

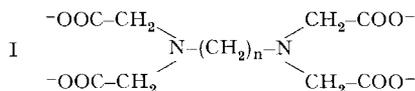
- [34] J. v. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* 47, 711 (1964); R. TSCHESCHE & E. LILIENWEISS, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck, frühere Lit. vgl. daselbst.
 [35] T. REICHSTEIN & C. W. SHOPPEE, *Discuss. Faraday Soc.* 1949, 305.
 [36] J. v. EUW *et al.*, *Helv.* 27, 1292, spez. Fussnote²⁾ (1944).
 [37] H. HEGEDÜS *et al.*, *Helv.* 34, 108 (1951).
 [38] E. v. ARX & R. NEHER, *Helv.* 39, 1664 (1956).
 [39] B. T. CROMWELL in K. PAECH & M. V. TRACEY, *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse*, Bd. 4, p. 367 ff., Springer Verlag 1955.
 [40] G. M. BARTON *et al.*, *Nature (London)* 170, 249 (1952).

195. Komplexe XXXV. Die Metallkomplexe der Tri- und der Tetramethyldiamin-NN'-tetraessigsäure

von F. L'Éplattenier und G. Anderegg

(28. VII. 64)

Einige Vorversuche haben deutlich gezeigt, dass die Lösungsstabilität der Komplexe der höheren EDTA-Homologen (siehe Formel I) mit zunehmender Gliederzahl n der Methylenkette nicht bei allen Metallionen im gleichen Ausmass vermindert wird.



($n = 2$: EDTA; $n = 3$: TMTA und $n = 4$: TETA; allgemeine Bezeichnung: L)

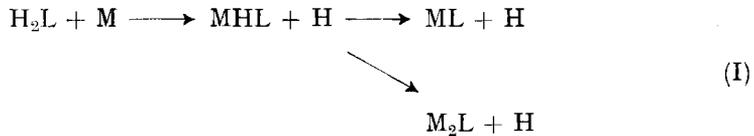
Die erhaltenen Resultate zeigen, dass die Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe der seltenen Erden, des Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} und Fe^{3+} beim Übergang von EDTA zu TMTA ungefähr um den Faktor 10^4 kleiner werden und dass bei den übrigen untersuchten Übergangsmetallen dieser Faktor maximal 10 beträgt. Bei TMTA wurden die Stabilitätskonstanten nach verschiedenen Methoden bestimmt. Die Übereinstimmung der Resultate war immer ausgezeichnet.

A. Verwendete Methoden. – 1. Die *Basizitätskonstanten* erhält man durch Auswertung der Neutralisationskurven von H_4L . Wie die Zahlen der Tabellen 1 und 2 erkennen lassen, ist die Deprotonierung der vierprotonigen Säure H_4L folgendermassen zu formulieren: a) Die Puffergebiete der Übergänge $\text{H}_4\text{L} \xrightarrow{K_4} \text{H}_3\text{L}^- \xrightarrow{K_3} \text{H}_2\text{L}^{2-}$ überlappen bei TMTA und TETA sehr stark; b) die weitere Deprotonierung von H_2L^{2-} geht in zwei getrennten Stufen vor sich. Die simultane Berechnung der Basizitätskonstanten K_4 und K_3 ($K_i = [\text{H}_i\text{L}]/[\text{H}_{i-1}\text{L}][\text{H}]$) erfolgt graphisch [1]¹⁾. K_2 und K_1 werden zuerst getrennt bestimmt, und zwar wie für eine einprotonige Säure. Diese in erster Näherung erhaltenen Werte werden dann für die exakte Ermittlung beider Konstanten eingesetzt, indem die eine Konstante unter Berücksichtigung der zweiten berechnet wird.

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1800.

Die endgültigen Werte stimmen mit den früher publizierten [2] nicht immer überein. Die schon untersuchten Gleichgewichte mit den Erdalkali-Kationen wurden aus diesem Grunde neu überprüft.

2. Nach der *pH-Methode* wird die Komplexbildung zwischen dem Metallion M und dem Liganden L untersucht, indem man Mischungen aus dem protonierten Liganden und dem Metallsalz alkalimetrisch titriert. Falls äquivalente Mengen des Metallions und des Liganden in der Mischung anwesend sind, nennt man die erhaltene Titrationskurve (*pH versus ml Titriermittel*) *Äquivalentkurve*. *Überschusskurven* erhält man mit einem grossen Überschuss an Metallion. Aus den Äquivalent- und Überschusskurven lassen sich die Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildungsreaktionen (I) wie folgt bestimmen:



Bei den Überschusskurven [1], da $[\text{M}]_t \gg [\text{L}]_t$, bleibt die freie Metallion-Konzentration praktisch konstant, so dass $[\text{M}]_t = [\text{M}]$ gilt. Daraus folgt, dass in den Ausdrücken: $K_{\text{MHL}} = [\text{MHL}]/[\text{M}] [\text{HL}]$ und $K_{\text{ML}} = [\text{ML}]/[\text{M}] [\text{L}]$ die Verhältnisse $[\text{MHL}]/[\text{HL}]$ und $[\text{ML}]/[\text{L}]$ während der ganzen Titration konstant bleiben. Es gelten dann für die Gleichgewichtskonstanten des ersten und des zweiten Reaktionsschrittes folgende Beziehungen:

$$K'_2 = \frac{[\text{H}_2\text{L}]}{[\text{H}] \{[\text{MHL}] + [\text{ML}]\}} = \frac{[\text{H}_2\text{L}]}{[\text{H}] [\text{HL}]} \left(\frac{1}{1 + K_{\text{MHL}} [\text{M}]} \right) \quad (1)$$

$$K'_1 = \frac{[\text{MHL}] + [\text{HL}]}{[\text{H}] \{[\text{ML}] + [\text{M}_2\text{L}] + [\text{L}]\}} = \frac{[\text{HL}]}{[\text{H}] [\text{L}]} \left(\frac{1 + K_{\text{MHL}} [\text{M}]}{1 + K_{\text{ML}} [\text{M}] + K_{\text{M}_2\text{L}} [\text{M}]^2} \right) \quad (2)$$

Diese scheinbaren Basizitätskonstanten K'_1 und K'_2 unterscheiden sich von den effektiven Basizitätskonstanten von L nur um den Faktor in runden Klammern. Die Auswertung der Messdaten erfolgt deshalb in gleicher Weise wie bei der Deprotonierung einer zweiprotonigen Säure. Solange das Teilchen M_2L nicht zu berücksichtigen ist, liefern K'_1 und K'_2 in Kombination mit K_1 und K_2 und der Gl. (1) und (2) die gesuchten K_{ML} - und K_{MHL} -Werte. Die Abwesenheit von polynuclearen Teilchen ist durch Vergleich von Überschuss- und Äquivalentkurven leicht zu beweisen.

Zur Berechnung von K_{ML} aus den Äquivalentkurven werden die aus (1) berechneten Werte von K_{MHL} in die stöchiometrischen Beziehungen (3), (4) und (5) eingesetzt:

$$[\text{M}]_t = [\text{M}] + [\text{MHL}] + [\text{ML}], \quad (3)$$

$$[\text{L}]_t = \alpha[\text{H}_2\text{L}] + [\text{MHL}] + [\text{ML}], \quad (4)$$

$$[\text{OH}]_t = \beta[\text{H}_2\text{L}] + [\text{MHL}] + 2[\text{ML}] + [\text{OH}] - [\text{H}], \quad (5)$$

$$\alpha = 1 + K_3[\text{H}] + K_3 K_4[\text{H}]^2 + K_2^{-1} [\text{H}]^{-1} + K_2^{-1} K_1^{-1} [\text{H}]^{-2},$$

$$\beta = -K_3 K_4[\text{H}]^2 - K_3[\text{H}] + K_2^{-1} [\text{H}]^{-1} + 2 K_2^{-1} K_1^{-1} [\text{H}]^{-2}.$$

Aus den obigen Beziehungen erhält man durch Substitution eine quadratische Gleichung für $[\text{H}_2\text{L}]$. Ist $[\text{H}_2\text{L}]$ bekannt, so sind $[\text{M}]$, $[\text{ML}]$ sowie die Konstante K_{ML} leicht erhältlich.

Die Zuverlässigkeit der Resultate hängt sehr stark vom Wert des Diskriminanten der quadratischen Gleichung $ax^2 + bx + c = 0$ ab; liegt dieser in der Gegend von Null, so sind die berechneten Werte für $[H_2L]$ bzw. für K_{ML} mit einem grossen Fehler behaftet. Diese Tatsache und der Fehler von K_{MHL} bewirken, dass die aus (3), (4) und (5) berechneten Werte für K_{ML} bei den verschiedenen Messpunkten nicht konstant bleiben.

Tabelle 1. *Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe mit TMTA bei 20° und $\mu = 0,1$ (KNO_3)*
pK von H_4L : 1,88; 2,47; 8,02 und 10,46

M	Äquivalentkurve		Überschusskurve		Austausch Polarog. m. «tren»		Hg- Elektrode	Redox
	$\log K_H$	$\log K_{ML}$	$\log K_{MHL}$	$\log K_{ML}$	$\log K_{ML}$	$\log K_{ML}$	$\log K_{ML}$	$\log K_{ML}$
Mg ²⁺			3,05	6,21				
Ca ²⁺			3,16	7,28				
Sr ²⁺			2,58	5,28				
Ba ²⁺			2,21	3,95				
Mn ²⁺			4,82	9,99				
Fe ²⁺		13,42	6,30	13,42				
Co ²⁺		15,54	*)			15,56		
Ni ²⁺			*)			18,15		
Cu ²⁺			*)		18,92			
Zn ²⁺		15,26	*)		{ 15,06**) 15,29	15,22	15,25	
Pb ²⁺	3,86	13,78			13,64		13,69	
Cd ²⁺	3,06	13,90			14,09			
Hg ²⁺	4,00						19,92	
Al ³⁺		16,33				16,31		
Fe ³⁺	2,45							21,61
La ³⁺	4,67	11,23		(10,93)				
Ce ³⁺	4,55	11,75			11,66			
Nd ³⁺	4,03	12,36			12,32	12,34		
Sm ³⁺		13,21			13,08	13,12		
Eu ³⁺		13,58			13,49			
Gd ³⁺		13,74			13,73	13,80		
Y ³⁺		14,40			14,26			
Dy ³⁺		14,72			14,67	14,60		
Er ³⁺					15,15	15,10		
Yb ³⁺					15,94	15,88		

*) Aus der Ü-Kurve erhält man für $\log K_H$: Co²⁺ ~ 2,4; Ni²⁺ ~ 2,2; Cu²⁺ ~ 2,2; Zn²⁺ ~ 2,5.

***) Mit Ca²⁺ als Hilfsmetall.

Wir haben deshalb ein Rechnungsverfahren verwendet, das die Bestimmung beider Konstanten aus den Äquivalentkurven erlaubte. Diese Methode ist auch für die Aufklärung von Gleichgewichten wichtig, wenn die Überschusskurven wegen zu starker Komplexbildung nicht auswertbar sind, d. h. wenn das Gleichgewicht in (I) ganz rechts liegt.

Anstelle von K_{MHL} wird in das Gleichungssystem (3), (4) und (5) mit (6) die Basizitätskonstante K_H von MHL eingesetzt, wobei für $[H_2L]$ eine lineare Gleichung entsteht:

$$[MHL] = K_H[H][ML]. \quad (6)$$

Die exakten K_H -Werte sind aber *a priori* nicht bekannt. Angenäherte Werte erhält man durch Vergleich der gemessenen Neutralisationskurven mit für eine Anzahl von K_H , K_{ML} -Wertepaaren berechneten Kurven. In Fig. 1 sind einige dieser Kurven für $\alpha = 1$ wiedergegeben, wobei der wahre Neutralisationsgrad \bar{g} von H_2L als Funktion des pH aufgetragen wird.

Das Verhältnis K_H/K_{ML} ist für die Form, dasjenige von $K_{ML}/K_1 K_2$ für die Lage der Kurve massgebend. Die Kurven in Fig. 1 gelten für $K_A = K_{ML}/K_1 K_2 = 10^{-10}$ und für

Tabelle 2. Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe mit TETA bei 20° und $\mu = 0,1$ (KNO_3)
 pK von H_4L : 1,90; 2,47; 9,05 und 10,66

M	Äquivalentkurve		Überschusskurve		
	log K_H	log K_{ML}	log K_{MHL}	log K_{ML}	log K_{M_2L}
Mg ²⁺	7,93	6,23	3,49	6,21	
Ca ²⁺	8,69	5,66	3,65		1,42
Sr ²⁺			2,82	4,42	
Ba ²⁺			2,58	3,77	
Mn ²⁺	5,47	9,53	5,44		1,82
Fe ²⁺		13,27			
Co ²⁺		15,69		15,63	
Ni ²⁺	2,35	17,36			
Cu ²⁺	4,19	*)			
Zn ²⁺	3,10	15,04	7,42	15,02	
Pb ²⁺	7,63	10,53	7,50		5,41
Cd ²⁺	5,50	12,02	6,79		2,20
Hg ²⁺		**)			
La ³⁺	7,70	9,13			

*) log $K_{ML} = 17,33$ mit der Austauschmethode bestimmt.

**) log $K_{ML} = 20,99$ aus pHg-Messungen.

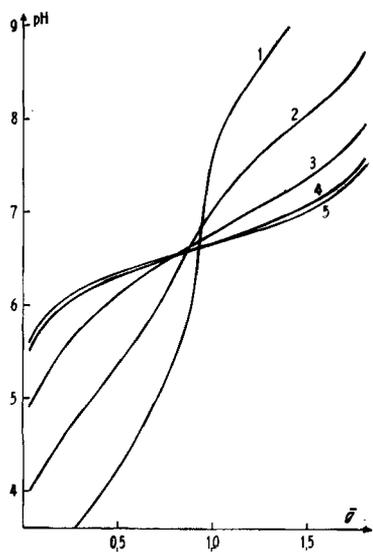


Fig. 1. Wahrer Neutralisationsgrad \bar{g} ($= (2[H_2L] + [HL] + [MHL]) / [L]_t$) als Funktion von pH
 $K_A = 10^{-10}$; $[M]_t = [L]_t = 10^{-3}$.

1. $K_H = 10^9$; 2. $K_H = 10^8$; 3. $K_H = 10^7$; 4. $K_H = 10^6$;
5. $K_H = 0$.

eine Gesamtkonzentration des Metallions und des Liganden von 10^{-3} M. Eine Verschiebung der Kurve um a pH-Einheiten ist dann notwendig, um die Übereinstimmung der theoretischen mit der experimentellen Kurve zu erreichen, falls $K_A = 10^{-10+2a}$ und $K_H = 10^{\log K_H+a}$ sind.

Wie erwartet, sind die Kurven asymmetrisch. Wenn durch Komplexbildung von L mit M zwei Protonen in einem Schritt abgegeben werden, was bedeutet, dass keine Hydrogenkomplexe auftreten, so wird die flacher verlaufende Kurve erhalten. Der approximative Wert für K_H wird in das Gleichungssystem (3), (4) und (5) für die Berechnung von K_{ML} eingesetzt, und K_H wird so lange variiert, bis die Standardabweichung der K_{ML} -Werte ein Minimum erreicht.

Für jeden Messpunkt kann K_{ML} als Funktion von K_H dargestellt werden. Alle diese Kurven (K_H , K_{ML}) schneiden sich, unter Berücksichtigung der unvermeidlichen experimentellen Fehler, in *cinem* Punkt, da das Einsetzen des richtigen K_H -Wertes für alle Messpunkte denselben Wert für K_{ML} ergeben muss. Falls K_H nicht bekannt ist, weil die entsprechende Kurvenschar fehlt, so beginnt man die Berechnung bei $K_H = 0$

Tabelle 3. Bestimmung der Bildungskonstante vom Pb(TMTA)-Komplex
Die Zahlen gelten für 20° und $\mu = 0,1$; $\log K_{MHL}^H = 3,86$

ml 0,1N KOH	pH	[ML] · 10 ⁴	[MHL] · 10 ⁴	[M] · 10 ⁴	[H ₂ L] · 10 ⁴	log K _A
0,30	3,658	1,45	2,31	6,24	5,86	-4,768
0,40	3,719	1,75	2,42	5,83	5,52	-4,703
0,50	3,783	2,08	2,49	5,43	5,18	-4,697
0,60	3,846	2,45	2,53	5,02	4,82	-4,685
0,70	3,914	2,85	2,52	4,63	4,47	-4,689
0,80	3,984	3,28	2,47	4,25	4,12	-4,693
0,90	4,054	3,74	2,39	3,87	3,77	-4,699
1,00	4,121	4,22	2,31	3,47	3,39	-4,687
1,10	4,197	4,73	2,18	3,09	3,03	-4,691
1,20	4,273	5,25	2,03	2,72	2,68	-4,689
1,30	4,360	5,80	1,83	2,37	2,34	-4,700
1,40	4,450	6,36	1,63	2,01	1,99	-4,698
1,50	4,552	6,94	1,41	1,65	1,64	-4,694
1,60	4,674	7,53	1,15	1,32	1,31	-4,709
1,70	4,825	8,13	0,89	0,98	0,98	-4,720

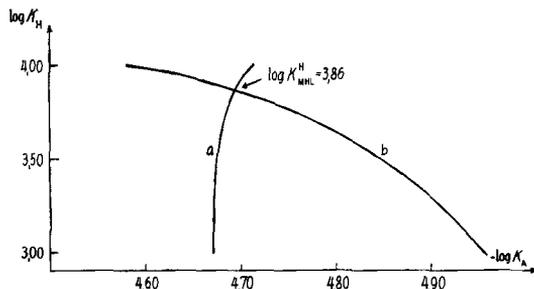


Fig. 2. Graphische Ermittlung der Konstante K_H des Pb-TMTA-Komplexes
Konzentrationen $[TMTA]_t$ und $[Pb]_t$ stets 10^{-3} ; Ionale Stärke = 0,1 (KNO_3).
Kurve a: $[KOH]_t = 2,50 \cdot 10^{-3}$; Kurve b: $[KOH]_t = 3,50 \cdot 10^{-3}$.

und erhöht K_H , bis sich die Kurven (K_H , K_{ML}) schneiden. Nach diesem letzteren Verfahren lässt sich leicht ein allgemeines Programm zur Berechnung von Bildungskonstanten aus einer Äquivalentkurve mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine ausarbeiten. Fig. 2 zeigt die graphische Bestimmung von K_H für Pb(TMTA) durch Auswertung zweier Punkte. Die entsprechende Berechnung mit dem so erhaltenen K_H -Wert (siehe Tab. 3) ergibt für jeden Messpunkt praktisch denselben K_{ML} -Wert.

Bemerkung: Bei der Anwendung der BJERRUM'schen Methode [3] wird die Anwesenheit von protonierten Komplexen nicht berücksichtigt. Dies hat zur Folge, dass, wenn nach dieser Methode die Messungen an Systemen, wo auch Hydrogenkomplexe anwesend sind, ausgewertet werden, «abnorme» Komplexbildungskurven entstehen. Wir können das leicht zeigen für den Fall, wo nur 1:1-Komplexe gebildet werden, indem einige Kurven von Fig. 1 in die entsprechenden Komplexbildungskurven nach BJERRUM transformiert werden. Man macht dabei von folgenden Beziehungen Gebrauch:

$$\bar{n} = \bar{g}/2 \quad (7)$$

und $pL = -\log [L] = \log ([L]_t(1-\bar{g}/2)) + 2 \text{ pH} - \log K_1 K_2$.

Es zeigt sich (siehe Fig. 3), dass die Komplexbildungskurve zu steil verläuft, falls Hydrogenkomplexe vorhanden sind.

Viel komplizierter werden natürlich die Verhältnisse, wenn neben 1:1- noch 1:2- und 1:3-Komplexe mit den entsprechenden Hydrogenkomplexen auftreten.

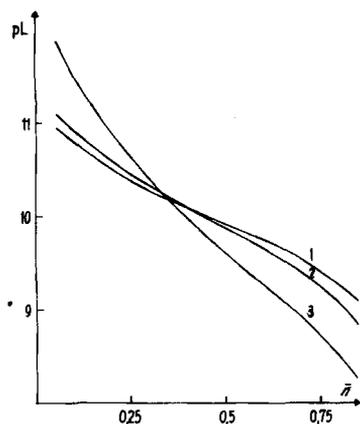
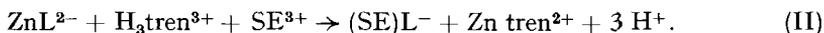


Fig. 3. Die Komplexbildungskurven bei Vernachlässigung der gebildeten Hydrogenkomplexe aus den Daten der Fig. 1 für $K_1 K_2 = 10^{20}$ berechnet

1. $K_H = 0$; 2. $K_H = 10^6$; 3. $K_H = 10^7$.

3. In Fällen, bei denen Chelatkomplexe von hoher Stabilität entstehen und eine direkte pH-metrische Untersuchung nicht mehr möglich ist, können die Stabilitätskonstanten dieser Komplexe durch eine *Ligandenverdrängungsmethode* [4] bestimmt werden. Zum Gemisch des Metallions M und des Liganden L gibt man einen Hilfskomplexbildner hinzu, welcher in alkalischem Milieu mit M stärkere Komplexe als L zu bilden vermag. Auch hier wurde das Trihydrochlorid des β , β' , β'' -Triaminotriäthylamins verwendet (Abkürzung H_3tren Cl₃). Haben wir die Wasserstoffionen, die bei der Bildung von ML frei werden, neutralisiert, so enthält die Lösung vor allem die Teilchen ML und H_3tren . Titriert man weiter, so tritt man in das Puffergebiet ein, aus dem sich die gesuchte Austauschkonstante berechnen lässt. Liegt das Puffergebiet des Austausches zu hoch, so dass noch andere Reaktionen, z. B. die Deprotonierung von H_3tren , zu berücksichtigen sind, so kann man durch Zugabe eines Metallions M', das nur mit L Komplexe bildet, wie z. B. Ca^{2+} , die Reaktion zu günstigeren pH-Werten

verschieben. Die Austauschkonstante ergibt dann in Kombination mit der Komplexbildungskonstante des Amins mit M und H, und eventuell mit derjenigen von M'L, die gesuchte Konstante K_{ML} . Derart wurden die Bildungskonstanten von Cu^{2+} mit TMTA und mit TETA, und von Zn^{2+} und Cd^{2+} mit TMTA erhalten. Als Hilfsmetallion M' wurde bei der Bestimmung von K_{CuL} Ca^{2+} und in den andern Fällen La^{3+} verwendet. Um die TMTA-Komplexe der seltenen Erden (= SE) zu untersuchen, wurde das Gemisch von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, H_4L und $\text{H}_3\text{tren Cl}_3$ in Gegenwart von $\text{SE}(\text{NO}_3)_3$ neutralisiert. Das Puffergebiet des Austausches liegt bei pH 5 bis 8, und es spielt sich dabei folgender Prozess ab:



Die Austauschkonstante dieser Reaktion ermöglicht dann die Berechnung der Stabilitätskonstante des untersuchten Metallions:

$$K_{(\text{SE})\text{L}} = [(\text{SE})\text{L}]/[\text{SE}][\text{L}] = K_{\text{II}} K_1^* K_2^* K_3^*/K_{\text{Zn tren}},$$

mit K_i^* als der i-ten Basizitätskonstante von 'tren'. Die erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 1 angegeben; sie stimmen mit den Resultaten, die aus der direkten Auswertung der Äquivalentkurven sowie aus den polarographischen Messungen erhalten wurden, sehr gut überein. Aus den Überschusskurven erhält man dagegen für K_{ML} zu kleine Werte. Beim La^{3+} z. B. ergibt sich für $\log K_{ML} = 10,93$ anstatt 11,23. Sehr wahrscheinlich verursacht der Ersatz von 60% des indifferenten Elektrolyten durch das Nitrat der seltenen Erde ($c = 1,10^{-2}$, $\mu = 0,06$) wegen der hohen Ladung des Kations eine Änderung des ionalen Mediums und somit der Aktivitätskoeffizienten und der Konzentrationskonstante.

4. Ausser bei Ni^{2+} , wo noch keine anderen Angaben bekannt waren, wurden die *polarographischen Messungen* mit TMTA als Liganden zur Kontrolle durchgeführt. Polarographisch [5] wird die Konzentration des freien Metallions M in einem Gemisch von M, M* und L gemessen. Dann wird die Lage des Gleichgewichtes:



und dessen Konstante ermittelt. M* und M sind dabei zwei verschiedene Metallionen mit genügend weit auseinanderliegenden Abscheidungspotentialen. Die Höhe der ersten Welle ergibt die Konzentration [M], während die Konzentration der übrigen Reaktionspartner in (III) mit den stöchiometrischen Gleichungen (8), (9), (10) berechnet werden.

$$[\text{M}]_t = [\text{M}] + \gamma[\text{ML}], \quad (8)$$

$$[\text{M}^*]_t = [\text{M}^*] + \gamma^*[\text{M}^*\text{L}], \quad (9)$$

$$[\text{L}]_t = \gamma[\text{ML}] + \gamma^*[\text{M}^*\text{L}]. \quad (10)$$

γ und γ^* sind die Verteilungskoeffizienten für die eventuellen Hydrogenkomplexe. Die totale Konzentration des Komplexbildners war stets der einen oder der anderen Metallkonzentration äquivalent. Die experimentellen Bedingungen wurden so gewählt, dass L vollständig komplexgebunden ist und dass die Metallionen M und M* noch keine Hydroxokomplexe bilden. Mit TMTA als Komplexbildner sind folgende Metallkombinationen untersucht worden: Cd^{2+} mit Zn^{2+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} und Dy^{3+} ; Zn^{2+} mit Co^{2+} , Al^{3+} , Er^{3+} und Yb^{3+} ; Cu^{2+} mit Ni^{2+} . Aus den Stabilitätskonstanten von Cd^{2+} ,

Zn^{2+} und Cu^{2+} in Kombination mit den Austauschkonstanten von (III) wird die Stabilitätskonstante K_{M^*L} mit (11) berechnet:

$$K_{M^*L} = K_{III} K_{ML}. \quad (11)$$

5. *Anwendung der pHg-Methode* [6]. Eine weitere Möglichkeit, die Stabilitätskonstanten K_{ML} zu bestimmen, ergibt die Untersuchung der Konkurrenzreaktion zwischen Hg^{2+} und einem zweiten Metallion mit dem Komplexbildner L, d.h. die Anwendung der Reaktion (III) auf $M = Hg^{2+}$. Obwohl die HgL -Komplexe sehr stabil sind und die freigesetzte Menge an Hg^{2+} sehr klein ist, ist letztere potentiometrisch mit einer Hg-Elektrode genau erfassbar. Man mischt die TMFTA-Komplexe von M und M^* , fügt überschüssiges M^* hinzu und misst das Gleichgewicht (III) in der Lösung. Für $M^* = Pb^{2+}$ oder Zn^{2+} ist die freigesetzte Menge $[Hg^{2+}]$ so klein, dass sie in den stöchiometrischen Beziehungen (8), (9) und (10) vernachlässigt werden kann. Mit den drei Gleichungen (8), (9), (10), dem pH-Wert und den Verteilungskoeffizienten γ und γ^* können die Konzentrationen von HgL , M^*L und M^* berechnet werden. Die gesuchten Stabilitätskonstanten sind dann aus Gleichung (11) erhältlich.

6. Zur Ermittlung der Bildungskonstante des Eisen(III)-Komplexes wurden *Redoxpotentialmessungen* [7] an Gemischen von zwei- und dreiwertigem Eisen in Anwesenheit eines Überschusses an Komplexbildner durchgeführt.

Das Potential sowie das pH der ungepufferten Mischungen wurden durch Zugabe bekannter Mengen $Fe(NO_3)_3$ bzw. $NaHCO_3$ variiert.

Bei bekanntem Ligandüberschuss lässt sich die freie Eisen(II)-Konzentration aus den Stabilitätskonstanten des Eisen(II)-Komplexes und aus den Basizitätskonstanten

Tabelle 4. *Bestimmung der Stabilitätskonstante des Eisen(III)-Komplexes mittels Redoxmessungen*

Die Zahlen gelten für eine ionale Stärke von $\mu = 0,1$ (KCl) und 20°

$[Fe^{II}]_t = 10^{-3}$; $[TMFTA]_t = 10^{-3}$; $E_0 = 402,9$ mV

ml 0,1M $Fe(NO_3)_3$	pH	- E (mV)	- log $[Fe^{3+}]$	- log [L]	log K_{ML}^M
0,20	5,468	115,5	15,05	10,28	21,631
0,30	5,410	104,2	14,72	10,43	21,626
0,40	5,124	96,1	13,98	11,04	21,622
0,50	4,627	88,0	12,87	12,04	21,608
0,60	4,322	80,0	12,17	12,66	21,604
0,70	4,158	71,7	11,78	12,98	21,598
0,80	4,015	62,9	11,45	13,26	21,602
0,80	4,211	69,1	11,78	12,92	21,590
0,80	4,344	71,9	12,01	12,68	21,589
0,80	4,798	76,4	12,89	11,80	21,592
0,80	5,937	78,4	15,15	9,54	21,594
0,90	5,310	74,3	13,81	10,82	21,584
1,00	4,592	69,0	12,31	12,28	21,588
1,10	4,366	63,4	11,83	12,72	21,584
1,20	4,212	56,8	11,47	13,04	21,584
1,30	4,072	49,1	11,17	13,31	21,584
1,40	3,720	25,2	10,51	13,95	21,584
1,50	3,570	9,6	10,18	14,26	21,585
1,50	3,600	12,9	10,25	14,20	21,598
1,50	3,837	30,0	10,64	13,78	21,580

von L berechnen. Sind $[\text{Fe}^{3+}]$ und $[\text{Fe}^{2+}]$ sehr klein, dann wird die Auswertung besonders einfach, da die freie Ligandkonzentration aus der Differenz $= [\text{L}]_t - [\text{Fe}^{\text{II}}]_t - [\text{Fe}^{\text{III}}]_t$ berechnet werden kann.

Da im untersuchten pH-Bereich die Konzentration des Eisen(III)-Komplexes identisch mit der totalen Eisen(III)-Menge war, sind alle Grössen für die Bestimmung der Bildungskonstante des Eisen(III)-Komplexes bekannt. Als Mittelwert für diese Konstante wurde $\log K_{\text{FeL}} = 21,61$ erhalten. Die Berechnung einer Titration ist in Tabelle 4 wiedergegeben.

B. Schlussbemerkungen. – Die Zahlen der Tabelle 1 zeigen eindeutig, dass unter Berücksichtigung der unvermeidlichen experimentellen Fehler die verschiedenen Methoden gleiche Resultate liefern. Austauschmethoden sind im allgemeinen ungenauer, da für die Berechnung der Bildungskonstanten viel mehr Teilchen zu berücksichtigen sind.

Bei den direkten pH-Methoden ist eine Bestimmung der Bildungskonstanten nur möglich, wenn alle Teilchen, die zu berücksichtigen sind, in vergleichbarer Konzentration auftreten. Wenn aber das Metallion eine grosse Affinität zum Liganden zeigt, so wird der Ligand schon beim Mischen mit M völlig komplexiert; $[\text{L}]$ ist dann praktisch gleich null, was eine Bestimmung von K_{MeL} aus Äquivalent- und Überschussskurven verunmöglicht. In solchen Fällen ist es manchmal noch möglich, wenigstens einen angenäherten Wert für den pK des protonierten Komplexes aus den Überschussskurven zu ermitteln.

Die eigentliche Diskussion der Stabilitätskonstanten folgt in der nächsten Abhandlung dieser Reihe [8].

Herrn Prof. G. SCHWARZENBACH sei für das entgegengebrachte Interesse bestens gedankt. Die Diplomanden G. BONAVIA, P. LAGLER und P. SEMADENTI haben experimentell mitgearbeitet und mit grosser Sorgfalt und Geduld die potentiometrischen Messungen ausgeführt.

SUMMARY

The stability constants of the complexes formed by different metal ions with ligands of the type $(-\text{OOC}-\text{CH}_2)_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}=(\text{CH}_2-\text{COO}^-)$, with $n = 3$ and 4 , have been determined. In the case of trimethylenediamine-NNN'N'-tetraacetate, complex formation has been investigated using 5 different methods. The results from all these methods are coincident.

Laboratorium für anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **33**, 947 (1950).
- [2] G. SCHWARZENBACH & H. ACKERMANN, *Helv.* **31**, 1029 (1948).
- [3] J. BJERRUM, «Metal ammine formation in aqueous solution», P. Haase and Son, Kopenhagen 1941.
- [4] H. ACKERMANN & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **32**, 1544 (1949); G. SCHWARZENBACH & E. FREITAG, *Helv.* **34**, 1492, 1503 (1951).
- [5] G. SCHWARZENBACH, R. GUT & G. ANDEREGG, *Helv.* **37**, 937 (1954).
- [6] G. SCHWARZENBACH & G. ANDEREGG, *Helv.* **40**, 1773 (1957).
- [7] G. SCHWARZENBACH & J. HELLER, *Helv.* **34**, 576 (1951).
- [8] G. ANDEREGG, *Helv.* **47**, 1801 (1964).