

SUMMARY

The comparison of circular dichroism or rotatory dispersion data leads to a classification of trigonal coordination compounds (symmetry D_3 , C_3) of trivalent chromium and cobalt according to the size of the metal-ligand-metal ring (five- or six-membered ring, without or with π -bonding). Within these classes an assignment of the optically active absorption bands is proposed.

The assumption of partial compensation of neighbouring circular dichroism bands gives a reasonable explanation for the experimental facts, that solution measurements show apparent rotational strengths smaller than crystal measurements by an order of magnitude and – in contradiction to theory – strongly dominant E -components.

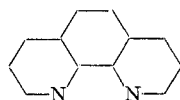
Laboratorium für physikalische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

264. Pyridinderivate als Komplexbildner V. Die Metallkomplexe von 1,10-Phenanthrolin und α, α' -Dipyridyl

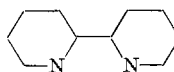
von G. Andereg

(26. VIII. 63)

Die beiden aromatischen Amine 1,10-Phenanthrolin und α, α' -Dipyridyl sind bekanntlich¹⁾ starke Komplexbildner. Als zweizählige Liganden bilden sie wie das ähnlich gebaute Äthylendiamin bei Anwesenheit von Metall-Ionen 1:1-, 1:2- und



1,10-Phenanthrolin
(= phen)



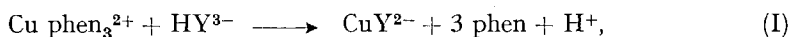
α, α' -Dipyridyl
(= dip)

(allgemeine Bezeichnung für Ligand L)

1:3-Komplexe. Da die Komplexbildung des aliphatischenamins mit den Übergangsmetallen oberhalb pH 3 stattfindet, kann sie bequem pH-metrisch untersucht werden. Die aromatischen Amine bilden jedoch schon in stark saurem Milieu Komplexe, so dass das Wasserstoff-Ion mit dem hinzugefügten Metall-Ion bei der Bildung der Komplexe oft kaum konkurrieren kann: d. h. der Ligand reagiert vornehmlich mit dem Metall-Ion, und nur ein eventuell vorhandener Überschuss an L geht in HL^+ über. Es fehlt somit die notwendige Voraussetzung – Konkurrenz zwischen Metall-Ion und Wasserstoff-Ion in messbarem pH-Bereich – für die Anwendung der pH-Methode. Zur quantitativen Untersuchung der Gleichgewichte, die zur Bildung der Metallkomplexe von 1,10-Phenanthrolin und α, α' -Dipyridyl führen, muss man deshalb oft

¹⁾ W. W. BRANDT, F. P. DWYER & E. C. GYARFAS, Chem. Rev. 54, 959 (1954).

andere Methoden wählen. Dies wurde schon von IRVING & MELLOR²⁾ in einer Arbeit, wo alle bekannten Stabilitätskonstanten dieser Komplexe besprochen werden, erläutert. Die genannten Autoren haben dabei praktisch nur Verteilungsmessungen ausgeführt. In der vorliegenden Arbeit werden nun vor allem Methoden beschrieben, die bei der Untersuchung der Assoziate mit diesen zwei aromatischen Aminen noch nie angewendet worden sind. Oft lässt sich, z. B. bei einer alkalimetrischen Titration, das an ein Metallion M^{p+} gebundene Phenanthrolin oder Dipyridyl durch einen anderen Komplexbildner ersetzen, dessen Stabilitätskonstante mit M^{p+} bereits bekannt ist. Dabei werden für diese Konkurrenzreaktionen Komplexbildner verwendet, die mit dem untersuchten Metall-Ion mit zunehmender Alkalinität der Lösung stabilere Komplexe als die aromatischen Amine bilden, d. h. das Metall-Ion kann von einem zum andern Liganden überwechseln. Diese Reaktion ist mit einer Abgabe von Protonen begleitet und kann deshalb alkalimetrisch untersucht werden. Werden z. B. Cu^{2+} , «phen» und EDTA (= Äthylendiamin-tetraessigsäure) im Verhältnis 1:3:1 gemischt, so entsteht in saurem Milieu der Cu-Trisphenanthrolinkomplex. Bei Laugezugabe findet dann folgende Reaktion statt:



wodurch der Austausch des am Cu^{2+} gebundenen «phen» mit dem Äthylendiamin-tetraacetat-Ion (= Y^{4-}) erfolgt. Diese Reaktion findet zwischen pH 6,5 und 9 statt. An Stelle von EDTA können andere Komplexbildner verwendet werden, sofern diese keine Mischkomplexe mit den untersuchten Phenanthrolin- und Dipyridyl-Komplexen bilden. Die Gleichgewichtskonstante von (I), zusammen mit der Stabilitätskonstanten von CuY^{2+} , HY^{3-} , liefert dann die gesuchte Bruttobildungskonstante von $Cu\ phen_3$.

Ferner werden wir zeigen, dass man für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe mit «dip» und «phen» Titrationen pH-metrisch verfolgen kann, bei denen der untersuchte Ligand zwischen zwei verschiedenen Metall-Ionen ausgetauscht wird. Wir haben schon anderswo³⁾ gezeigt, dass man mittels Potentialmessungen mit einer Quecksilberelektrode in Lösungen von Hg^I und Phenanthrolin die Konzentration des freien Liganden bestimmen kann. Fügt man der Lösung ein zweites Metall-Ion M^{p+} zu, so kann man aus der Totalkonzentration des Komplexbildners sowie dem gemessenen Potential E die durchschnittliche Anzahl gebundene Liganden pro Metallatom \bar{n} und die Konzentration des freien Liganden L bestimmen. Mit den Wertepaaren \bar{n} , $-\log L$ lassen sich die Komplexbildungskurven darstellen und die gesuchten Stabilitätskonstanten von M berechnen. In analoger Weise kann man, wie weiter gezeigt wird, bei der Untersuchung der Dipyridylkomplexe vorgehen. Ausserdem wurden einige Gleichgewichtskonstanten der Dipyridyl-Komplexe des ein- und zweiwertigen Kupfer-Ions mittels Redoxmessungen bestimmt. Wegen der Schwerlöslichkeit des Cu^I -Komplexes mit Phenanthrolin – in Nitratmedium – können die analogen Messungen mit «phen» nicht durchgeführt werden.

Es war also oft möglich, die gesuchten Konstanten mit mindestens zwei verschiedenen, voneinander unabhängigen Methoden zu bestimmen.

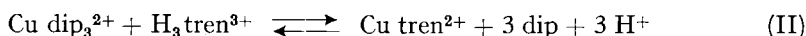
²⁾ H. IRVING & D. H. MELLOR, J. chem. Soc. 1962, 5222.

³⁾ G. ANDEREGG, Helv. 42, 344 (1959).

A. Bestimmung der Stabilitätskonstanten⁴⁾

Die verschiedenen Methoden zur Untersuchung der Gleichgewichte zwischen Metall-Ion und Ligand werden auf Grund von Beispielen erläutert.

1. *Ligandaustausch-Methode*. Die Anwendung dieser Methode wird am Beispiel des Austausches des am Cu^{II} -Trisdipyridyl-Komplexes gebundenen «dip» mit tris- β -aminoäthylamin (Gleichung II) beschrieben. Die alkalimetrische Titration einer Lö-



sung, die Cu^{2+} , «dip» und «tren» im Verhältnis 1:3:1 enthält, liefert die in Fig. 1 angegebene Kurve. Wie es das Gleichgewicht (II) verlangt, weist die Titrationskurve bei einem Laugenverbrauch $[\text{NaOH}]_t/[\text{Cu}]_t = 3$ einen Sprung auf.

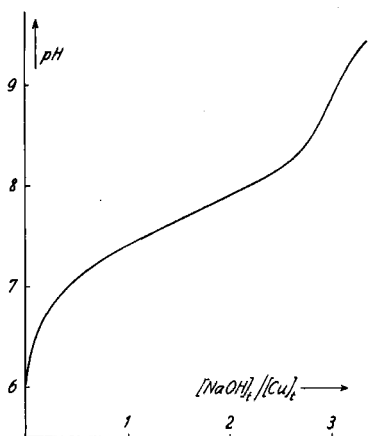


Fig. 1. Ligandaustausch «dip»-«tren» in Cu -Komplexen

Für die Berechnung dieser Kurve benützt man aus folgenden stöchiometrische Beziehungen:

$$[\text{Cu}]_t = [\text{Cu dip}_3^{2+}] + [\text{Cu dip}_2^{2+}] + [\text{Cu tren}^{2+}] \quad (3)$$

$$[\text{dip}]_t = 3[\text{Cu dip}_3^{2+}] + 2[\text{Cu dip}_2^{2+}] + [\text{dip}] \quad (4)$$

$$\begin{aligned} [\text{tren}]_t &= [\text{H}_3 \text{tren}^{3+}] + [\text{H}_2 \text{tren}^{2+}] + [\text{H tren}^+] + [\text{tren}] + [\text{Cu tren}^{2+}] \\ &= \alpha [\text{H}_3 \text{tren}^{3+}] + [\text{Cu tren}^{2+}] \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} [\text{NaOH}]_t &= 3[\text{Cu tren}^{2+}] + [\text{H}_2 \text{tren}^{2+}] + 2[\text{H tren}^+] + 3[\text{tren}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = \\ &= 3[\text{Cu tren}^{2+}] + \beta [\text{H}_3 \text{tren}^{3+}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \end{aligned} \quad (6)$$

Die Koeffizienten α und β kann man aus den pK -Werten von «tren»⁵⁾ leicht berechnen:

$$\alpha = 1 + [\text{H}]^{-1} 10^{-8,56} + [\text{H}]^{-2} 10^{-18,15} + [\text{H}]^{-3} 10^{-28,44} \quad (7)$$

$$\beta = [\text{H}]^{-1} 10^{-8,56} + 2[\text{H}]^{-1} 10^{-18,15} + 3[\text{H}]^{-3} 10^{-28,44} \quad (8)$$

⁴⁾ Definitionsgemäss ist β_n die Bruttobildungskonstante des 1:n-Komplexes:

$$\beta_n = [\text{ML}_n]/[\text{M}][\text{L}]^n \quad (1)$$

und K_n die Bildungskonstante von ML_n aus ML_{n-1} und L :

$$K_n = [\text{ML}_n]/[\text{ML}_{n-1}][\text{L}] \quad (2)$$

⁵⁾ J. E. PRUE & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* 33, 963 (1950). Für die Stabilitätskonstanten von Cu tren^{2+} setzt man $10^{19,1}$. Siehe G. SCHWARZENBACH, R. GUT & G. ANDEREGG, *Helv.* 37, 937 (1954).

Das Cu^{II}-Trisdipyridyl-Ion ist nicht stabil ($K_3 = 10^{3,48}$), weshalb $[\text{Cu dip}_2^{2+}]$ in die Berechnung einbezogen wird. Durch Elimination von $[\text{Cu tren}^{2+}]$ zwischen (5) und (6) erhält man:

$$[\text{H}_3 \text{tren}^{3+}] = \frac{3[\text{tren}]_t - [\text{NaOH}]_t - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{3\alpha - \beta}, \quad (9)$$

wobei auf der rechten Seite der Gleichung (9) nur bekannte Grössen erscheinen. Nach erfolgter Berechnung von $[\text{H}_3 \text{tren}^{3+}]$ mit (9) erhält man dann mit (5):

$$[\text{Cu tren}^{2+}] = [\text{tren}]_t - \alpha[\text{H}_3 \text{tren}^{3+}] \quad (10)$$

(3) und (4) ergeben:

$$[\text{Cu}]_t - [\text{Cu tren}^{2+}] = [\text{dip}] [\text{Cu dip}_2^{2+}] K_3 + [\text{Cu dip}_2] \quad (3')$$

$$[\text{dip}]_t = 3[\text{dip}] [\text{Cu dip}_2^{2+}] K_3 + 2[\text{Cu dip}_2^{2+}] + [\text{dip}]. \quad (4')$$

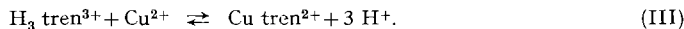
Durch Substitution in (4') des Ausdruckes für $[\text{Cu dip}_2^{2+}]$ aus (3') ergibt sich eine Gleichung zweiten Grades in $[\text{dip}]$:

$$K_3[\text{dip}]^2 + (1 - 3 K_3[\text{Cu tren}^{2+}]) [\text{dip}] + [\text{Cu tren}^{2+}] - [\text{Cu}]_t = 0 \quad (11)$$

$[\text{Cu tren}^{2+}]$ ist nach (10) bereits bekannt. Nachdem mit (11) die Konzentration des nicht gebundenen Dipyridyls bekannt wird, lässt sich aus (4') $[\text{Cu dip}_2]$ und daraus, mit K_3 , $[\text{Cu dip}_3]$ berechnen. Schliesslich berechnet man aus dem Mittel der einzelnen Werte für die Gleichgewichtskonstante K von (II) die Bruttobildungskonstante β_3 :

$$\beta_3 = [\text{Cu dip}_3^{2+}] / ([\text{Cu}^{2+}] [\text{dip}]^3) = K_{\text{III}} / K_{\text{II}}. \quad (12)$$

K_{III} ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion:



Die Resultate der Auswertung einer Titrationskurve sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Titration von 100 ml einer 0,001 M Cu dip₃(NO₃)₂-Lösung in Anwesenheit von 0,0001 M «tren» mit 0,1 M NaOH

ml NaOH	pH	α	β	$[\text{H}_3 \text{tren}^{3+}]$ 10 ⁺³	$[\text{Cu tren}^{2+}]$ 10 ⁺³	$[\text{dip}]$ 10 ⁺³	$[\text{Cu dip}_2^{2+}]$ 10 ⁺³	$[\text{Cu dip}_3^{2+}]$ 10 ⁺³	log K_{II}
0,5	6,75	1,0155	0,0155	0,836	0,146	0,710	0,270	0,578	26,22
0,6	6,82	1,0182	0,0182	0,796	0,184	0,795	0,238	0,570	26,14
0,7	6,91	1,0224	0,0224	0,750	0,228	0,891	0,204	0,560	26,15
0,8	6,98	1,0263	0,0263	0,715	0,258	0,961	0,188	0,545	26,18
0,9	7,03	1,0295	0,0295	0,680	0,291	1,042	0,169	0,524	26,12
1,0	7,10	1,0347	0,0347	0,645	0,325	1,127	0,152	0,503	26,15
1,1	7,15	1,0389	0,0389	0,610	0,356	1,207	0,137	0,495	26,13
1,2	7,21	1,0447	0,0447	0,574	0,388	1,289	0,123	0,476	26,14
1,3	7,26	1,0501	0,0501	0,540	0,419	1,370	0,110	0,456	26,11
1,4	7,31	1,0565	0,0568	0,506	0,452	1,458	0,099	0,434	26,14
1,5	7,36	1,0635	0,0639	0,471	0,484	1,542	0,088	0,412	26,11
1,6	7,41	1,0713	0,07818	0,438	0,515	1,628	0,079	0,388	26,08
1,7	7,46	1,080	0,0806	0,405	0,546	1,713	0,071	0,364	26,09
1,8	7,52	1,092	0,0928	0,370	0,578	1,798	0,063	0,341	26,12
1,9	7,58	1,105	0,106	0,343	0,602	1,867	0,57	0,320	26,19
2,0	7,64	1,122	0,1236	0,302	0,642	1,980	0,049	0,287	26,15

In analoger Weise wurden folgende Stabilitätskonstanten ermittelt:

Cu(II) + phen	log β_3	21,32	21,40	21,39
Co(II) + phen	log β_3	19,98		
Cu(II) + dip	log β_3	16,86		

wobei die einzelnen Zahlen aus mindestens 2 Titrationskurven ermittelt worden sind. Bei Cu^{II} -Phenanthrolin wurden als Hilfskomplexbildner «tren» und EDTA verwendet.

2. *Metallionenaustausch-Methode.* Bei diesem Verfahren wird alkalimetrisch eine Lösung des 1:2- Hg^{II} -Komplexes des untersuchten aromatischenamins in Abwesenheit eines weiteren zweiwertigen Metall-Ions M^{2+} titriert. Der am Quecksilber(II)-Ion ursprünglich gebundene Ligand L wird dabei gegen Hydroxyl-Ionen ausgetauscht, und zugleich wird der so frei werdende Ligand mit M^{2+} komplexiert⁶⁾. Das Auftreten dieser Reaktion ist nur möglich, weil Hg^{II} mit «dip» und «phen» nicht wesentlich stabilere Komplexe als mit OH^- bildet. Die 1:2-Komplexe HgL_2^{2+} sind in der Tat nur bis im schwach alkalischen Milieu beständig und werden bei Laugezugabe gemäss (IV) hydrolysiert. Das gebildete $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ist bei den gewählten Bedingungen löslich.



Damit kann die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion bestimmt werden. Durch die Anwesenheit eines weiteren Metall-Ions M^{2+} , welches mit L ebenfalls Komplexe bildet, verschiebt sich das beobachtete Puffergebiet von (IV) nach tieferen pH-Werten, weil der freie Ligand L durch M^{2+} aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Das Ausmass dieser Verschiebung ist von der jeweils auftretenden Konzentration des freien Liganden L und somit von der Stabilitätskonstanten der gebildeten Komplexe abhängig. Aus pH-Messungen in solchen Lösungen können die Gleichgewichtskon-

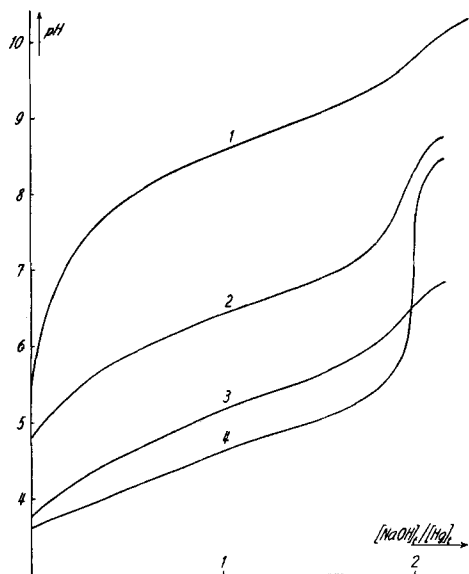
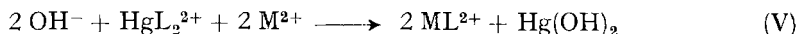


Fig. 2. Titration mit Lauge einer $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Lösung von Hg dip_2^{2+} allein (1) und in Anwesenheit eines zehnfachen Überschusses an Ca^{2+} (2), Zn^{2+} (3) und Co^{2+} (4).

⁶⁾ Analoge Gleichgewichte durch Bildung von löslichen $\text{Hg}(\text{OH})_2$ wurden schon von uns anderswo diskutiert: G. ANDEREGG, G. SCHWARZENBACH, M. PADMOYO & Ö. F. BORG, *Helv.* 41, 988 (1958).

stanten der Reaktionen, die zur Bildung von ML_2^{2+} , ML_3^{2+} und ML^{2+} führen, berechnet werden:



Ist genügend HgL_2^{2+} in der Mischung anwesend, dann wird so viel HgL_2^{2+} nach (V), (VI) und (VII) reagieren, bis alles M^{2+} als ML_3^{2+} vorliegt. Falls zu wenig HgL_2^{2+} vorhanden ist, bilden sich die verschiedenen Komplexe ML , ML_2 und ML_3 , bis der maximale Komplexbildungsgrad $\bar{n}_M = 2 [HgL_2]_t / [M]_t$ erreicht ist. Dabei geht der Ligand L quantitativ vom Hg^{II} -Ion zum M^{2+} über. Durch die Wahl des Verhältnisses der anfänglich totalen Konzentrationen des Metall-Ions und des Quecksilberkomplexes in der Mischung entstehen somit nur Komplexe bis zur gewünschten maximalen \bar{n}_M . Falls während einer Titration \bar{n} immer weniger als 0,2 beträgt, kann man annehmen, dass nur die 1:1-Komplexe gebildet werden, wodurch aus den Messresultaten die Komplexbildungskonstante K_1 erhalten werden kann. In Fig. 2 sind die Titrationskurven von $Hg dip_2^{2+}$ in Anwesenheit eines 10fachen Überschusses von Cd^{2+} , Zn^{2+} und Co^{2+} wiedergegeben. Diese Überschusskurven sind bei Cu^{2+} und Ni^{2+} nicht mehr genau auswertbar, weil bereits beim Ansetzen der Lösung das Metallion M^{2+} den Liganden L komplexiert. Die in Fig. 2 aufgezeichneten Titrationskurven weisen wie erwartet nach einem Laugenverbrauch von 2 Mol NaOH pro Mol $Hg dip_2^{2+}$ einen Sprung auf, was der Bildung von $Hg(OH)_2$ und ML^{2+} nach (VI) entspricht.

Das Puffergebiet befindet sich in einem pH-Bereich, wo die Zerfallprodukte $Hg(OH)^+$ und $Hg dip^{2+}$ in nicht messbarer Konzentration vorliegen.

Diese «Überschusskurven» werden mit Hilfe folgender Beziehungen berechnet:

$$[M]_t = [M^{2+}] + [M dip^{2+}] \quad (13)$$

$$[Hg]_t = [Hg(OH)_2] + [Hg dip_2^{2+}] \quad (14)$$

$$[dip]_t = [Hg dip_2^{2+}] + [M dip^{2+}] \quad (15)$$

$$[NaOH]_t = [OH^-] - [H^+] + 2[Hg(OH)_2] \quad (16)$$

Tabelle 2. Berechnung von K_V für $M = Cd^{2+}$

Titration von 100 ml einer 0,001 M $Hg dip_2(NO_3)_2$ -Lösung in Anwesenheit von 0,001 M $Cd(NO_3)_2$ mit 0,1 M NaOH

ml 0,1 M NaOH	pH	$[Hg(OH)_2]$	$[Cd dip^{2+}]$	$[Hg dip_2^{2+}]$	$[Cd^{2+}]$	$\log K_V$
0,48	5,76	$0,239 \cdot 10^{-3}$	$0,478 \cdot 10^{-3}$	$0,757 \cdot 10^{-3}$	$0,948 \cdot 10^{-3}$	13,30
0,58	5,92	$0,2883 \cdot 10^{-3}$	$0,5766 \cdot 10^{-3}$	$0,706 \cdot 10^{-3}$	$0,937 \cdot 10^{-3}$	13,27
0,68	6,03	$0,3375 \cdot 10^{-3}$	$0,675 \cdot 10^{-3}$	$0,656 \cdot 10^{-3}$	$0,9265 \cdot 10^{-3}$	13,30
0,78	6,15	$0,387 \cdot 10^{-3}$	$0,774 \cdot 10^{-3}$	$0,6055 \cdot 10^{-3}$	$0,915 \cdot 10^{-3}$	13,28
0,88	6,25	$0,4365 \cdot 10^{-3}$	$0,873 \cdot 10^{-3}$	$0,556 \cdot 10^{-3}$	$0,905 \cdot 10^{-3}$	13,28
0,98	6,34	$0,4855 \cdot 10^{-3}$	$0,971 \cdot 10^{-3}$	$0,505 \cdot 10^{-3}$	$0,894 \cdot 10^{-3}$	13,29
1,08	6,44	$0,5345 \cdot 10^{-3}$	$1,069 \cdot 10^{-3}$	$0,455 \cdot 10^{-3}$	$0,883 \cdot 10^{-3}$	13,28
1,18	6,52	$0,5835 \cdot 10^{-3}$	$1,167 \cdot 10^{-3}$	$0,405 \cdot 10^{-3}$	$0,873 \cdot 10^{-3}$	13,29
1,28	6,62	$0,632 \cdot 10^{-3}$	$1,264 \cdot 10^{-3}$	$0,355 \cdot 10^{-3}$	$0,862 \cdot 10^{-3}$	13,27
1,38	6,72	$0,681 \cdot 10^{-3}$	$1,362 \cdot 10^{-3}$	$0,306 \cdot 10^{-3}$	$0,851 \cdot 10^{-3}$	13,26
1,48	6,80	$0,730 \cdot 10^{-3}$	$1,460 \cdot 10^{-3}$	$0,256 \cdot 10^{-3}$	$0,841 \cdot 10^{-3}$	13,27
1,58	6,93	$0,778 \cdot 10^{-3}$	$1,556 \cdot 10^{-3}$	$0,207 \cdot 10^{-3}$	$0,829 \cdot 10^{-3}$	13,28

Zunächst berechnet man mit Gleichung (16) aus $[\text{NaOH}]_t$ und dem gemessenen pH die Konzentration von $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Dann kann mit (14) $[\text{Hg dip}_2^{2+}]$ erhalten werden und daraus mit (15) $[\text{M dip}^{2+}]$. Aus $[\text{M}]_t$ und $[\text{M dip}^{2+}]$ kann man dann mit (13) die Konzentration des freien Metallions M^{2+} berechnen. Mit Hilfe dieser erhaltenen Konzentrationen der verschiedenen Teilchen lässt sich folgende Gleichgewichtskonstante der Reaktion (V) berechnen:

$$K_V = [\text{M dip}^{2+}]^2 [\text{Hg}(\text{OH})_2] / [\text{M}^{2+}]^2 [\text{OH}^-]^2 [\text{Hg dip}_2^{2+}]. \quad (17)$$

Daraus kann die gesuchte Bildungskonstante des 1:1-Komplexes erhalten werden. Falls K_V sich nicht als konstant erweist, d. h. wenn die einzelnen Resultate einen Gang aufweisen, muss auch ML_2^{2+} bei der Berechnung berücksichtigt werden. In Tabelle 2 sind die Resultate der Auswertung einer Überschusskurve wiedergegeben.

Die Konstanz von $\log K_V$, den verschiedenen Messpunkten entsprechend, ist ausgezeichnet.

Für den allgemeinen Fall, wo man mit der Bildung von ML , ML_2 und ML_3 rechnen muss, wird am besten für jeden Messpunkt \bar{n} und $-\log L (= pL)$ berechnet. Dafür eignen sich am besten die Resultate von Titrationsen, bei denen das Verhältnis $[\text{HgL}_2]_t / [\text{M}]_t$ beliebig variiert werden kann. Mit den Wertepaaren \bar{n} , pL kann man dann nach bekannten Methoden die gesuchten Konstanten ermitteln. Für die Berechnung dieser zwei Grössen verwendet man folgende Beziehungen:

$$[\text{M}]_t = [\text{M}^{2+}] + [\text{ML}^{2+}] + [\text{ML}_2^{2+}] + [\text{ML}_3^{2+}] \quad (18)$$

$$[\text{L}]_t = 2[\text{HgL}_2^{2+}] + [\text{ML}^{2+}] + 2[\text{ML}_2^{2+}] + 3[\text{ML}_3^{2+}] \quad (19)$$

$$[\text{Hg}]_t = [\text{HgL}_2^{2+}] + [\text{Hg}(\text{OH})_2] \quad (20)$$

$$[\text{NaOH}]_t = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + 2[\text{Hg}(\text{OH})_2] \quad (21)$$

Den Komplexbildungsgrad $\bar{n} = ([\text{ML}^{2+}] + 2[\text{ML}_2^{2+}] + 3[\text{ML}_3^{2+}]) / ([\text{M}^{2+}] + [\text{ML}^{2+}] + [\text{ML}_2^{2+}] + [\text{ML}_3^{2+}])$ erhält man mit Hilfe der bereits angegebenen stöchiometrischen Beziehungen:

$$\bar{n} = \left. \begin{aligned} & \frac{[\text{L}]_t - 2[\text{HgL}_2^{2+}]}{[\text{M}^{2+}] + [\text{ML}^{2+}] + [\text{ML}_2^{2+}] + [\text{ML}_3^{2+}]} = \frac{[\text{L}]_t - 2[\text{Hg}]_t + 2[\text{Hg}(\text{OH})_2]}{[\text{M}]_t} \\ & = \frac{[\text{L}]_t - 2[\text{Hg}]_t + [\text{NaOH}]_t - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{[\text{M}]_t} \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

wobei im letzten Ausdruck für \bar{n} ausschliesslich bekannte Grössen erscheinen.

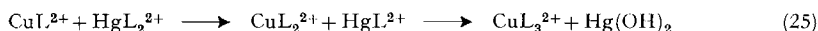
Für die Berechnung der freien Ligand-Konzentration benützt man die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (IV):

$$K_{IV} = [\text{Hg}(\text{OH})_2] [\text{L}]^2 / [\text{HgL}_2^{2+}] [\text{OH}^-]^2. \quad (23)$$

Nach Auflösung von (23) nach $[\text{L}]$ unter Berücksichtigung von (20) und (21) erhält man:

$$[\text{L}] = [\text{OH}^-] K_{IV}^{1/2} \left(\frac{2[\text{Hg}]_t}{[\text{NaOH}]_t - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]} - 1 \right)^{1/2}. \quad (24)$$

Die 1:1-Komplexe des Cu^{II} sind so beständig, dass sie nicht mittels der besprochenen Methode untersucht werden können. Da die 1:2- und 1:3-Komplexe nach der Reaktion (25) zwischen pH 4



und 9 gebildet werden, kann man aus der Titration von Lösungen die CuL^{2+} , HgL_2^{2+} in äquimolaren Mengen enthaltene Komplexbildungskurve zwischen $\bar{n} = 1$ und 3 erhalten.

3. Anwendung der Hg-Elektrode. Die Titration einer 0,0005M Quecksilber(II)-nitrat-Lösung mit 0,1M Dipyridyl, bei konstantem pH, ergibt die Kurve 1 der Figur 3. Diese Kurve besitzt bei $[\text{dip}]_t / [\text{Hg}]_t = 2$ wegen der Bildung eines stabilen 1:2-

Komplexes einen deutlichen Sprung. Im ganzen sinkt das Potential, gegen eine 0,1 M Kalomelelektrode, während der Titration vom anfänglichen Wert 358,4 mV infolge der Ligandzugabe bis auf 133,1 mV ab. Die Konzentration des freien Hg^{2+} vermindert sich somit um den Faktor $10^{7.76}$ ($= 10^{(358.4-133.1/29.08)}$). Aus der berechneten Stabilitätskonstante ergibt sich dann, dass die entsprechende Zunahme der Konzentration des freien Liganden vom ersten Messpunkt, bei welchem die erste «dip»-Zugabe erfolgt, etwa 3,6 logarithmische Einheiten beträgt. Da die höchste Konzentration von

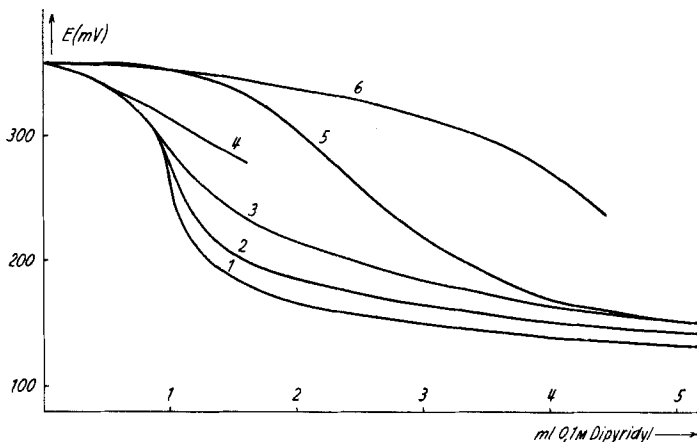


Fig. 3. Titration von Hg^{2+} allein (1) und in Anwesenheit einer doppelten Menge Cd^{2+} (2), Zn^{2+} (3), Co^{2+} (4), Cu^{2+} (5) und Ni^{2+} (6) mit Dipyridyl bei $\text{pH} = 3,32$ ($[\text{Hg}] = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$)

«dip» bei der Titration ca. 10^{-4} beträgt, wird der tiefste Wert für die Konzentration des freien Liganden bei $10^{-7.6}$ liegen. Zwischen diesen zwei Grenzwerten kann man aus Potentialmessungen $[\text{Hg}^{2+}]$ erhalten und mit Hilfe der stöchiometrischen Beziehungen (26), (27) und (28) $[\text{L}]$ genau berechnen. Dies gilt selbstverständlich auch

$$[\text{Hg}]_t = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgL}_2^{2+}] + [\text{Hg}^{2+}] + [\text{Hg}_2^{2+}] \quad (26)$$

$$[\text{L}]_t = [\text{HgL}^{2+}] + 2[\text{HgL}_2^{2+}] + [\text{HL}^+] + [\text{HL}^+] + [\text{L}] \quad (27)$$

und

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= [\text{HgL}^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}][\text{L}] = 10^{9.64} \\ \beta_2 &= [\text{HgL}_2^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}][\text{L}]^2 = 10^{16.74} [\text{Hg}_2^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}] = 87 \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

dann, wenn ein zweites komplexbildendes Metall-Ion M^{2+} in der Lösung anwesend ist, sofern in (27) die am M^{2+} komplexgebundene Menge Ligand abzieht³⁾. Die Titrationskurven sind in diesen Fällen nicht mehr identisch mit denjenigen von Hg^{II} mit Dipyridyl, weil nun auch ML_n^{2+} -Komplexe ($n = 1, 2$ und 3) gebildet werden. Für dasselbe Potential und den entsprechenden pL-Wert benötigt man eine grössere Dipyridylzugabe. Der Mehrverbrauch des Titriermittels entspricht dabei der Menge des Liganden, die mit M^{2+} reagiert hat, und erlaubt eine genaue Berechnung des Komplexbildungsgrades \bar{n} . Aus Wertepaaren \bar{n} , pL ($= -\log L$) können dann die Stabilitätskonstanten leicht erhalten werden.

4. Redoxmessungen. Die Redoxmessungen mit den Cu^{I} - und Cu^{II} -Dipyridylkomplexen im pH-Bereich 2 bis 5 ermöglichen die Berechnung der Bildungskonstanten

K_3 des zweiwertigen Kupfer-Ions und die Bruttobildungskonstante β_2 des Cu^{I} -Ions. Die Ausgangslösung enthält Cu^{II} -Nitrat, einen grossen Überschuss von Dipyridyl sowie die zur Aufrechterhaltung einer konstanten ionalen Stärke erforderliche Menge Natriumnitrat. Als Reduktionsmittel eignet sich am besten eine stets frisch zubereitete alkalische Lösung von Dithionit. Die Anwesenheit von Spuren Sauerstoff ersieht man sofort an der Form der Titrationskurve (siehe Fig. 4), die in einem solchen Fall keinen Endpunkt mehr aufweist.

Der grosse Ligand-Überschuss verhindert während der Titration eine starke Änderung der Konzentration des freien Liganden, die auftreten würde, falls die Metall-Ionen der zwei Valenzstufen nicht dieselbe Anzahl Ligandmolekeln komplexierten.

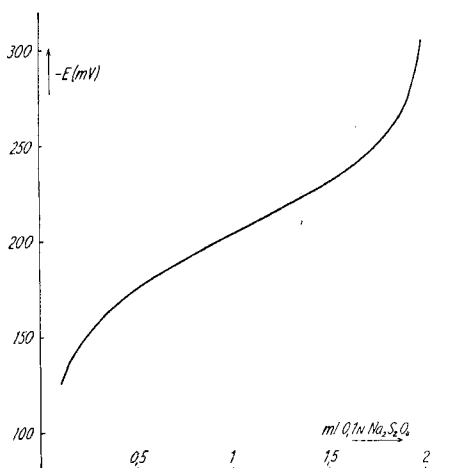


Fig. 4. Titration von Cu^{2+} in Anwesenheit eines zehnfachen Überschusses Dipyridyl bei pH 2,0 mit Dithionit

Die Bestimmung des Mittelpunktpotentials E_M erfolgt wie bei den anderswo⁷⁾ untersuchten Redoxgleichgewichten der Eisenkomplexe mit Picolin- und Dipicolinsäure. Zur Veranschaulichung dieser Zahlen trägt zweckmässigerweise das Potential E_M als Funktion der Konzentration des freien Dipyridyls bei. Zwischen diesen zwei Grössen gilt⁷⁾, wie es beim Redoxpaar $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ gezeigt wurde, folgende einfache Beziehung:

$$E_M = E_0 + s \log \frac{1 + \beta_1^{\text{I}} [\text{L}] + \beta_2^{\text{I}} [\text{L}]^2 + \dots}{1 + \beta_1^{\text{II}} [\text{L}] + \beta_2^{\text{II}} [\text{L}]^2 + \dots} \quad (29)$$

Tabelle 3. Aus den experimentellen Redoxkurven berechnete Mittelpunktpotentiale E_M

pH	4,85	4,37	4,00	3,20	2,55	2,40	2,15	4,44	2,00	2,00	2,00
pL	2,47	2,68	2,92	3,62	4,29	4,46	4,76	3,04	4,89	4,53	4,81
E_M	263,0	249,3	239,0	215,5	202,5	200,5	201,0	236,0	201,0	200,3	198,3

vorausgesetzt, dass keine polynuclearen Komplexe berücksichtigt werden müssen. Zur Prüfung der Mononuclearität der Komplexe wurde bei sonst gleichen experimentellen Bedingungen bei einigen Messungen die totale Konzentration des Kupfer-Ions verändert gewählt. Dabei blieb das Mittelpunktpotential konstant, was zeigt, dass man keine mehrkernigen Komplexe zu berücksichtigen braucht. E_0 ist das formale Normalpotential $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, sofern E_M für das eventuell auftretende flüssig/flüssige Phasengrenzpotential bereits korrigiert ist. β_i^{I} ist die Bruttobildungskon-

⁷⁾ G. ANDEREGG, Helv. 43, 1530 (1960).

stante des i -ten Cu^{I} -Komplexes und β_i^{II} diejenige des entsprechenden Cu^{II} -Komplexes. Oberhalb $\text{pL} = 4,2$ bleibt E_{M} praktisch konstant. Diese Tatsache wird aus der mathematischen Bedeutung von E_{M} aus (29) verständlich. E_{M} ist von L unabhängig, sofern das Verhältnis $(1 + \beta_1^{\text{I}}[\text{L}] + \beta_2^{\text{I}}[\text{L}]^2 \dots) / (1 + \beta_1^{\text{II}}[\text{L}] + \beta_2^{\text{II}}[\text{L}]^2 \dots) = a$ konstant bleibt. Dies ist nur möglich, wenn sowohl Cu^{I} als auch Cu^{II} praktisch vollständig als Komplexe mit der gleichen Anzahl Ligandmolekeln vorliegen und sich somit das Verhältnis a auf eine blosse Konstante reduzieren lässt: $\beta_i^{\text{I}}[\text{L}]^i / \beta_i^{\text{II}}[\text{L}]^i = \beta_i^{\text{I}} / \beta_i^{\text{II}}$. Man erhält somit aus (29):

$$E_{\text{M}} = E_0 + s \log \beta_i^{\text{I}} / \beta_i^{\text{II}}, \quad (30)$$

wobei i noch unbekannt ist. Die Stabilitätskonstanten von Cu^{II} , mit anderen Methoden bestimmt, sowie die zugehörige Komplexbildungskurve in Fig. 7 ergeben eindeutig, dass bei $\text{pL} = 4,2$ erst der Komplex 1:2 vollständig gebildet ist, womit $i = 2$ beträgt.

Mit zunehmender Ligandkonzentration vermindert sich das Mittelpunktpotential (siehe Fig. 5). Diese Veränderung kann nur erklärt werden, wenn man annimmt, dass der gebildete $\text{CuL}_{2^{2+}}$ -Komplex eine weitere Ligandmolekel anlagert, wodurch sich der Nenner des Verhältnisses

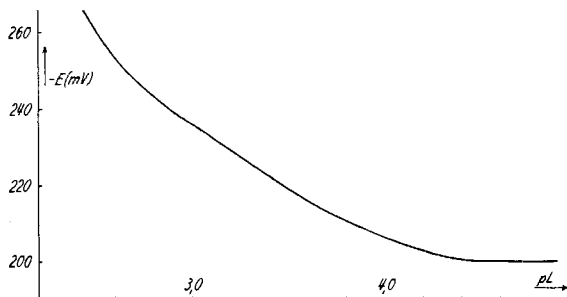


Fig. 5. Das Mittelpunktspotential als Funktion von $-\log[\text{L}] = \text{pL}$

der Beziehung (29) mit der Zunahme von L vergrößert und folglich E_{M} immer kleiner wird. Werden die experimentellen Punkte unter diesem Gesichtspunkt ausgewertet, so erhält man für die Stabilitätskonstante den 1:3-Komplex $K_3 \cdot 10^{3,49}$, in guter Übereinstimmung mit dem Wert ($\log K_3 = 3,54$), der mit der pH-Methode bestimmt werden konnte.

Dies ist natürlich nicht erstaunlich, denn es ist bekannt, dass das zweiwertige Kupfer-Ion mit Dipyridyl wie auch mit Phenanthrolin die Koordinationszahl 6 betätigt. Dagegen betätigt das einwertige Kupfer-Ion im allgemeinen die Koordinationszahl 4. Die Berechnung der Komplexbildungskonstante des 1:2-Komplexes des Kupfer(I)-Ions β_2^{I} erfolgt dann mit Hilfe von (30), wobei für β_2^{II} und E_0 bekannte Werte eingesetzt werden. Die Komplexbildungskonstante β_2^{II} kennt man aus Messungen mittels anderer Methoden. Das formale Normalpotential $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ gegen 0,1 Kalomelektrode wurde dagegen neu bestimmt. Zu diesem Zweck wurde das Potential E einer mit Cu -Amalgam geschüttelten Cu^{I} -Lösung mit einer blanken Platinelektrode gegen die gewählte Referenzelektrode gemessen. Mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante der Reaktion:



und der Beziehungen:

$$[\text{Cu}]_t = [\text{Cu}^{2+}] + 1/2[\text{Cu}^+] \quad (31)$$

$$E = E_0 + s \log ([\text{Cu}^{2+}] / [\text{Cu}^+]) \quad (32)$$

können die Konzentrationen der Metall-Ionen beider Oxydationsstufen und E_0 erhalten werden. K_{VIII} wurde experimentell bestimmt⁸⁾ ($\log K = -6,25$; 0,1M NaNO_3 und 20°). Schliesslich ergibt sich aus (30):

$$\log \beta_2^{\text{I}} = \log \beta_2^{\text{II}} - (E_{\text{M}} - E_0) / s = 13,40 - 0,45 = 12,95 \quad (33)$$

⁸⁾ Die Konzentration des einwertigen Kupfer-Ions in den mit Cu -Amalgam äquilibrierten Lösungen wurde colorimetrisch und die Summe $[\text{Cu}^{\text{II}}] + [\text{Cu}^{\text{I}}]$ komplexometrisch bestimmt. Bekanntlich bildet 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthrolin einen stark gefärbten 1:2-Komplex mit Cu^{I} ($\epsilon = 7800$ bei $454 \text{ m}\mu$). Die Anwesenheit von Cu^{II} -Ionen in der Lösung stört bei den colorimetrischen Messungen nicht, da die entsprechenden Komplexe viel schwächer sind und erst bei höherer Wellenlänge absorbieren.

B. Die Resultate

In Fig. 6 und 7 sind die Komplexbildungskurven wiedergegeben, die man auf Grund der bereits besprochenen Messmethoden erhalten hat. Oft wurde für dasselbe Metall-Ion die Komplexbildung mit zwei oder drei Messmethoden untersucht: die dadurch erhaltenen \bar{n} , pL Wertepaare entsprechen fast ausnahmslos Punkten, die sehr gut auf ein- und derselben Komplexbildungskurve liegen. Die aus diesen Daten

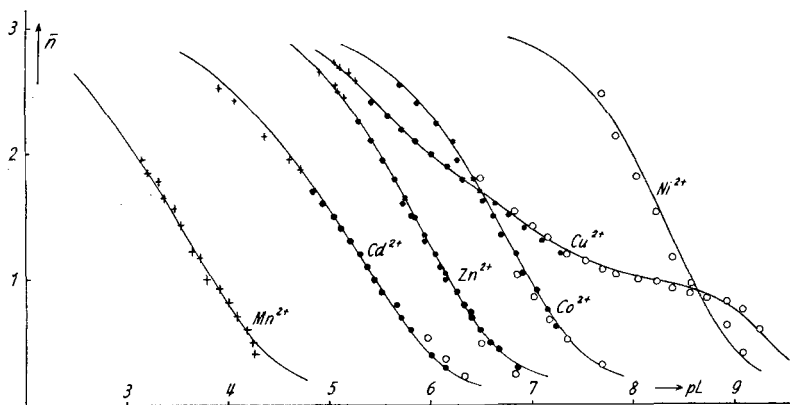


Fig. 6. Die Komplexbildungskurven einiger Phenanthrolin Komplexe

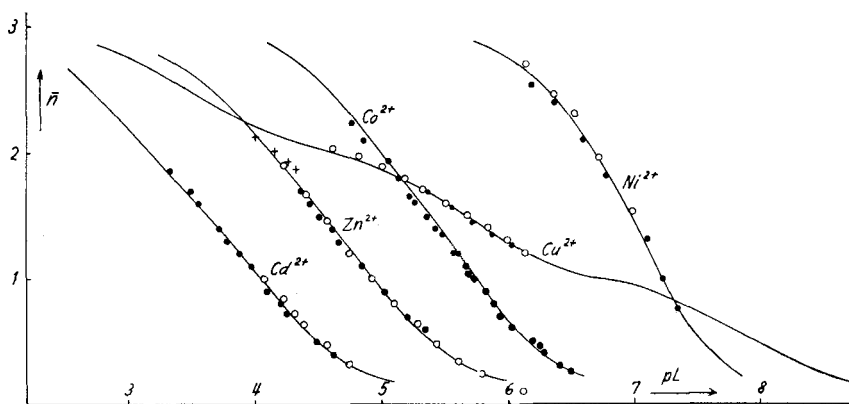


Fig. 7. Komplexbildungskurven einiger Dipyridylkomplexe

mit den schon beschriebenen mathematischen Verfahren⁹⁾ gewonnenen Stabilitätskonstanten werden im folgenden nach den einzelnen Metall-Ionen getrennt besprochen. Die definitiven Resultate sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Für deren Ermittlung wurden auch die Resultate der Messungen mit der Quecksilber-Elektrode im Falle von Phenanthrolin³⁾ berücksichtigt. Ferner sind auch die Resultate aus einfachen pH-Titrationen verwendet worden, falls es sich um schwache Assoziate handelte.

⁹⁾ G. ANDEREGG, *Helv.* 44, 1673 (1961).

1. Phenanthrolin. – *Erdalkalitionen*: Aus pH-metrischen Titrations wurden die Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe ermittelt. Die Komplexbildung ist mit einer deutlichen Veränderung des Absorptionsspektrums des Phenanthrolins begleitet (siehe Fig. 8).

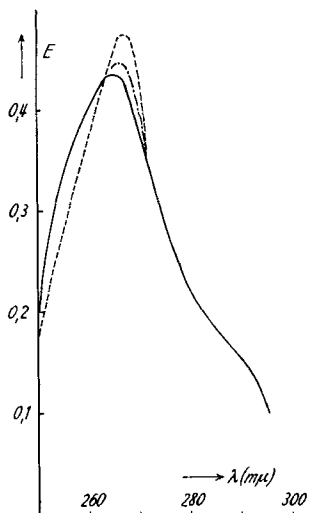


Fig. 8. *Spektrum von Phenanthrolin allein (1) und in Anwesenheit von Ca^{2+} (2) und Mg^{2+} (3)*
 $[\text{phen}] = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Mg}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 1-cm-Küvette

Mn^{2+} : Die Komplexe des Mn^{2+} sind derart schwach, dass sie nur mit der pH-Methode untersucht wurden.

Fe^{2+} : Es wurde (spektrophotometrisch) nur die Bruttobildungskonstante β_3 ermittelt¹⁰⁾.

Co^{2+} : Der früher erhaltene Wert ($\log K_1 = 7,33$)⁹⁾ ist in guter Übereinstimmung mit den Resultaten auf Grund der Metall-Ion-Austauschmethode. Die Überschusskurve liefert den Wert $\log K_1 = 7,22$ und die 3:2- (= $[\text{HgL}_2^{2+}]_1 / [\text{Co}^{2+}]$) Kurve: $\log K_1 = 7,27$; $\log K_2 = 6,72$ und $\log K_3 = 5,95$. Die Bruttobildungskonstante β_3 , die man aus diesen Zahlen erhält, stimmt sehr gut überein mit dem mittels der Austauschmethode mit «tren» erhaltenen Wert ($\log \beta_3 = 19,98$).

Ni^{2+} : Die Ni^{2+} -Komplexe reagieren so langsam, dass keine Austauschgleichgewichte untersucht werden können.

Cu^{2+} : Die mit der Hg-Elektrodenmethode erhaltenen Resultate⁹⁾ wurden mit denjenigen der Metall-Ion-Austauschmethode geprüft. Wie man in Fig. 6 sieht, ergeben sich kleine Abweichungen zwischen den Punkten der zwei Methoden, die aber unterhalb 0,1 pL-Einheiten liegen.

Cd^{2+} : Die Stabilitätskonstante des 1:1-Komplexes mit Phenanthrolin, die man früher⁹⁾ aus Messungen mit der Hg-Elektrode erhalten hat ($\log K_1 = 6,01$) ist offensichtlich etwas zu gross. Die Resultate auf Grund der Metall-Ion-Austausch-Methode sind: Überschusskurve: $\log K_1 = 5,75$; 1:1-Kurve: $\log K_1 = 5,80$ und $\log K_2 = 5,04$.

Zn^{2+} : Die Messungen mit der Quecksilber-Elektrode liefern einen zu tiefen Wert für K_1 . Dies ist auch aus den entsprechenden Messpunkten in Fig. 5 ersichtlich. Metall-Ion-Austauschmethode: alkalimetrische Titrations von Hg phen_2^{2+} und Zn^{2+} im Verhältnis 1:10,2:2 und 3:2 ergeben folgende Resultate: $\log K_1$ 6,60; 6,50; 6,55; $\log K_2$ 5,79; 5,80 und $\log K_3$ 5,10.

Pb^{2+} : Bei der alkalimetrischen Titration von H phen^+ in Anwesenheit von Pb^{II} entsteht nach der Bildung des 1:1-Komplexes ein Niederschlag in der Messlösung.

Hg^{2+} : Für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten der 1:1- und 1:2-Komplexe eignet sich die pHg-Methode nicht, weil immer ein schwerlöslicher Niederschlag der Zusammensetzung $\text{Hg}_2 \text{ phen}_4(\text{NO}_3)_2$ entsteht, sobald in die untersuchte Messlösung von Hg phen_2^{2+} und Hg phen_2^{2+} eine Quecksilberelektrode eingebracht wird. Die 1:1- und 1:2-Komplexe sind derart stabil, dass sie

¹⁰⁾ G. ANDEREGG, *Helv.* 45, 1643 (1962).

bereits unterhalb pH 3 gebildet werden. Nur die Bildung des 1:3- aus dem 1:2-Komplex kann pH-metrisch untersucht werden. Angaben über die Stabilität des 1:2-Komplexes konnten nur auf Grund der Untersuchung der Austauschreaktion (IV) mittels pH-Messungen erhalten werden. Da das nach (33) entstehende freie Amin mit Hg phen_2 teilweise einen 1:3-Komplex bildet, muss dies bei der Berechnung berücksichtigt werden. Leider kann man aber keinen Wert für K_1 erhalten. Sehr wahrscheinlich sind aber die Verhältnisse sehr ähnlich wie bei dem Dipyridyl-Komplex. Dort ist es möglich, β_2 sowohl mit der pHg-Methode als auch auf Grund der Reaktion (IV) zu bestimmen. Wie aus der Diskussion der Hg^{2+} -Dipyridylkomplexe ersichtlich ist, sind diese Werte in befriedigender Übereinstimmung, womit die Annahme gerechtfertigt ist, dass tatsächlich (XI) und nicht etwa die Hydrolyse von HgL_2^{2+} zu $\text{HgL}_2(\text{OH})^+$ usw. stattfindet.

α, α' -Dipyridyl: die Metallkomplexe sind im Vergleich zu denjenigen von Phenanthrolin wesentlich schwächer.

Mn^{2+} : Die Metallkomplexe sind so schwach, dass nur die Stabilitätskonstante des 1:1-Komplexes erhalten werden konnte.

Fe^{2+} : Die Bruttobildungskonstante β_3 wurde spektrophotometrisch bestimmt¹⁰⁾.

Co^{2+} : Die Stabilitätskonstante des 1:1-Komplexes, die man mit der pHg-Methode erhält ($\log K_1 = 6,03$) stimmt sehr gut überein mit derjenigen aus der Metall-Ion-Austauschmethode (6,01 und 6,06). Die anderen zwei Bildungskonstanten K_2 und K_3 wurden einzig mit Hilfe der Metall-Ionen-Austauschmethode ermittelt.

Tabelle 4. Die Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe mit Phenanthrolin und α, α' -Dipyridyl bei 20° und einer ionalen Stärke von 0,1 (NaNO_3)

Phenanthrolin					Dipyridyl			
	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log \beta_3$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log \beta_3$
H^+	4,95				4,49			
Mg^{2+}	1,2							
Ca^{2+}	0,7							
Pb^{2+}	4,65				2,9			
Mn^{2+}	4,13	3,48	2,7	10,3	2,6			
Fe^{2+}				21,3				17,45
Co^{2+}	7,25	6,70	5,95	19,90	6,06	5,36	4,60	16,02
Ni^{2+}	8,8	8,3	7,7	24,8	7,13	6,88	6,53	20,54
Cu^{2+}	9,25	6,75	5,35	21,35	8,0	5,60	3,48	17,0
Zn^{2+}	6,55	5,80	5,20	17,55	5,30	4,53	3,80	13,63
Cd^{2+}	5,78	5,04	4,10	14,92	4,25	3,6	2,7	10,55
Hg^{2+}	$(\log \beta_2 = 19,65)$		3,7	23,35	9,64	7,10	2,8	19,54
Cu^+					$(\log \beta_2 = 12,95)$			

Ni^{2+} : Die erhaltenen Zahlen stammen aus den Messungen mit der Quecksilber-Elektrode und mit der Metall-Ion-Austauschmethode (siehe auch Fig. 7).

Cu^{2+} : Die beiden Resultate mit der pHg-Methode ($\log K_2 = 5,48$ und $\log K_3 = 3,48$) sind in Übereinstimmung mit denjenigen aus Redox- ($\log K_3 = 3,49$) und Metall-Ion-Austausch-Messungen ($\log K_2 = 5,55$). Aus der Bruttobildungskonstante, die man auf Grund des Austausches mit «tren» erhielt, wurde der Wert von K_1 geschätzt.

Zn^{2+} : Zur Berechnung der Komplexbildungskonstanten wurde die kombinierte Komplexbildungskurve der drei verschiedenen Methoden verwendet (siehe Figur 8).

Cd^{2+} : K_1 wurde auch aus den Messungen mit drei verschiedenen Verfahren berechnet ($\log K_1$: 4,30, 4,21 und 4,25). K_2 und K_3 wurde aus der direkten pH-metrischen Titration erhalten.

Pb^{2+} : Mit der Bildung des 1:1-Komplexes entsteht, in Nitratmedium, ein schwerlöslicher Niederschlag.

Hg^{2+} : Die Bildungskonstanten des 1:1- und 1:2-Komplexes wurden aus Messungen mit einer Hg-Elektrode ermittelt. Der Wert für die Bruttobildungskonstante β_2 ($= 10^{16,75}$) stimmt sehr gut überein mit demjenigen, den man aus den Messungen des Austauschgleichgewichtes (IV) mit Hydroxyl-Ionen erhalten hat ($\beta_2 = 10^{16,65}$). K_3 lässt sich direkt aus pH-Messungen ermitteln.

C. Vergleich mit den Resultaten anderer Autoren

Im allgemeinen liegen unsere Werte etwas höher als diejenigen von IRVING & MELLOR²⁾. So z. B. betragen die Werte der Stabilitätskonstanten, die man mit Verteilungsmessungen erhalten hat, von Phenanthrolin mit Ni²⁺: $K_1 = 10^{8,0}$, $K_2 = 10^{8,0}$, $K_3 = 10^{7,9}$; mit Cd²⁺: $K_1 = 10^{5,17}$, $K_2 = 10^{4,83}$, $K_3 = 10^{4,26}$; mit Zn²⁺: $K_1 = 10^{6,3}$, $K_2 = 10^{5,65}$, $K_3 = 10^{4,26}$.

Diese Diskrepanz lässt sich nur teilweise mit der Differenz der gewählten Temperatur (20° statt 25°) erklären. Aus der VAN 'T HOFF'schen Gleichung ergibt sich nämlich für eine Zunahme der Temperatur von 20° auf 25° eine Abnahme der Stabilitätskonstante $\Delta \log K_i$ von:

$$\Delta \log K_i = 0,0125 \Delta H_i, \quad (33)$$

falls, wie hier, ΔH_i negativ ist. ΔH_i bedeutet die Reaktionswärme in Kcal/mol von ML_i aus ML_{i-1} und L. Da ΔH_i 5 bis 10 Kcal/mol beträgt, erkennt man, dass die Differenz der erwähnten Resultate nicht allein vom Temperaturunterschied herrühren kann. Vielmehr hat die Anwesenheit von komplexbildenden Anionen wie Acetat, Sulfat und teilweise Chlorid in den Lösungen für die Verteilungsmessungen die Messresultate beeinflusst. Die Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe dieser Anionen mit den Übergangsmetall-Ionen liegen oft bei 10^2 , so dass eine Verfälschung des genauen Wertes der Gleichgewichtskonstanten nicht verwunderlich ist. Die Lösungen enthalten nämlich neben den untersuchten Teilchen auch erhebliche Mengen anderer Komplexe. Die genannten Anionen wirken nicht nur komplexierend auf das freie Metall-Ion, sondern es bilden sich auch Mischkomplexe. Es ist darum unmöglich – im Gegensatz zum Fall, wo nur die 1:1-Komplexe mit Acetat und Sulfat auftreten – eine Korrektur der Stabilitätskonstanten vorzunehmen. Aus den gleichen Gründen können die letztthin von DALE & BANKS¹¹⁾ publizierten Resultate der Messungen, bei denen K₂SO₄ als indifferente Elektrolyt- und Acetat-Essigsäure-Mischungen als Puffer dienten, keine genauen Angaben über die Komplexbildungstendenz von Phenanthrolin liefern.

Die eigentliche Diskussion der Stabilitätskonstanten folgt in der nächsten Abhandlung dieser Reihe.

SUMMARY

The complex formation of Mg²⁺, Ca²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ and Cu⁺ with 1,10-Phenanthroline and α, α' -Dipyridil have been investigated using potentiometric measurements (20°, $\mu = 0,1$ (NaNO₃)). Since some of these complexes are formed in rather acid solution the usual procedure of pH titration would not be very suitable. For this reason displacement reactions have been measured in many cases. The results of these measurements are in good agreement with those obtained using the pHg-method or redox potential measurements.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

¹¹⁾ J. M. DALE & C. V. BANKS, Inorg. Chemistry 2, 591 (1963).