2])$  erhaltene «freie» Ligandkonzentration mit der in die Rechnung anfänglich eingesetzten identisch wird. Diese Ligandkonzentration liefert nun auch die endgültigen Werte für  $[\text{Fe}^{3+}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{III}} (\text{Dipic})_2]$ , so dass man mit (21) die Konzentration des 1:1-Komplex ausrechnen kann, womit auch  $\beta_1^{\text{III}} = K_1^{\text{III}}$  bekannt wird:

$$[\text{Fe}^{\text{III}} \text{ Dipic}] = [\text{Fe}^{\text{III}}]_t - \{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{\text{III}} (\text{Dipic})_2]\}. \quad (21)$$

Die erhaltenen Resultate sind in der unteren Hälfte der Tabelle 4 zusammengestellt.

**C. Fe<sup>III</sup>-Picolinat-Komplexe.** – Aus den erhaltenen alkalimetrischen Titrationskurven des Fe<sup>III</sup>-Ions in Anwesenheit verschiedener Picolinatkonzentrationen wurde das Verhältnis zwischen Metallion und Ligand in den auftretenden Komplexen bestimmt; dabei wurde bei konstanter Konzentration  $c$  an dreiwertigem Eisen die Picolinsäure «HPic» in den Konzentrationen  $c$ ,  $2c$ ,  $3c$  zugegeben und die Lösung mit NaOH titriert.

Aus den erhaltenen Titrationskurven (siehe Fig. 4) ist erkennbar, dass der Verbrauch an Neutralisationsmittel für die durch Komplexbildung entstandenen freien Protonen bei allen drei Mischverhältnissen  $3c$  beträgt.

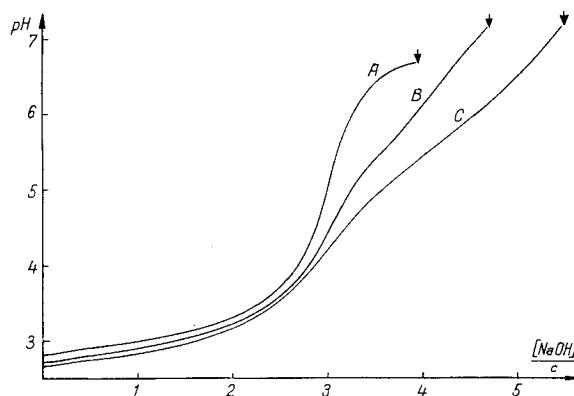
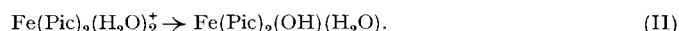
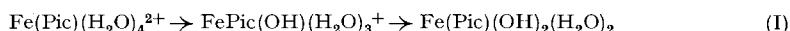


Fig. 4. Titrationen von Fe<sup>III</sup> bei verschiedenen Picolinsäurekonzentrationen

A: [Fe<sup>III</sup>]<sub>t</sub> =  $c$       [HPic]<sub>t</sub> =  $c$        $\downarrow$  = pH, bei dem in der Lösung ein Niederschlag bei raschem Titrieren (1 Std. pro Titration) entsteht.  
 B: [Fe<sup>III</sup>]<sub>t</sub> =  $c$       [HPic]<sub>t</sub> =  $2c$   
 C: [Fe<sup>III</sup>]<sub>t</sub> =  $c$       [HPic]<sub>t</sub> =  $3c$

Dieser Befund ist an sich recht unerwartet, da durch völlige Deprotonierung von HPic jeweils  $c$ ,  $2c$  bzw.  $3c$  Protonen befreit werden müssten. Bei den 1:1 und 1:2 Kurven werden aber  $3c$  Wasserstoffionen neutralisiert, und, da der Ligand nur über ein Proton verfügt, so muss ein Protonenverlust aus den am Fe<sup>3+</sup>-Komplex noch gebundenen Wassermolekülen eingetreten sein:



Nach dem Sprung bei [NaOH]<sub>t</sub> =  $3c$  puffern die Lösungen im Gebiet pH 5,5, wo auch das eventuell nicht an Eisen gebundene HPic in das Picolinat-Ion übergehen würde. Es ist deshalb schwierig zu entscheiden, ob die bei den Titrationen anwesende Picolinsäure völlig an Fe<sup>3+</sup> gebunden wird, oder ob dies nur zum Teil geschieht.

Tabelle 5. Reduktometrische Titrationen des dreiwertigen Eisen-Ions in Anwesenheit von Picolinat als Komplexbildner bei verschiedenen pH.  
 $\mu = 0,10$  (NaNO<sub>3</sub>);  $t = 20^\circ$ ; [Fe<sup>III</sup>]<sub>t</sub> =  $1 \cdot 10^{-3}$

pH	[Pic] <sub>t</sub>	$E_M$	$E_{1/2} - E_{1/4}$	$E_{3/4} - E_{1/2}$	r	pFe <sup>2+</sup>	pFe <sup>3+</sup>	pPic	$\log \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_t}{[\text{Fe}^{\text{3+}}] \cdot [\text{Pic}]}$	$\log \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_t}{[\text{Fe}^{\text{3+}}] \cdot [\text{Pic}]^2}$
1,86	$4 \cdot 10^{-3}$	327,9	27,0	27,0	1	3,33	4,64	5,91	10,55	13,16
2,16	$4 \cdot 10^{-3}$	302,0	28,1	29,0	1	3,38	5,12	5,61	10,73	13,08
2,58	$4 \cdot 10^{-3}$	259,8	28,0	28,2	1	3,59	5,98	5,20	11,18	13,38
4,87	$4 \cdot 10^{-3}$	85,2	22,3	20,0	2	6,08	11,57	3,28	11,85	14,83
4,87	$5 \cdot 10^{-3}$	91,7	22,0	19,0	2	6,66	11,90	3,09	11,99	14,88
4,87	$6 \cdot 10^{-3}$	95,0	23,0	20,0	2	6,91	12,23	2,94	12,17	14,81
4,87	$10 \cdot 10^{-3}$	104,0	23,5	20,0	2	7,77	12,93	2,64	12,57	14,91

Die alkalimetrischen Kurven erlauben keine Aussage über die Stabilität der in Lösung vorhandenen Partikeln, da schon unterhalb pH 3 das Eisen praktisch völlig mit dem Ligand verbunden wird. Nur die Hilfe einer zusätzlichen, auf dreiwertiges Eisen-Ion ansprechenden Elektrode ermöglicht die quantitative Beschreibung dieser Komplexbildung.

Die bei konstantem pH mit Dithionit ausgeführten Redoxtitrationen des dreiwertigen Eisen-Ions in Lösungen, in denen die Picolinsäure in grossem Überschuss vorliegt, geben uns Auskunft über die Komplexbildung und auch über Änderungen des Kondensationsgrades der entstehenden  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexe. Die Resultate solcher Titrationen sind in Tab. 5 wiedergegeben.

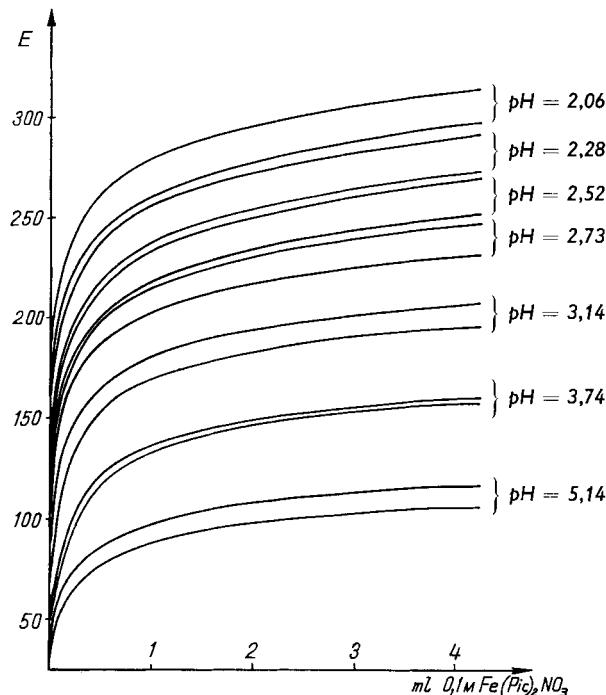


Fig. 5. Titration von  $\text{Fe}^{2+}$  bei verschiedenem pH, bei  $[\text{Pic}]_t = 13$  bzw.  $8 \cdot 10^{-3}$ , mit  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{Pic}$ )<sub>2</sub> $\text{NO}_3$ .

Bei pH 4,87 sind 4 Bestimmungen von  $E_M$  bei verschiedenen Ligandkonzentrationen ausgeführt worden. Man beachte, dass das Mittelpunktspotential mit zunehmendem  $[\text{Pic}]_t$  positiver wird, d. h. dass das Verhältnis  $[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$  ansteigt. Da bei diesem pH und diesen hohen Ligandkonzentrationen praktisch kein freies Eisen-Ion mehr vorliegt (siehe pFe), so bedeutet das schnellere Absinken von  $[\text{Fe}^{2+}]$  gegenüber  $[\text{Fe}^{3+}]$ , dass die Ligandkonzentration beim zweiwertigen Eisen mit einem höhern Exponent eingeht als beim dreiwertigen Eisen. Da das  $\text{Fe}^{\text{II}}$  einen 1:3-Komplex bildet, muss es sich also beim  $\text{Fe}^{\text{III}}$  nur um einen 1:1 oder 1:2-Komplex handeln.

Zwischen diesen beiden Möglichkeiten kann man entscheiden, wenn man die Ausdrücke  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t / [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Pic}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t / [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Pic}]^2$  bildet, von denen der erste im Falle, dass sich der 1:1-Komplex und der zweite im Falle, dass sich der 1:2-Komplex bildet, konstant sein muss.  $[\text{Fe}^{3+}]$  findet man mit den Gleichungen (1), (2) und (4) unter Verwendung von  $E_M$  und den  $\beta$ -Werten der Ferrokomplexe. Einen angenäherten Wert für  $\alpha \cdot [\text{Pic}]$  findet man aus der Differenz  $[\text{Pic}]_t - 3[\text{Fe}^{\text{II}}]_t - 2[\text{Fe}^{\text{III}}]_t$ . Die Resultate sind in den Kolonnen 10 und 11 von Tab. 5 registriert. Man erkennt, dass für die 4 Messungen beim konstant bleibenden pH = 4,87 der Ausdruck mit  $[\text{Pic}]^2$  viel besser konstant ist als der andere, woraus man schliessen darf, dass sich zwei Picolinat-Ionen an das Eisen angelagert haben. Die Ausdrücke, die bei verschiedenem pH gefunden wurden, können nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden, da der Eisen<sup>III</sup>-komplex OH<sup>-</sup> enthalten kann, womit seine Stabilität pH-abhängig wird.

Berücksichtigt man mit dem Befund, dass das dreiwertige Eisen zwei Picolinat-Ionen angelagert hat, die Tatsache, dass bei der alkalimetrischen Titration 3 OH<sup>-</sup> pro [Fe<sup>III</sup>]<sub>t</sub> gebraucht wurden und das weitere Ergebnis, wonach der Kondensationsgrad  $\tau = 2$  beträgt, so erhält man die Formel  $\text{Fe}_2(\text{Pic})_4(\text{OH})_2$  für das gebildete Kondensat.

Nun wurden mehrere Kurven vom Typus der Fig. 2 aufgenommen, die in Fig. 5 abgebildet sind. In einer Lösung von zweiwertigem Eisen  $[\text{Fe}^{\text{II}}] = 10^{-3}$  in überschüssigem Picolinat,  $[\text{Pic}]_t = 8 \cdot 10^{-3}$  und  $13 \cdot 10^{-3}$ , wurden steigende Mengen einer Lösung des 1:2-Komplexes von dreiwertigem Eisen eingetragen mit einer Titrierlösung von  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t = 10^{-1}$  und  $[\text{Pic}]_t = 2 \cdot 10^{-1}$ . Dadurch wird erreicht, dass sich die Konzentration  $[\text{Pic}]$  in der Lösung nicht verändert. Der pH-Wert wurde jeweils mit  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{NaHCO}_3$  auf einen gewünschten Wert eingestellt und bei diesem konstant gehalten. Natürlich sorgte man mit  $\text{NaNO}_3$  auch für konstante ionale Stärke von 0,1. Die vorgelegte Lösung mit zweiwertigem Eisen wurde vor der Titration jeweils unter Zusatz von Pt-Kohle mit  $\text{H}_2$  aushydriert, um sicher zu sein, dass alles Eisen als  $\text{Fe}^{\text{II}}$  vorhanden war. Dann wurde  $\text{H}_2$  durch  $\text{N}_2$  ersetzt und mit dem Eintragen der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -picolinat-Lösung begonnen.

An den erhaltenen Titrationskurven in Fig. 5 ist der Übergang des Kondensationsgrades  $\tau$  vom Wert 1 zu 2 mit steigendem pH zu erkennen, da er eine Abflachung der Kurve bewirkt, indem das Indexpotential bei Verdoppelung der totalen  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Konzentration sich allmählich von 17,5 mV zu 9,8 mV verkleinert.

Bei der rechnerischen Auswertung wurde zuerst aus dem pH der Verteilungskoeffizient  $\alpha$  erhalten. Dieser gibt, in Gleichung (4') eingesetzt, aus  $[\text{Pic}]_t$  die freie Ligandkonzentration  $[\text{Pic}]$ , wonach man mit (2) die Konzentration des freien, zweiwertigen Eisens  $[\text{Fe}^{2+}]$  erhält. Aus  $[\text{Fe}^{2+}]$  und  $E$  folgt dann mit Hilfe von (1) die Konzentration des freien dreiwertigen Eisens. Nun bildet man den Quotienten  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t/[\text{Fe}^{3+}]$ . Dieser muss bei konstanter Ligandkonzentration konstant bleiben, wenn nur mononukleare Komplexe in der Lösung vorhanden sind. In der Tat ist das unterhalb pH 2,6 der Fall, wie es die Tab. 6 für den pH-Wert 2,28 zeigt.

Tab. 6. *Titration von 100 ml einer 0,001 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in Anwesenheit von 0,013 M Picolinsäure mit 0,1 M  $\text{Fe}(\text{Pic})_2\text{NO}_3$  bei pH 2,28 und einer ionalen Stärke  $\mu = 0,1$  ( $\text{NaNO}_3$ ).*

ml $\text{Fe}(\text{Pic})_2\text{NO}_3$	$E$	$E_{\text{o}} - E$	$-\log[\text{Fe}^{3+}]$	$\log \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_t}{[\text{Fe}^{3+}]}$	ml $\text{Fe}(\text{Pic})_2\text{NO}_3$	$E$	$E_{\text{o}} - E$	$-\log[\text{Fe}^{3+}]$	$\log \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_t}{[\text{Fe}^{3+}]}$
0,2	198,8	396,8	6,82	3,12	2,2	258,7	336,9	5,79	3,12
0,4	215,8	379,8	6,53	3,13	2,4	260,8	334,8	5,76	3,12
0,6	224,3	371,3	6,38	3,16	2,6	262,6	333,0	5,73	3,12
0,8	232,6	363,0	6,24	3,13	2,8	264,6	331,0	5,69	3,12
1,0	237,3	358,3	6,16	3,15	3,0	265,8	329,8	5,67	3,13
1,2	242,1	353,5	6,08	3,15	3,2	267,9	327,7	5,63	3,12
1,4	247,1	348,5	5,99	3,13	3,4	269,6	326,0	5,61	3,11
1,6	250,8	344,8	5,93	3,12	3,7	270,7	324,9	5,59	3,13
1,8	253,5	342,1	5,88	3,13	4,0	271,5	323,1	5,56	3,13
2,0	256,3	339,3	5,83	3,12	4,5	275,1	319,5	5,49	3,12
					5,0	277,3	318,3	5,47	3,15

Wenn nur mononukleare Komplexe vorhanden wären, so würde der Quotient  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t/[\text{Fe}^{3+}]$ , dividiert durch  $[\text{Pic}]^2$ , die Konstante  $\beta_2^{\text{III}}$  liefern:

$$\beta_2^{\text{III}} = \frac{[\text{Fe}(\text{Pic})_2]}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{Pic}]^2} = \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_t}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{Pic}]^2}$$

Der Zahlenwert des Quotienten ist in Fig. 6 als Funktion vom pH aufgetragen. Der Ausdruck ist unterhalb pH = 2,5 in der Tat konstant. In diesem sauren Gebiet bildet sich also nur der mononukleare 1:2-Komplex  $\text{Fe}(\text{Pic})_2$ .

Oberhalb pH 2,6 kommt es aber zu einem Ansteigen des Zahlenwertes für  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t/[\text{Fe}^{3+}]$   $[\text{Pic}]^2$  und zudem entstehen verschiedene Kurven je nach der totalen Eisen (III)-Konzentration. Von diesen sind zwei, nämlich für die Konzentrationen  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t = 1 \cdot 10^{-3}$  und  $5 \cdot 10^{-3}$ , in der Fig. 6 aufgezeichnet worden. Diese Abhängigkeit von der totalen Eisenkonzentration beweist

den Übergang des mononuklearen Komplexes, der in der sauren Lösung vorhanden ist, in einen dinuklearen Komplex, was auch die Verdoppelung des Indexpotentiales anzeigt. Mit dem Übergang in den dinuklearen Komplex wird zudem Base verbraucht, wie man es aus den Kurven der alkalimetrischen Titrationen ersehen kann.

Das Gleichgewicht zwischen dem mono- und dinuklearen Komplex kann deshalb eindeutig folgendermassen formuliert werden:

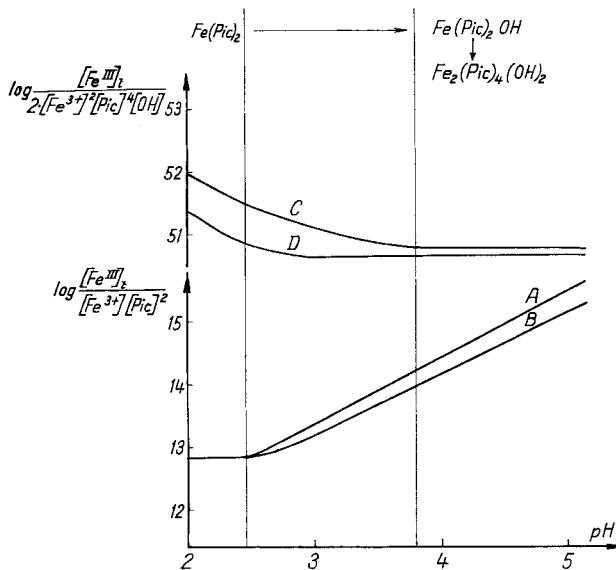
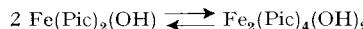


Fig. 6.  $\log \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_t}{2[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Pic}]^4 [\text{OH}]^2}$  bzw.  $\log \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]_t}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Pic}]^2}$  versus pH.  
 A, D:  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t = 5 \cdot 10^{-3}$       C, B:  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t = 1 \cdot 10^{-3}$

Bei denjenigen Konzentrationsgebieten, bei denen das Eisen praktisch völlig in Form dieses dinuklearen Komplexes vorliegt, muss der Ausdruck  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t / 2[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Pic}]^4 [\text{OH}]^2$  konstant werden. Sein Zahlenwert ist deshalb ebenfalls in die Fig. 6 eingetragen worden. In der Tat ergibt sich oberhalb pH = 4 Unabhängigkeit von der Acidität. Es entstehen aber für die beiden Eisenkonzentrationen  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t = 1 \cdot 10^{-3}$  und  $5 \cdot 10^{-3}$  zwei Parallelen im Abstand von 0,08 logarithmischen Einheiten. Dieser Befund zeigt, dass noch eine gewisse Menge des monomeren Hydroxokomplexes  $\text{Fe}(\text{Pic})_2\text{OH}$  anwesend sein muss, der mit dem dimeren  $\text{Fe}_2(\text{Pic})_4(\text{OH})_2$  folgendes Gleichgewicht bildet:



Bei diesem Gleichgewicht ist das Verhältnis der Partner sehr stark konzentrationsabhängig, wird doch z. B. bei Verdoppelung der Konzentration des Monomeren diejenige des Dimeren vierfacht. Wird andererseits die totale Eisen<sup>III</sup>-konzentration viel kleiner gewählt als die bisher benützte, so bilden sich nur noch mononukleare Assoziate. Um diese ungestört vom Dimeren zu untersuchen, haben wir einige Titrationen ausgeführt, bei denen die Konzentration an  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t$  durchschnittlich eine Potenz tiefer lag, und es gelang uns dabei, die Stabilität des Monomeren, wie in Tab. 7 gezeigt wird, zu erfassen. In der Kolonne 4 ist vorerst der Ausdruck  $\log [\text{Fe}^{\text{III}}]_t / 2[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Pic}]^4 [\text{OH}]^2$  angegeben, um zu zeigen, dass dieser sehr stark abhängig ist von  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_t$ . beträgt doch z. B. die Differenz bei 5facher Erhöhung der Konzentration an totalem Fe<sup>III</sup> (von 1 bis  $5 \cdot 10^{-3}$ ) 0,26 gegenüber 0,08 bei den 10fach konzentrierten Lösungen, was davon herröhrt, dass in der Lösung ein höherer Prozentsatz des Monomeren vorliegt.

Tab. 7. Titration von 100 ml einer 0,001 M  $Fe(NO_3)_2$ -Lösung in Anwesenheit von 0,013 M Picolinsäure mit 0,01 M  $Fe(Pic)_2NO_3$  bei  $pH$  5,20 und einer ionalen Stärke  $\mu = 0,1$  ( $NaNO_3$ ).

ml $Fe(Pic)_2$ $NO_3$	$E$	-log $[Fe^{3+}]$	$\log \frac{[Fe^{III}]_t}{2[Fe^{3+}]^2 [Pic]^4 [OH]^2}$	-log $[Fe_2(Pic)_4(OH)_2]$	-log $[Fe(Pic)_2(OH)]$	$\log \beta_{121}^{III}$
0,2	25,95	14,95	51,96	5,90	4,43	23,94
0,4	43,41	14,64	51,64	5,28	4,16	23,90
0,6	53,70	14,47	51,48	4,94	4,02	23,87
0,8	59,71	14,37	51,40	4,74	3,91	23,88
1,0	64,79	14,26	51,28	4,52	3,85	23,83
1,2	68,54	14,20	51,24	4,40	3,80	23,82
1,4	71,81	14,16	51,23	4,32	3,74	23,84
1,6	74,52	14,10	51,16	4,20	3,71	23,81
1,8	77,00	14,06	51,14	4,12	3,68	23,78
2,0	78,91	14,03	51,12	4,06	3,65	23,80
2,2	80,65	14,00	51,10	4,00	3,62	23,80
2,4	82,31	13,98	51,10	3,96	3,58	23,82
2,6	83,93	13,95	51,08	3,90	3,57	23,80
2,8	84,90	13,93	51,07	3,86	3,55	23,80
3,2	86,73	13,90	51,07	3,80	3,48	23,84
3,6	88,87	13,86	51,04	3,72	3,46	23,82
4,0	90,31	13,84	51,04	3,68	3,42	23,84
4,4	91,62	13,82	51,04	3,64	3,39	23,85
4,8	93,05	12,79	51,02	3,58	3,36	23,85

Zur Auswertung der Zahlen der Tab. 7 geht man davon aus, dass bei  $pH = 5,20$  die Konzentration der Hydroxylionen  $10^{-8,76}$  beträgt und mit dem gewählten grossen Überschuss an Komplexbildner die Konzentration  $[Pic] = 10^{-2,31}$  wird. Mit diesen Zahlen berechnet man nun mit der bereits bekannten Stabilitätskonstanten  $\beta_{242}^{III}$  des dinuclearen Komplexes dessen Konzentration:

$$[Fe_2(Pic)_4(OH)_2] = \beta_{242}^{III} [Fe^{3+}]^2 [Pic]^4 [OH]^2$$

und erhält als Differenz mit der Totalkonzentration des dreiwertigen Eisens die Konzentration des mononuklearen Hydroxokomplexes:

$$[Fe(Pic)_2(OH)] = [Fe^{III}]_t - 2[Fe_2(Pic)_4(OH)_2].$$

Dessen Stabilitätskonstante ist mit  $\beta_{121}^{III}$  bezeichnet, und man sieht aus der letzten Kolonne der Tab. 7, dass sich dafür in der Tat eine gute Konstanz mit dem Mittelwert  $\log \beta_{121}^{III} = 23,84$  ergibt. Zur Kontrolle der derart ermittelten Stabilitätskonstanten wurde für einige Kurven mit Gleichung (2) die Konzentration des freien dreiwertigen Eisens an den verschiedenen Messpunkten berechnet: die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten lag immer innerhalb  $\pm 0,10$  Einheiten des Logarithmus der Konzentration.

Bei sämtlichen Messungen wurde mit einem grossen Überschuss am Liganden gearbeitet, um die Konzentration des nicht komplex gebundenen dreiwertigen Eisens und diejenige seines 1:1-Komplexes vernachlässigbar klein zu machen. Dadurch wird die Aufklärung der Gleichgewichte zwischen den Hydroxokomplexen, sowie den monomeren und dimeren 1:2-Komplexen erheblich vereinfacht. Anderseits ist es aber nicht möglich über die 1:1-Komplexe eine Aussage zu machen. Aus der alkalimetrischen Titration (Fig. 4) kann man lediglich entnehmen, dass das Teilchen  $[FePic]^{2+}$  bei etwa  $pH = 2,6$  in  $[Fe(Pic)OH]^+$  und bei etwa  $pH = 3,6$  in  $[Fe(Pic)(OH)_2]$  übergeht.

**D. Spektrophotometrische Messungen.** – Die Polymerisation bei den Eisen(III)-picolinate-Komplexen konnte auch durch spektrophotometrische Messungen bestätigt werden. Dazu wurden die Absorptionspektren von Lösungen verschiedener Totalkonzentrationen  $[Fe^{III}]_t$  bei Gegenwart eines Überschusses an Komplexbildner und bei konstantem  $pH$  (5,2) aufgenommen;  $pH$  und Konzentration an Komplexbildner wurden so gewählt, dass sowohl bei Picolinsäure als auch bei

Dipicolinsäure ausschliesslich nur der 1:2-Komplex in der Lösung vorlag. Die erhaltenen Werte für  $\log (I_0/I)$  sind in Fig. 7 aufgezeichnet. Man erkennt, dass mit zunehmender  $[Fe^{III}]_t$  im Falle der Picolinatkomplexe eine neue Bande bei  $342,5 \text{ m}\mu$  entsteht, die dem Dimeren zugeordnet werden muss. Begreiflich ist das Auftreten dieser Absorptionsbande bei Erhöhung der totalen Konzentration an Eisen(III), da dadurch die Konzentration des Dimeren in höherem Masse wächst als die des Monomeren. Die Schichtdicke der benützten Küvetten und die höchste genau messbare Extinktion setzen der Metallionenkonzentration eine Grenze bei  $[Fe^{III}]_t \leq 2 \cdot 10^{-3}$ . Die konzentriertesten Lösungen enthalten das Dimere erst in 50% der totalen Eisen(III)-konzentration.

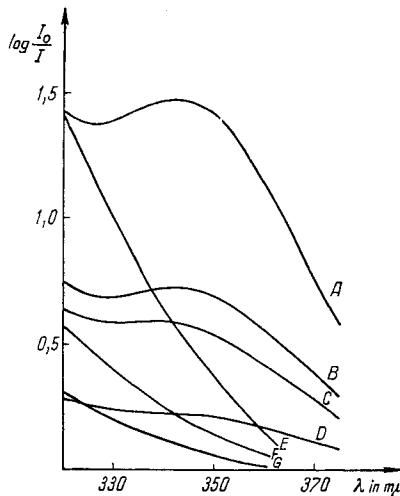
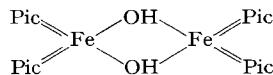


Fig. 7. Absorptionsspektrum der  $Fe^{III}$ -Picolinat- (A bis D) und -Dipicolinat- (E, F, G) -Komplexe bei  $pH = 5,20$

A: $[Fe]_t = 2 \cdot 10^{-3}$ ; 2 mm Küvette	E: $[Fe]_t = 1 \cdot 10^{-3}$ ; 5 mm Küvette
B: $1 \cdot 10^{-3}$ ; 2 mm „	F: $3 \cdot 10^{-4}$ ; 5 mm „
C: $2 \cdot 10^{-4}$ ; 10 mm „	G: $1 \cdot 10^{-4}$ ; 5 mm „
D: $1 \cdot 10^{-4}$ ; 10 mm „	

Es ist von Interesse, dass bei der einfachen Hydrolyse durch das  $Fe^{III}$ -Ion (ohne organische Komplexbildner) das Auftreten des dimeren Teilchens  $Fe_2(OH)_2^{4+}$  vom Auftreten einer Absorptionsbande bei  $337 \text{ m}\mu$  begleitet ist<sup>13)</sup>, die also fast dieselbe Lage hat wie diejenige von  $Fe_2(Pic)_4(OH)_2$ . Wir vermuten deshalb, dass auch bei den  $Fe^{III}$ -Picolinat-Komplexen die gemessene Bande zu einer Doppel- $\mu$ -OH-Brücke zugeordnet werden muss, was zu folgender Strukturformel führt:



Der Komplex der Dipicolinsäure  $Fe(Dipic)_2^-$  hat bei diesen Wellenlängen kein Absorptionsmaximum, da die zwei Liganden die Koordinationsfähigkeit des Metallions völlig sättigen, so dass keine polynuklearen Hydroxokomplexe entstehen können.

### E. Resultate

Die in Tab. 8 zusammengestellten Stabilitätskonstanten lassen leider kaum Vergleiche mit Werten der Literatur zu, da unsere Kenntnis der  $Fe^{III}$ -Komplexe noch überaus spärlich ist. Die mitgeteilten Zahlen bei der Hydroxokomplexbildung sind

<sup>13)</sup> L. N. MULAY & P. W. SELWOOD, J. Amer. chem. Soc. 77, 2693 (1955).

sehr gross. Doch sollte man sich dadurch nicht täuschen lassen: man hat es mit sehr schwachen Assoziaten zu tun, welche schon zwischen pH 6 und 7 in  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  übergehen. Sehr interessant bleibt der Vergleich zwischen  $[\text{Fe}(\text{Pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  und  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , da beide Teilchen trotz ihres Ladungsunterschiedes bei etwa pH 3 ein Proton verlieren und in den Hydroxokomplex übergehen, der in beiden Fällen leicht dimerisiert.

Tab. 8. Stabilitätskonstanten des  $\text{Fe}^{III}$ -Komplexes bei einer ionalen Stärke  $\mu = 0,1$  und  $20^\circ\text{C}$ .

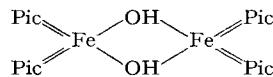
	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_{121}$	$\log \beta_{242}$	$\log K_{\text{FeL}_2}^{\text{H}}$	$\log \frac{\beta_{242}}{(\beta_{121})^2}$
Pic	—	12,80	23,84	50,76	2,96	3,06
Dipic	10,91	17,13	—	—	—	—

Die hier entwickelte Methodik zum Studium von polynuclearen Komplexen hat sich als zweckmässig erwiesen; sie kann sicher auch bei anderen Systemen angewandt werden.

Herrn Prof. G. SCHWARZENBACH sei für das entgegengesetzte Interesse und die Hilfe bei der Vorbereitung des Manuskriptes bestens gedankt. Die Diplomanden Fr. M. RÜEGG, I. ORBAN, A. ROTTENMANNER, P. HAGEN und H.-R. Wyss haben experimentell mitgearbeitet und mit grosser Sorgfalt und Geduld die Titrationskurven aufgenommen.

#### SUMMARY

The formation of bivalent iron complexes with the anions of picolinic acid and dipicolinic acid has been described in a preceding publication. The behavior of trivalent iron has now been investigated with the aid of oxidation-reduction potentials  $\text{Fe}^{III}/\text{Fe}^{II}$  measured in presence of a large excess of the organic ligand on solutions each with constant pH and total  $[\text{Fe}^{III}]_t$ , and over a wide range of variation of these two factors. Dipicolinic acid forms simply the complexes  $\text{Fe}(\text{Dipic})^+$  and  $\text{Fe}(\text{Dipic})_2^-$ , already at very low pH-values. The situation with monopicolinic acid is different. In spite of the bidentate nature of this ligand, only 1:1 and 1:2 complexes are formed with  $\text{Fe}^{3+}$ , the latter forming  $\text{Fe}(\text{Pic})_2\text{OH}$  already below pH = 3, and its dimer  $\text{Fe}_2(\text{Pic})_4(\text{OH})_2$  if  $[\text{Fe}^{III}]_t$  is above  $10^{-4}$ . The optical behavior of this dimer is very similar to the absorption of  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ , suggesting an analogous structure:



The method described for the elucidation of equilibria of monomeric with dimeric and polymeric complexes should be generally applicable.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule