

## 22. Die qualitative Untersuchung der Protonierungs- und der Komplexbildungs-Funktion

von G. Anderegg [1]

(7. XII. 64)

### A. Die Protonierungs- und die Bildungs-Funktion. Die Äquivalenz der zwei Funktionen

Um die Ergebnisse der zur Aufklärung der Gleichgewichte zwischen Metallion und Ligand in Lösung ausgeführten Messungen graphisch wiedergeben zu können, wählt man Titrationsverfahren, bei denen nur eine Grösse, z. B. die Konzentration eines Reaktanden, kontinuierlich verändert wird. Die Verschiebung des Gleichgewichtes bei der Zugabe des Titrationsmittels lässt sich mit Hilfe einer auf freie Metallion- bzw. Ligand-Konzentration ansprechenden Elektrode verfolgen. Im allgemeinen ist es aber unmöglich, die entsprechende Elektrode zu finden, so dass man sich oft mit einer auf Wasserstoffionen ansprechenden Glaselektrode begnügt, und zwar dann, wenn der Ligand im messbaren pH-Bereich protoniert werden kann. Dies ist aber bei fast allen Liganden der Fall. Als Titrationsmittel wird dann eine starke Säure oder Base verwendet. Die Messpunkte einer Titration liefern dabei eine sogenannte Titrationskurve, wenn pH *versus* Konzentration des Titriermittels aufgetragen wird. Treten in der Kurve Sprünge auf, so kann man genaue Angaben über die Stöchiometrie der entstandenen Komplexe machen sowie auch die approximativen Werte der Stabilitätskonstanten abschätzen. Im allgemeinen ist es aber nicht möglich, auf Grund dieser graphischen Darstellung alle Reaktionen zwischen Metallion und Ligand zu erkennen, auch wenn man eine Serie von Titrations mit beliebig variiertem Anfangskonzentration ausgeführt hat. Die Messdaten werden deshalb sehr oft zur Berechnung anderer Funktionen verwendet, und zwar so, dass die graphische Darstellung etwas aufschlussreicher wird. Liegen z. B. nur mononucleare Teilchen vor, so können die Messdaten solcherart graphisch dargestellt werden, dass alle gemessenen Punkte innerhalb des experimentellen Fehlers auf einer einzigen Kurve liegen. Die Kurve ist dann für das betrachtete System invariant. Funktionen, die diese Bedingung erfüllen, sind die Protonierungs- und die Komplexbildungs-Funktion. Falls auch mehrkernige Teilchen anwesend sind, werden andere Funktionen herangezogen, die hier nicht diskutiert werden sollen, da in allen diesen speziellen Fällen keine Invarianz der soeben genannten Funktionen besteht.

Solche graphischen Darstellungen besitzen verschiedene Eigentümlichkeiten (Symmetrie, Wendepunkte usw.), die man, wie weiter unten gezeigt wird, zur qualitativen Kontrolle der gemessenen Kurve benützen kann. Um diese qualitativen Betrachtungen leicht verständlich zu machen, werden zuerst die nötigen Beziehungen zwischen den Komplex-Ionen in Lösung abgeleitet. Zu diesem Zweck werden alle Teilchen der allgemeinen Formel  $M_qH_pL_n$  mit  $q = 0, 1, 2, \dots Q$ ;  $p = -P_1, -P_1 + 1,$

..., 0, 1, ...  $P_2$  und  $n = 0, 1, 2, \dots N$  für jedes Gleichgewichtsgemisch zwischen einem Metallion M und einem Ligand L berücksichtigt. Die eventuell koordinierten Wassermolekeln werden nicht berücksichtigt. Dabei ist  $Q$  der maximale Polymerisationsgrad,  $N$  die maximale Anzahl Ligandmolekeln und  $P_2$  die maximale Anzahl dissozierbarer Protonen des in der Lösung vorhandenen Assoziates. Negative Werte für  $p$  entsprechen dabei Hydroxokomplexen:  $M_q H_{-p} L_n = M_q(OH)_p L_n$ . Bei einem betrachteten System bezeichnet man mit  $P_1$  die maximale Anzahl der an ein Teilchen gebundenen Hydroxylionen. In dieser Berechnung werden natürlich auch die freien Hydroxylionen ( $q = 0, n = 0, p = -1$ ) und Wasserstoffionen ( $q = 0, n = 0, p = 1$ ) berücksichtigt, womit für jedes System  $P_1$  und  $P_2$  immer mindestens eins betragen. Zum Studium der Gleichgewichte benützt man Lösungen bekannter totaler Konzentrationen des Metallions  $[M]_t$ , des Liganden  $[L]_t$  und der jeweils hinzugefügten Mineralsäure  $[H]_t$  oder Base  $[OH]_t$ . Die totalen Konzentrationen sind für gegebene Stabilitätskonstanten:

$$\beta_{qp n} = \frac{[M_q H_p L_n]}{[M]^q [H]^p [L]^n} \quad (1)$$

durch folgende Beziehungen:

$$[M]_t = \sum_{q=0}^Q \sum_{p=-P_1}^{P_2} \sum_{n=0}^N \beta_{qp n} [M]^q [H]^p [L]^n \quad (2)$$

$$[L]_t = \sum_{q=0}^Q \sum_{p=-P_1}^{P_2} \sum_{n=0}^N n \beta_{qp n} [M]^q [H]^p [L]^n \quad (3)$$

$$[H]_t = \sum_{q=0}^Q \sum_{p=-P_1}^{P_2} \sum_{n=0}^N p \beta_{qp n} [M]^q [H]^p [L]^n \quad (4)$$

$$[OH]_t = \sum_{q=0}^Q \sum_{p=-P_1}^{P_2} \sum_{n=0}^N (P - p) \beta_{qp n} [M]^q [H]^p [L]^n \quad (5)$$

mit den Konzentrationen des freien Metallions, des freien Wasserstoffions und des freien Liganden verknüpft. Gleichung (4) bezieht sich auf Titrationsen des Gemisches des Liganden L und des Metallsalzes mit Mineralsäure. Wenn der Ligand in der  $P$ -fach protonierten Form eingebracht wird, wird mit Lauge titriert und es gilt dann Gl. (5). Die Titrationskurve erhält man durch Auftragen der für jeden Messpunkt jeweils zugefügten Menge Lauge  $[OH]_t$  oder Säure  $[H]_t$  versus pH. Aus praktischen Gründen wird als Masseinheit der  $[OH]_t$ -Skala  $[OH]_t/[L] = a$  gewählt. Der Wert von  $a$  ergibt dann die durchschnittliche Anzahl scheinbar neutralisierter Protonen von  $H_f L$ . Für dieses Verhältnis, das man scheinbaren Neutralisationsgrad des Systems nennt, erhält man aus den oben angegebenen Beziehungen:

$$\frac{[OH]_t}{[L]_t} = \frac{\sum_{q=0}^Q \sum_{p=-P_2}^{P_2} \sum_{n=0}^N (P-p) \beta_{pqn} [M]^q [H]^p [L]^n}{\sum_{q=0}^Q \sum_{p=-P_2}^{P_2} \sum_{n=0}^N n \beta_{pqn} [M]^q [H]^p [L]^n} = a \quad (6)$$

In analoger Weise erhält man bei der Titration von L mit Mineralsäure für den sogenannten scheinbaren Protonierungsgrad:

$$\frac{[\text{H}]_t}{[\text{L}]_t} = \frac{\sum_{q=0}^Q \sum_{p=-P_2}^{P_2} \sum_{n=0}^N p \beta_{qp n} [\text{M}]^q [\text{H}]^p [\text{L}]^n}{\sum_{q=0}^Q \sum_{p=-P_2}^{P_2} \sum_{n=0}^N n \beta_{qp n} [\text{M}]^q [\text{H}]^p [\text{L}]^n} \quad (7)$$

Wenn in dem betrachteten Gemisch kein Metallion anwesend ist, handelt es sich bei der Titration nur um eine Neutralisation bzw. Protonierung des Liganden, und in (6) und (7) werden alle Summanden mit  $q > 0$  gleich Null. Gewöhnlich sind  $\text{H}_p\text{L}$  sowie die verschiedenen Deprotonierungsprodukte monomer, so dass  $N = 1$  wird und im Nenner von (6) und (7)  $[\text{L}]$  als Faktor ausserhalb der Summe gebracht werden kann. Im Zähler ist dies nur möglich, wenn alle Summanden mit  $n = 0$ , d. h.  $[\text{H}]$  und  $[\text{OH}]$  vernachlässigbar klein sind. Falls diese Bedingung erfüllt ist, wird  $[\text{OH}]_t/[\text{L}]_t$  und  $[\text{H}]_t/[\text{L}]_t$ , da in diesen Beziehungen  $[\text{L}]$  nicht mehr erscheint, eine Funktion von  $[\text{H}]$ , die unabhängig von der totalen Ligandkonzentration ist. Im allgemeinen kann man aber an Stelle von (6) und (7) die folgenden Ausdrücke verwenden:

$$\frac{[\text{OH}]_t - [\text{OH}] + [\text{H}]}{[\text{L}]_t} \quad \text{anstatt} \quad \frac{[\text{OH}]_t}{[\text{L}]_t} \quad (8)$$

und

$$\frac{[\text{H}]_t - [\text{H}] + [\text{OH}]}{[\text{L}]_t} \quad \text{anstatt} \quad \frac{[\text{H}]_t}{[\text{L}]_t}, \quad (9)$$

da bei diesen  $[\text{L}]$  im Nenner und Zähler gestrichen werden kann.

Die Messresultate, dargestellt in einem Koordinatensystem  $x, y$  mit

$$x = \frac{[\text{H}]_t - [\text{H}] + [\text{OH}]}{[\text{L}]_t} = \bar{p}$$

(Protonierungsgrad des Liganden) und  $y = \text{pH}$ , ergeben dann die sogenannte Protonierungskurve, die auf  $[\text{L}]_t$ -Änderungen invariant ist. Diese lässt sich auch aus dem wahren Neutralisationsgrad:

$$\frac{[\text{OH}]_t + [\text{H}] - [\text{OH}]}{[\text{L}]_t} \quad (10)$$

durch die Umformung:

$$x = P - \frac{[\text{OH}]_t + [\text{H}] - [\text{OH}]}{[\text{L}]_t} \quad (11)$$

berechnen. Für ein gegebenes pH und gleichen Liganden sind Protonierungsgrad und wahrer Neutralisationsgrad zu  $P$  komplementär. Die Protonierungskurve für ein gegebenes System (ohne Metallion!) ist von der totalen Ligandkonzentration unabhängig, sofern nur mononucleare Teilchen vorliegen. Hingegen sind die Protonierungskurven von Systemen, die ein Metallion enthalten, nicht mehr invariant bezüglich  $[\text{M}]_t$  und  $[\text{L}]_t$ , wenn die Konzentration des nicht gebundenen Metallions nicht konstant ist. Für Systeme, in denen nur unprotonierte Metallkomplexe vorliegen, erhält man durch Kombination der Gleichungen (1) bis (5) eine ähnliche funktionelle Abhängigkeit wie bei der einfachen Neutralisation einer Säure  $\text{H}_p\text{L}$ . Die erhaltene Funktion ist für jede Änderung von  $[\text{M}]_t$  und  $[\text{L}]_t$  invariant. Es handelt sich dabei um Mischungen, in denen das Metallion nie im Überschuss vorliegt, so dass Hydroxo-

komplexe  $M_q(OH)_{-p}$  während der Titration nicht entstehen können. Diese Systeme sind speziell von BJERRUM [2] studiert worden.

Man definiert als Komplexbildungsgrad des Systems das Verhältnis:

$$\bar{n} = \frac{[L]_t - \sum_{p=0}^P \beta_{0,p1} [H]^p [L]}{[M]_t} = \frac{\sum_{q=1}^Q \sum_{p=0}^{P_2} \sum_{n=0}^N n \beta_{qp,n} [M]^q [H]^p [L]^n}{\sum_{q=0}^Q \sum_{p=0}^{P_2} \sum_{n=0}^N q \beta_{qp,n} [M]^q [H]^p [L]^n}, \quad (12)$$

d. h. die durchschnittliche Anzahl der gebundenen Ligandmolekeln pro Metallion. Im Nenner und Zähler des letzten Ausdrucks erscheinen nur die Konzentrationen der Metallkomplexe. Da man es nur mit unprotonierten Komplexen zu tun hat, wird  $p$  für  $q > 0$  den Wert Null annehmen und  $[H]^p$  immer 1 betragen. Wenn nur monomere Metallkomplexe vorhanden sind, dann ist  $Q = 1$ , was erlaubt, im letzten Ausdruck von Gl. (12) durch Kürzung die Metallion-Konzentration zu streichen. Man erhält damit für  $\bar{n}$  eine Funktion von  $[L]$  allein, die auf Änderungen der totalen Konzentrationen der Reaktanden invariant ist. Die Konzentration des freien Liganden  $[L]$  lässt sich für Systeme, die nur Metallkomplexe mit  $P = 0$  und  $Q = 1$  aufweisen, sehr leicht aus den bekannten Messdaten  $pH$ ,  $[L]_t$ ,  $[OH]$ ,  $[H]$ , bzw.  $[H]_t$  berechnen:

$$[L] = \frac{[H]_t + [OH] - [H]}{\sum_{q=0}^1 \sum_{p=0}^{P_2} p \beta_{qp1} [H]^p}. \quad (13)$$

Diese Beziehung erhält man aus (4), indem man zuerst alle Teilchen mit  $n = 0$  auf die linke Seite und dann  $[L]$  als Faktor ausserhalb der Summe bringt. Da  $p$  für alle Metallkomplexe den Wert Null besitzt, fallen im Nenner die entsprechenden Summanden auch weg, wodurch nur die verschiedenen protonierten  $H_pL$  bleiben und die folgende Gleichung erhalten wird:

$$[L] = \frac{[H]_t + [OH] - [H]}{\sum_{p=0}^p p \beta_{0,p1} [H]^p} \quad (14)$$

solange der Ligand nur monomer vorliegt ( $N = 1!$ ).

Aus  $[OH]_t$  erhält man dagegen:

$$[L] = \frac{P [L]_t - [OH]_t - [H] + [OH]}{\sum_{p=0}^p p \beta_{0,p1} [H]^p}. \quad (15)$$

Die pH-Methode liefert also als erstes Bestimmungsstück für die Berechnung der Komplexbildungskonstante die Grösse  $[L]$ .

Gleichung (12) lässt sich zusätzlich so umformen:

$$\sum_{n=0}^N (\bar{n} - n) \beta_{1,0,n} [L]^n = 0, \quad (16)$$

und bildet mit (15) oder (14) das Paar der wichtigen Beziehungen zur Bestimmung

der Stabilitätskonstanten. In gleicher Weise erhält man aus der Definition des Protonierungsgrades mit (7):

$$\sum_{p=0}^P (\bar{p} - p) \beta_{0,p,1} [\text{H}]^p = 0. \quad (17)$$

[H] erhält man unmittelbar aus dem pH-Wert.

In den verschiedenen Summanden von (16) und (17) wird nur *ein* Index, d. h.  $n$  bzw.  $p$  variiert. Die zwei anderen Indices sind in diesem Fall unnötig und werden deshalb weggelassen. An Stelle von  $\beta_{1,0,n}$  schreibt man  $\beta_n$  und von  $\beta_{0,p,1}$   $\beta_p$  oder besser  $\kappa_p$ .

Die Analogie von (16) und (17) ist leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass die Gleichgewichte, die damit beschrieben werden, ähnlich sind. In beiden Fällen kann ein zentraler Kern (Metallion oder Base) mehrere Teilchen (Liganden oder Protonen) anlagern. Die Voraussetzung, dass nur unprotonierte Komplexe in dem betrachteten System vorkommen, gestattet die Auflösung von (4) nach [L]. Im allgemeinen sind aber auch Hydrogen- und Hydroxo-Komplexe vorhanden, so dass mit den angegebenen Beziehungen die Aufklärung der Komplexgleichgewichte unlösbar ist. Es werden dann am besten sogenannte Überschusskurven aufgenommen [3]. Durch Anwendung eines grossen Überschusses der Metallion-Konzentration, so dass sich diese durch Komplexbildung kaum ändert, wird der Protonierungsgrad  $\bar{p}$  für ein gegebenes  $[\text{M}]_t$  nur eine Funktion der Wasserstoffion-Konzentration sein, falls  $N = 1$  ist.

$$\bar{p} = \frac{\sum_{q=0}^Q \sum_{p=-P_1}^{P_1} \sum_{n=1}^N p \beta_{qp,n} [\text{M}]^q [\text{H}]^p [\text{L}]^n}{\sum_{q=0}^Q \sum_{p=-P_1}^{P_1} \sum_{n=0}^N n \beta_{qp,n} [\text{M}]^q [\text{H}]^p [\text{L}]^n}. \quad (18)$$

Die letzte Bedingung ist in Anbetracht des grossen Überschusses der Metallion-Konzentration erfüllt. Da [M] konstant ist, bleibt während der Titration das Verhältnis (19) konstant:

$$\sum_{q=0}^Q \beta_{qp,1} [\text{M}]^q / \sum_{q=0}^Q \beta_{q,0,1} [\text{M}]^q = \beta'_{p,1}, \quad (19)$$

wodurch (18) in folgende Gleichung umgeformt werden kann:

$$\bar{p} = \frac{\sum_{p=0}^P p \beta'_{p,1} \cdot [\text{H}]^p}{\sum_{p=0}^P \beta'_{p,1} [\text{H}]^p}, \quad (20)$$

aus welcher wiederum eine Beziehung des Typus (17) gewonnen werden kann. Mit dieser Beziehung kann man nun auch die meisten Gleichgewichte mit protonierten Metallkomplexen aufklären. Es bleiben ausserhalb dieser Schemata nur einige spezielle Systeme, z. B. wenn protonierte 1:2-Metallkomplexe anwesend sind, die von Fall zu Fall eine andere Prozedur zur Aufklärung der Gleichgewichte verlangen. Diese Ausnahmen werden hier nicht besprochen. Neben den Stabilitätskonstanten  $\beta_n$

und  $\kappa_p$  werden oft die Stufengleichgewichtskonstanten  $K_n$  (oder  $K_p$ ) verwendet. Sie beziehen sich auf das  $n$ -te (oder  $p$ -te) Stufengleichgewicht der Form:



oder



womit gilt:

$$K_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}][\text{L}]} \quad \text{und} \quad K_p = \frac{[\text{H}_p \text{L}]}{[\text{H}_{p-1} \text{L}][\text{H}]} . \quad (21)$$

### B. Graphische Darstellung der Komplexbildungskurve

Bei der Diskussion der zwei äquivalenten Funktionen (16) und (17) wird einfachheitshalber für beide der Ausdruck Komplexbildungsfunktion des betrachteten Systems verwendet. Die zugehörige graphische Darstellung ( $\bar{n}$ ,  $-\log [\text{L}] = p\text{L}$ ) bzw. ( $\bar{p}$ ,  $p\text{H}$ ) heisst demnach Komplexbildungskurve des Systems. Die Komplexbildungskurven für einige Systeme mit  $N = 1$  und  $2$  sind in Fig. 1 und 2 wiedergegeben. Zu deren Berechnung wurden beliebige Werte für die Konstanten  $\beta_1$  und  $\beta_2$  gewählt und mit Hilfe von diesen aus (16) die Grösse  $\bar{n}$  bei bestimmten  $p\text{L}$ -Werten berechnet. Man verbindet im Koordinatensystem  $\bar{n}$ ,  $p\text{L}$  die erhaltenen Punkte mit einer Kurve, die dann die Komplexbildungskurve für das betrachtete System ist. Man erkennt sofort für  $N = 1$  aus Fig. 1, dass eine Änderung der Konstante um z. B. den Faktor  $10^\alpha$  nur eine Verschiebung der Kurve Richtung  $p\text{L}$  um  $\alpha$  dezimal logarithmische Einheiten ohne jede zusätzliche Veränderung bewirkt. Diese Kurve weist bei  $\bar{n} = 0,5$  einen Wendepunkt auf für  $p\text{L} = \log \beta_1$ . Bei  $N = 2$  betrachten wir zuerst den Fall mit  $\beta_2/\beta_1 (= K_2) \ll \beta_1 (= K_1)$ , welcher die Kurve 1 der Fig. 2 liefert. Die Komplexbildungskurve ist eine zweimalige Wiedergabe derjenigen mit  $N = 1$ , wobei die Ordinate der Wendepunkte für  $\bar{n} = 0,5$  und für  $\bar{n} = 1,5 \log K_1$ , bzw.  $\log K_2$  beträgt. Die beschriebenen Gleichgewichte  $\text{M} + \text{L} \rightarrow \text{ML}$  und  $\text{ML} + \text{L} \rightarrow \text{ML}_2$  sind voneinander unabhängig, so dass keine Überlappung der Stufen, welche die einzelnen Prozesse darstellen, hervorgerufen wird. An Stelle von Gleichung (16) kann man zur Berechnung von  $\bar{n}$ , wie man leicht zeigen kann, die Beziehung:

$$\bar{n} = \bar{n}_1 + \bar{n}_2 \quad (22)$$

mit  $\bar{n}_i = K_i [\text{L}] / (1 + K_i [\text{L}])$  ( $i = 1, 2$ ) verwenden, wobei  $\bar{n}$  als additive Grösse auftritt. Leider geht mit zunehmender Überlappung der Stufen diese additive Eigenschaft von  $\bar{n}$  verloren. Die Überlappung der Komplexbildungskurven der mit  $K_1$  und  $K_2$  beschriebenen zwei Stufengleichgewichte, die sich mit der Verminderung des Verhältnisses  $K_1/K_2$  verstärkt, ist in Fig. 2 deutlich ersichtlich. Als Mass der Veränderung der Kurven dient z. B. der Unterschied zwischen den  $p\text{L}$  bei  $\bar{n} = 0,5$  oder  $1,5$  und  $\log K_1$  bzw.  $\log K_2$ . Für  $K_1/K_2 = 1000$  beträgt er nur  $0,01$  Einheit von  $p\text{L}$ , für  $K_1/K_2 = 100$  erst  $0,02$   $p\text{L}$ -Einheit und für  $K_1/K_2 = 10$  ca.  $0,1$   $p\text{L}$ -Einheit. Der Punkt mit  $p\text{L} = \log K_1$  verschiebt sich dabei um denselben Betrag in  $\bar{n}$ -Einheiten nach grösseren, wie derjenige mit  $p\text{L} = \log K_2$  nach kleineren  $\bar{n}$ -Werten, gegenüber der Lage bei getrennten Stufen. Bei diesem Übergang zu kleineren  $K_1/K_2$ -Werten verschwinden die zwei Wendepunkte bei  $\bar{n} = 0,5$  und  $1,5$ . Nur derjenige im Mittelpunkt bei  $\bar{n} = 1$  bleibt bestehen, dessen  $p\text{L}$ -Wert immer  $1/2 \log \beta_2$  ergibt (siehe Gl. (16)).

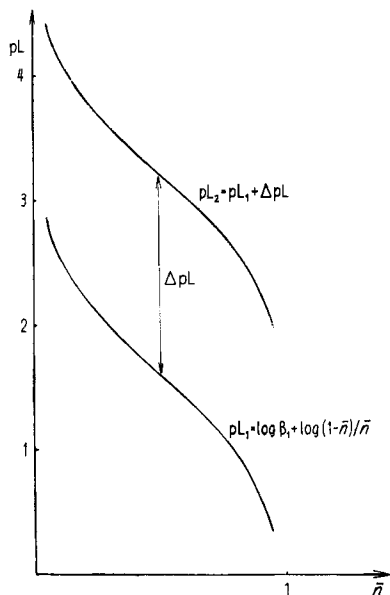


Fig. 1. Die Komplexbildungskurve für  $N = 1$

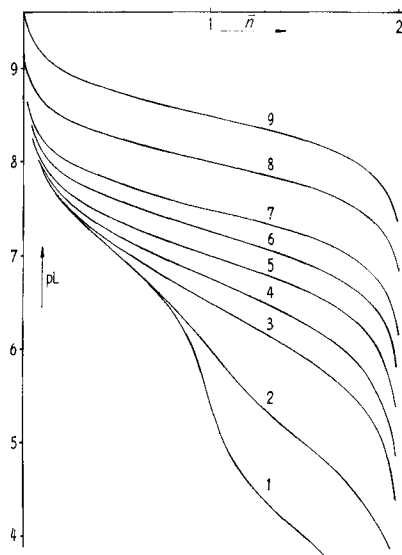


Fig. 2. Die Komplexbildungskurve für  $N = 2$  und verschiedene Werte für das Verhältnis  $K_1/K_2$ .  $\log K_1$  beträgt immer 7;  $\log K_2 = 4$  (Kurve 1), 5 (2), 6 (3), 6,5 (4), 7 (5), 7,5 (6), 8 (7), 9 (8) und 10 (9).

Lässt man bei konstant gehaltenem Wert  $K_1$  den Wert von  $K_2$  ansteigen, so verschwindet zuerst die Wendetangente bei  $\bar{n} = 1$  (bei  $K_1/K_2 \approx 16$ ), und die Neigung des dabei entstehenden Flachgebietes nimmt immer mehr ab. Unterhalb  $K_1/K_2 = 1$  ändert sich die Neigung nur noch wenig, und es kommt lediglich zu einer Verschiebung der ganzen Kurve in Richtung höherer  $pL$ -Werte, und zwar um  $\alpha/2$  Einheiten, wenn  $K_2$  um den Faktor  $10^\alpha$  vergrößert wird. In bezug auf die Anzahl der Wendepunkte der Komplexbildungskurve  $N = 2$  gilt, dass diese bei getrennten Stufen 3 beträgt.

Im allgemeinen treten bei getrennten Stufen  $(2N - 1)$  Wendepunkte auf, nämlich immer, wenn  $\bar{n}$  einen ganzzahligen Wert  $n$  annimmt ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ) und bei den halbzahligen Werten  $\bar{n} = n + 1/2$  von  $n = 0$  bis  $n = (N - 1)$ . Bei den Wendepunkten mit den Komplexbildungsgraden  $\bar{n} = n + 1/2$  gilt dann mit guter Annäherung:

$$pL = \log K_{n+1}. \quad (23)$$

### C. Qualitative Interpretation der Protonierungs- und Komplexbildungs-Kurve

1. *Eigenschaften der Komplexbildungskurve.* Zum genauen Studium eines Systems benötigt man eine Reihe von Titrations, in denen die totalen Konzentrationen der Reaktionspartner variiert werden. Das Ausmass dieser Änderungen ist praktisch nur durch die Bedingung der Konstanthaltung der ionalen Stärke und die Löslichkeit be-

grenzt. Aus den vielen Messungen (pH, pL) werden die entsprechenden Protonierungs- bzw. Komplexbildungs-Kurven berechnet und gezeichnet. Es wird somit, wie bereits angedeutet, zuerst die Mononuclearität der vorhandenen Teilchen in Lösung geprüft. Wenn die graphische Darstellung der experimentellen Punkte auf nur eine Kurve reduziert wird, lässt sich aus dieser die Anzahl Komplexe und deren Stabilität abschätzen. Die Kurve lässt sich durch Gl. (16) darstellen, indem man Annahmen über die Stabilität der verschiedenen Teilchen macht. Sie besitzt, wie bereits gezeigt, singuläre Punkte und oft auch Symmetrieelemente, die man zur Kontrolle der experimentellen Resultate benützen kann. Es werden hier nun anhand einer Analyse der Funktion (16) diese geometrischen Eigenschaften untersucht.

Für  $N = 1$  reduziert sich Gleichung (16) zum Ausdruck:

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) \beta_1 [L] = 0. \tag{24}$$

Diese Funktion wird im Koordinatensystem ( $\bar{n}$ ; pL) durch eine Kurve mit folgenden Eigenschaften dargestellt: a) sie besitzt bei  $\bar{n} = 0,5$  einen Wendepunkt; b) sie ist bezüglich  $\bar{n} = 0,5$  zentralsymmetrisch; c) die pL-Änderung zwischen  $\bar{n} = 0,25$  und  $0,5$ , bzw.  $\bar{n} = 0,5$  und  $0,75$ , beträgt  $0,477 (= \log 3)$  log. Einheit.

Die Zentralsymmetrie lässt sich sofort beweisen, wenn man in folgende Beziehung:

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) 10^{\log \beta_1 - pL} = 0 \tag{25}$$

als neue Variablen:

$$x = \bar{n} - 0,5 \tag{26} \quad \text{und} \quad y = \log \beta_1 - pL \tag{27}$$

einführt. Man erhält damit:

$$x = \frac{0,5 \cdot 10^y - 0,5}{1 + 10^y} = F(y), \tag{28}$$

definiert für alle  $y$ -Werte zwischen  $-\infty$  und  $+\infty$ .

Für  $y = -y$  ergibt sich:

$$F(-y) = \frac{0,5 \cdot 10^{-y} - 0,5}{1 + 10^{-y}} = \frac{0,5 - 0,5 \cdot 10^y}{1 + 10^y} = -F(y), \tag{29}$$

womit die Funktion  $F(y)$  ungerade und ihre graphische Darstellung bezüglich des Punktes (0,0) zentralsymmetrisch ist. Aus (28) erkennt man auch, dass die Form der Komplexbildungskurve unabhängig von  $\beta_1$  ist.

Für  $N = 2$  erhält man dagegen:

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) \beta_1 [L] + (\bar{n} - 2) \beta_2 [L]^2 = 0. \tag{30}$$

Die Komplexbildungskurve lässt sich durch folgende Merkmale erkennen: a) sie kann maximal 3 Wendepunkte besitzen, und zwar für  $\bar{n} = 0,5$ ,  $\bar{n} = 1$  und  $\bar{n} = 1,5$ ; b) sie ist bezüglich  $\bar{n} = 1$ ,  $pL = 1/2 \log \beta_2$  zentralsymmetrisch; c) die pL-Änderung zwischen  $\bar{n} = 0,5$  und  $1$  sowie  $\bar{n} = 1$  und  $1,5$  beträgt mindestens  $0,238$  log. Einheit.

Man beweist die Zentralsymmetrie durch Anwendung in:

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) 10^{\log \beta_1 - pL} + (\bar{n} - 2) 10^{\log \beta_2 - 2pL} = 0 \tag{31}$$



der folgenden neuen Variablen:

$$x = \bar{n} - 1 \quad (32) \quad \text{und} \quad y = \frac{1}{2} \log \beta_2 - pL. \quad (33)$$

Die erhaltene Beziehung:

$$F(y) = x = \frac{10^{y+\log \beta_1 - 1/2 \log \beta_2} + 2 \cdot 10^{2y}}{1 + 10^{y+\log \beta_1 - 1/2 \log \beta_2} + 10^{2y}} - 1 = \frac{10^{2y} - 1}{1 + 10^{y+\log \beta_1 - 1/2 \log \beta_2} + 10^{2y}} \quad (34)$$

definiert eine ungerade Funktion, da man für  $F(-y)$  erhält:

$$F(-y) = \frac{10^{-2y} - 1}{1 + 10^{-y+\log \beta_1 - 1/2 \log \beta_2} + 10^{-2y}} = - \frac{1 - 10^{2y}}{1 + 10^{y+\log \beta_1 - 1/2 \log \beta_2} + 10^{2y}} = -F(y), \quad (35)$$

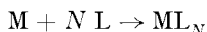
womit die Komplexbildungskurve  $x = F(y)$  bezüglich des Punktes (0,0) zentralsymmetrisch ist. Aus Gleichung (34) erkennt man, dass für gegebenes  $y$  der Wert von  $x$  und somit die Steilheit der Komplexbildungskurve nur von  $\beta_1/\beta_2^{1/2} = (K_1/K_2)^{1/2}$  abhängt. Umgekehrt lässt sich aus der Steilheit der Kurve im Mittelpunkt das Verhältnis der Konstanten  $K_1$  und  $K_2$  ermitteln. So ergeben z. B. die Zahlen der Tabelle 1 für gegebene pL-Unterschiede zwischen  $\bar{n} = 0,5$  und 1 (1 und 1,5) das Verhältnis  $K_1/K_2$ .

Tabelle 1. *Logarithmus des Verhältnisses  $K_1/K_2$ , berechnet aus dem pL-Unterschied der Komplexbildungskurve zwischen  $\bar{n} = 0,5$  und 1*

$\Delta$ pL	0,238	0,243	0,250	0,260	0,270	0,280	0,290
$\log K_1/K_2$	$\rightarrow -\infty$	-3,00	-2,08	-1,54	-1,18	-0,96	-0,78
$\Delta$ pL	0,300	0,320	0,340	0,360	0,380	0,400	0,420
$\log K_1/K_2$	-0,62	-0,38	-0,18	-0,02	0,12	0,24	0,34
$\Delta$ pL	0,450	0,480	0,520	0,560	0,600	0,650	0,700
$\log K_1/K_2$	0,49	0,62	0,76	0,89	1,02	1,16	1,28
$\Delta$ pL	0,750	0,800	0,900	1,000	1,200	1,600	2,000
$\log K_1/K_2$	1,42	1,56	1,79	1,99	2,39	3,20	4,00

Als Folge der erwähnten Zentralsymmetrie der Komplexbildungskurve kann  $\beta_2$  direkt aus dieser als Mittel der pL-Werte bei Punkten, die man symmetrisch zur Abszisse  $\bar{n} = 1$  gewählt hat, erhalten.

Mit der Zunahme von  $N$  werden die Komplexbildungskurven immer komplizierter, besonders wenn die verschiedenen Teile der Kurve, entsprechend den einzelnen Reaktionsschritten, stark überlappt sind. Man kann aber trotzdem einige wichtige Voraussetzungen über den Kurvenverlauf machen. So z. B. stellt der Fall von  $N$  Liganden in einem Schritt:



die untere Grenze der Steilheit der Komplexbildungskurve  $pL = f(\bar{n})$  dar. Die pL-Differenz zwischen den Punkten mit  $\bar{n} = N/2$  und  $\bar{n} = N/4$  beträgt  $0,477/N$  ( $= \log 3/N$ ) dez. log. Einheit.

Komplexbildungskurven können zentralsymmetrisch bezüglich des Punktes  $\bar{n} = N/2$  sein. Wenn dies der Fall ist, dann müssen die Konstanten  $\beta_1, \beta_2 \dots \beta_N$  nicht nur die Komplexbildungsfunktion (16), sondern auch eine Symmetriebedingung erfüllen. Die  $\beta_n$  können deshalb, wie jetzt gezeigt wird, nicht jeden beliebigen Wert besitzen.

Zu diesem Zweck benützt man die Komplexbildungsfunktion (16), wie folgt umgeformt:

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) 10^{\log \beta_1 - pL} + (\bar{n} - 2) 10^{\log \beta_2 - 2pL} + (\bar{n} - 3) 10^{\log \beta_3 - 3pL} + \dots = 0. \quad (36)$$

Die neuen Variablen:

$$x = \frac{\bar{n}}{n} - \frac{N}{2} \quad y = \frac{1}{N \log \beta_N - pL} \quad (37)$$

werden dann in (36) eingeführt. Als Resultat dieser Substitution erhält man:

$$x = \frac{10^{y+\log \beta_1 - \log \beta_N/N} + 2 \cdot 10^{2y+\log \beta_2 - 2 \log \beta_N/N} + 3 \cdot 10^{3y+\log \beta_3 - 3 \log \beta_N/N} + \dots}{1 + 10^{y+\log \beta_1 - \log \beta_N/N} + 10^{2y+\log \beta_2 - 2 \log \beta_N/N} + 10^{3y+\log \beta_3 - 3 \log \beta_N/N} + \dots} - \frac{N}{2} \quad (38)$$

und mit Berücksichtigung der Beziehung  $\log \beta_n - n/N \log \beta_N = \log R_n$ :

$$F(y) = \frac{-N/2 + (1 - N/2)10^{y+\log R_1} + (2 - N/2)10^{2y+\log R_2} + \dots + (N - 1 - N/2)10^{(N-1)y+\log R_{N-1}} + (N - N/2)10^{Ny}}{1 + 10^{y+\log R_1} + 10^{2y+\log R_2} + \dots + 10^{(N-1)y+\log R_{N-1}} + 10^{Ny}} \quad (39)$$

Im Zähler sind die Koeffizienten  $n - N/2$  mit  $n = 0$  bis  $N/2$  negativ und die restlichen positiv. Sie bilden (beginnend bei  $-N/2$  bis  $N/2$ ) eine arithmetische Progression mit der Differenz 1 und  $N + 1$  Glieder. Deshalb ist der absolute Wert des  $n$ -ten und des  $N - n + 1$ -ten Koeffizienten gleich. Für  $F(-y)$  ergibt sich:

$$F(-y) = \frac{-N/2 + (1 - N/2)10^{-y+\log R_1} + (2 - N/2)10^{-2y+\log R_2} + \dots + (N - 1 - N/2)10^{-(N-1)y+\log R_{N-1}} + (N - N/2)10^{-Ny}}{1 + 10^{-y+\log R_1} + 10^{-2y+\log R_2} + \dots + 10^{-(N-1)y+\log R_{N-1}} + 10^{-Ny}} \quad (40)$$

und durch Multiplikation in Nenner und Zähler mit  $10^{Ny}$ :

$$F(-y) = \frac{N/2 - (1 - N/2)10^{y+\log R_{N-1}} - (2 - N/2)10^{2y+\log R_{N-2}} - \dots - (N/2 - 1)10^{(N-1)y+\log R_1} - N/2 \cdot 10^{Ny}}{1 + 10^{y+\log R_{N-1}} + 10^{2y+\log R_{N-2}} + \dots + 10^{(N-1)y+\log R_1} + 10^{Ny}} \quad (41)$$

Wie man aus (39) und (41) erkennt, ist die Funktion  $x = F(y)$  ungerade, sofern die  $R$ -Werte folgende Beziehung erfüllen:

$$R_n = R_{N-n} \quad (n = 1, 2, \dots, N - 1). \quad (42)$$

Diese Bedingung ist z. B. erfüllt, wenn die Verhältnisse zwischen zwei aufeinanderfolgenden individuellen Konstanten rein statistisch bestimmt sind [2].

Für den speziellen Fall, dass in einem System das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten der einzelnen konsekutiven Reaktionsschritte  $K_n$  und  $K_{n+1}$  konstant bleibt, ergeben sich die folgenden Bedingungen:

$$N = 3 \quad R_1 = R_2 \quad (43)$$

$$N = 4 \quad R_1 = R_3 \quad 3 \log R_2 - 4 \log R_1 = 0 \quad (43)$$

$$N = 5 \quad R_1 = R_4, R_2 = R_3 \quad 3 \log R_1 - 2 \log R_2 = 0 \quad (44)$$

$$N = 6 \quad R_1 = R_5, R_2 = R_4 \quad 3 \log R_1 - 3 \log R_2 + \log R_3 = 0. \quad (45)$$

Nur für  $N = 3$  ergibt sich keine spezielle Bedingung, wodurch in diesem Fall die zentralsymmetrischen Kurven immer solche Systeme beschreiben, in denen das Verhältnis  $K_n/K_{n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) konstant ist. Wie schon für den Fall  $N = 2$ , lässt sich aus der Steilheit der Kurve wieder das Verhältnis der sukzessiven Konstanten erhalten: Tabelle 2 enthält die nötigen Daten zu deren Ermittlung.

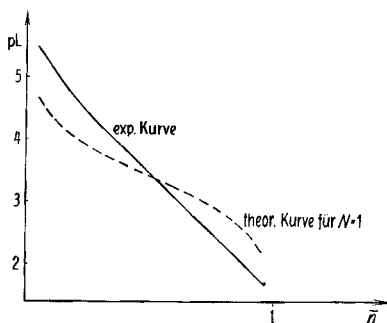
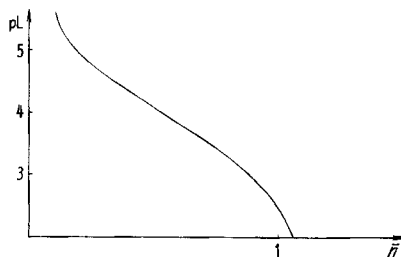
Tabelle 2. *Logarithmus des Verhältnisses  $K_n/K_{n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) für verschiedene  $\Delta pL$  zwischen  $\bar{n} = 0,5$  und  $1,5$  bei  $N = 3$*

$\Delta pL$	0,233	0,235	0,240	0,250	0,260	0,270	0,280
$\log K_n/K_{n+1}$	$\rightarrow -\infty$	-2,0	-1,50	-1,10	-0,92	-0,82	-0,72
$\Delta pL$	0,290	0,300	0,320	0,340	0,360	0,380	0,400
$\log K_n/K_{n+1}$	-0,62	-0,55	-0,42	-0,32	-0,24	-0,17	-0,11
$\Delta pL$	0,450	0,500	0,550	0,600	0,700	0,800	0,99
$\log K_n/K_{n+1}$	0,02	0,13	0,23	0,32	0,47	0,62	0,74
$\Delta pL$	1,000	1,200	1,400	1,700	2,000	2,500	3,000
$\log K_n/K_{n+1}$	0,87	1,11	1,34	1,65	1,98	2,49	3,00

Es wurden bei dieser Untersuchung über die Anzahl und die Koordinaten der eventuell auftretenden Wendepunkte der Komplexbildungskurve keine mathematischen Beweise vorgelegt. Diese singulären Punkte werden z. B. als Nullstelle der zweiten Ableitung von  $x = F(y)$  nach  $y$  ermittelt. Im allgemeinen sind die erhaltenen Beziehungen schon für  $N = 2$  derart kompliziert, dass eine genauere Lösung nur mit Vereinfachungen der Ausdrücke erhalten werden kann. Man erkennt andererseits aus Fig. 2, dass bei  $K_1/K_2 = 10$  nur *ein* Wendepunkt in der Kurve ersichtlich ist und erst bei  $K_1/K_2 = 100$  die drei Wendepunkte erkennbar werden. Will man nun alle Wendepunkte für  $N = 2$  erhalten, so muss man die Annahme machen, dass die Konstante  $K_1$  mindestens 100mal grösser als  $K_2$  ist; d. h., das Verhältnis der zwei Konstanten  $K_1/K_2$  ist so gross, dass man  $\bar{n}$  aus Gl. (22) erhalten kann. Aus dieser vereinfachten Beziehung, besser als aus (23), ergeben sich leicht die Koordinaten der singulären Punkte. Bei der Berechnung der Wendepunkte bei  $\bar{n} = 0,5$ , bzw.  $1,5$ , muss nur der erste Summand, bzw. der zweite Summand, berücksichtigt werden. Einzig bei der Berechnung des singulären Punktes bei  $\bar{n} = 1$  wird die ganze Gleichung (22) berücksichtigt. In der gleichen Art und Weise wird der allgemeine Fall mit  $N$  grösser als 2 analysiert. Die  $\bar{n}$ -Werte dieser singulären Punkte werden auch mit Gl. (23) leicht ermittelt. In diesem Zusammenhang sei noch bemerkt, dass bei allen Wendepunkten mit halbzahligen  $\bar{n}$ -Werten die Neigung der Komplexbildungskurve immer ein Minimum erreichen muss.

2. *Qualitative Untersuchung der Komplexbildungskurve.* Die Kriterien zur Beurteilung der graphischen Darstellungen, die man anhand der Analyse der Komplexbildungskurve erhalten hat, werden sehr oft zur qualitativen Interpretation und Kontrolle der experimentell erhaltenen Kurve verwendet. In einfachen Fällen, wo nur Komplexe mit 1 oder 2 Ligandmolekeln auftreten, werden auch mögliche systematische Fehler derselben erkannt, sei es durch den Verlust der Zentralsymmetrie dieser Kurven oder durch den unrichtigen pL-Unterschied in gewissen  $\bar{n}$ -Bereichen. Fig. 3 und 4 ergeben zwei Beispiele, wo solche Fehler auftreten. Diese Kontrollen sind allerdings oft erschwert, wenn man nicht die ganze Komplexbildungskurve kennt. Beson-

ders schwierig ist es,  $\bar{n}$ , pL-Wertepaare für  $\bar{n}$  kleiner als 0,1 und grösser als  $N - 0,1$  genau zu erhalten. Die entsprechenden Teile der Kurve sind aber sowohl zur Ermittlung von  $N$  als auch zur Kontrolle der experimentellen Ergebnisse von grosser Wichtigkeit. Die graphischen Darstellungen sollen sich nämlich, wie z. B. die Kurve der Fig. 3, den Grenzwerten 0 und  $N$  asymptotisch nähern. Dagegen ist der unrichtige Verlauf der Kurve in Fig. 4 in der Nähe dieser extremen Werte ein Beweis, dass  $\bar{n}$  einen systematischen Fehler aufweist. Die Wendepunkte müssen an der richtigen Stelle auftreten (siehe Gl. (22)): die Neigung der Kurve in diesen Punkten soll dabei das verlangte Minimum oder Maximum erreichen. Dann erhält man, z. B. mit Hilfe der Zahlen der Tabellen 1 und 2, approximative Werte für die Konstanten. Diese vorläufigen Konstanten sind oft schon in guter Übereinstimmung mit den durch die endgültigen schliesslich erhaltenen Zahlen, besonders für Systeme, die man mit genauen Messungen untersucht hat. Der Grund hierfür liegt in der Genauigkeit der aus den Messungen erhaltenen graphischen Darstellungen.

Fig. 3. Kurvenvergleich bei  $N = 1$ Fig. 4. Systematischer Fehler bei  $N = 1$ 

Wenn die Anzahl der Stabilitätskonstanten grösser als zwei ist, d. h. falls neben den Teilchen  $ML$  und  $ML_2$  auch andere vorliegen, ergeben sich in manchen Fällen mehrdeutige Komplexbildungsfunktionen. Dieses Thema wird im nächsten Abschnitt dieser Arbeit behandelt. Da man in der messenden Komplexchemie sehr oft mehrzählige Liganden untersucht und die maximale Koordinationszahl der Metallionen gewöhnlich sechs ist, so ist der Höchstwert von  $N$  oft 3. Wie bereits gesagt, lassen sich aber bis  $N = 3$  die Stabilitätskonstanten im allgemeinen rasch und ziemlich exakt schätzen. Dies ist bei Systemen mit  $N = 1$  und 2 dank der Zentralsymmetrie der Kurve und der eindeutigen Beziehung zwischen der Neigung im Mittelpunkt und der gesuchten Konstanten immer möglich. Für die Berechnung der approximativen Konstanten kann, wenn die Kurve nicht zentralsymmetrisch ist, die Tabelle 2 nicht verwendet werden. Man benützt dann die Zahlen der Tabelle 1, indem man mit Hilfe der pL zwischen  $\bar{n}$  gleich 0,5 und  $\bar{n} = 1$  vorläufige Werte für die Konstanten  $K_1$  und  $K_2$  findet. In gleicher Weise verfährt man mit dem entsprechenden  $\Delta pL$  bei der Zunahme von  $\bar{n}$  von 2 zu 2,5, wobei man Werte für  $K_2$  und  $K_3$  erhält. Für  $K_2$  wird dann das geometrische Mittel der zwei erhaltenen Werte angenommen. Die  $\bar{n}$ -Bereiche, die man zur Berechnung von je zwei Unbekannten benützt, können auch so gewählt werden, dass der Einfluss des dritten vernachlässigten Gleichgewichtes besonders

klein wird. Sofern die Kurve ein  $\Delta pL$  zwischen  $\bar{n} = 0,5$  und  $1,5$  grösser als  $0,75$  besitzt, erhält man Konstanten, deren Logarithmen auf etwa  $\pm 0,05$  Einheit zuverlässig sind. Es ist selbstverständlich wichtig, dass die experimentellen Kurven dabei alle Eigenschaften der entsprechenden «berechneten» Komplexbildungskurve besitzen. Wenn z. B. die Zentralsymmetrie der graphischen Darstellung bei  $N$  gleich eins oder zwei nicht sehr ausgeprägt ist, dann können die Stabilitätskonstanten nicht mit grosser Genauigkeit erhalten werden. Wohl das beste ist es, wenn in solchen Fällen die experimentellen Messungen wiederholt werden, da für die weitere Berechnung nur Messungen in Frage kommen, bei denen diese Unstimmigkeiten nicht vorkommen.

Als erstes Beispiel, wie man eine experimentelle Kurve prüft, wollen wir die Komplexbildungskurve des Systems Thorium-Acetylaceton auf Grund der RYDBERG'schen Messungen [4] der Verteilung des radioaktiven  $^{232}\text{Th}$  zwischen Chloroform und Wasser betrachten. Man erkennt aus Fig. 5, dass der Wendepunkt nicht am richtigen Ort ist ( $\bar{n} = 2,3$  statt  $2$ ). Da die ersten zwei Stufengleichgewichte von den restlichen ziemlich gut getrennt sind, kann man in erster Näherung die  $\bar{n}$ -Intervalle  $0$  bis  $2$  und  $2$  bis  $4$  separat mit Hilfe der Zahlen der Tabelle 1 analysieren. Aus den  $pL$ -Unterschieden für gegebene  $\bar{n}$ -Werte lassen sich somit für jedes der zwei Intervalle approximative Konstanten erhalten. Diese Zahlen sind aber recht ungenau, da sich das zweite und dritte Stufengleichgewicht gegenseitig doch etwas überlappen. Die erhaltenen Zahlen sind:

$$\log K_1 = 7,37; \log K_2 = 7,55; \log K_3 = 5,74; \log K_4 = 5,40.$$

Aus diesen vorläufigen Konstanten wurde die Komplexbildungskurve 1 der Fig. 5 zurückgerechnet. SILLÉN & DYRSSEN [5] haben vor einigen Jahren eine Methode entwickelt, die zur näherungsweisen Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für Systeme mit mononuclearen Komplexen nur zwei Parameter  $a$  und  $b$  (aus den experimentellen Ergebnissen erhältlich) benötigt. Dabei sind die zwei Parameter mit der Konstante durch die Beziehungen (46) und (47) verknüpft:

$$a = 1/N \log \beta_N \quad (46); \quad b = 1/2 (\log K_n - \log K_{n+1}) \quad (47)$$

Die Tendenz, mit wenigen Parametern ein System zu beschreiben, ist verständlich, wenn man bedenkt, dass neben den unvermeidlichen Fehlern vieler Messmethoden noch zusätzlich die Kompliziertheit der Gleichgewichte berücksichtigt werden muss. Die aus  $a$  und  $b$  erhaltenen Stabilitätskonstanten sind aber sehr approximativ, wie man sich leicht durch Vergleich der berechneten

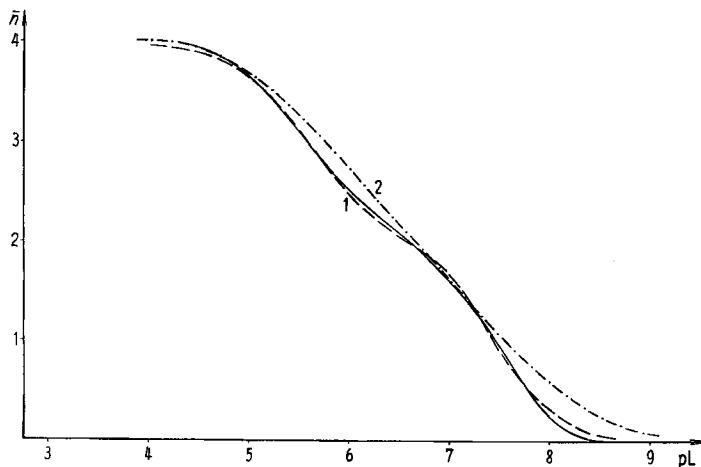


Fig. 5. Qualitative Auswertung der Messdaten für  $\text{Th}^{4+} + \text{Acetylaceton}$   
Die voll ausgezogene Kurve ist die experimentelle Kurve

Kurve 2 mit der experimentellen vergewissern kann. Man sieht deutlich aus Fig. 5, dass die experimentelle Kurve keineswegs zentralsymmetrisch ist, obwohl, wie bereits unter C 1 gezeigt wurde, nur in diesem Fall eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht, dass die Verhältnisse der sukzessiven  $K_n$ , d. h.  $K_n/K_{n+1}$  ( $n = 0, 1 \dots N$ ), wie Gl. (47) verlangt, alle gleich sind. Die Neigung der Wendepunkte bei  $\bar{n} = 2$  sollte, falls (47) gilt und  $b$  weniger als 0,5 beträgt, nur ein Minimum und nicht ein Maximum zeigen, wie es die experimentelle Kurve in Fig. 5 aufweist. Es wird somit verständlich, dass die Gleichungen (46) und (47) für das betrachtete System keine guten Resultate liefern kann.

$\alpha$ -Picolyamin [6] bildet, wie man aus der Komplexbildungskurve der Fig. 6 ersieht, mit  $\text{Co}^{2+}$  drei Komplexe der Formel  $\text{CoL}^{2+}$ ,  $\text{CoL}_2^{2+}$  und  $\text{CoL}_3^{2+}$ . Der pL-Unterschied zwischen  $\bar{n} = 1,5$  und 0,5 beträgt 1,05 log. Einheiten, was entsprechend den Zahlen der Tabelle 2 für  $\log K_1/K_2$  ( $= \log K_2/K_3$ ) 0,91 log. Einheit ergibt. Die Logarithmen der approximativen Stabilitätskonstanten betragen:

$$\log K_1 = 5,60; \log K_2 = 4,69; \log K_3 = 3,78,$$

was in guter Übereinstimmung mit den Zahlen ist, die man mit einer Ausgleichsrechnung der experimentellen Ergebnisse erhält:

$$\log K_1 = 5,55; \log K_2 = 4,77; \log K_3 = 3,78.$$

Die zwei Beispiele zeigen, wie man von Fall zu Fall die Komplexbildungskurve analysieren soll. Es wird zuerst, wenn möglich, die Kurve anhand der Symmetrie und der singulären Punkte untersucht, um dann approximative Konstanten zu berechnen. Wenn man genügend Erfahrung hat, ist es im allgemeinen für Systeme mit  $N$  kleiner als 4 leicht, die Stabilitätskonstanten anhand einer qualitativen Untersuchung innerhalb 0,1 log. Einheit zu erhalten, sofern die Messungen, wie es z. B. die pH-Messungen sein können, genügend genau sind.

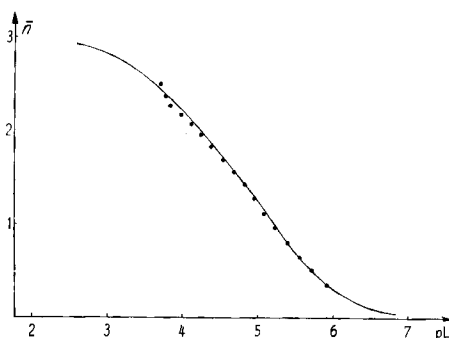


Fig. 6. Die Komplexbildungskurve für das System  $\text{Co}^{2+} + \alpha$ -Picolyamin

#### D. Mehrdeutigkeit der Komplexbildungsfunktion

Aus den Zahlen der Tabelle 1 geht deutlich hervor, dass das Verhältnis  $K_1/K_2$  für Systeme mit  $N = 2$  nicht mehr genau erhalten werden kann, wenn der pL-Unterschied ( $\Delta\text{pL}$ ) sich dem Grenzwert 0,238 nähert. Die numerischen Werte für  $K_1/K_2$  werden sehr rasch klein, wenn pL unterhalb 0,3 absinkt. So erhält man z. B. für  $\Delta\text{pL} = 0,25$ :  $K_1/K_2 = 10^{-2,08}$  und für  $\Delta\text{pL} = 0,243$ :  $K_1/K_2 = 10^{-3}$ . Wenn nun das gemessene  $\Delta\text{pL} = 0,245$  beträgt, ist das Verhältnis der Konstanten um mehrere log. Einheiten unsicher, besonders wenn man bedenkt, dass der Messfehler in pL sicherlich mindestens 0,01 pL-Einheit ausmacht. Es gibt dann im Prinzip viele Wertepaare

$K_1, K_2$ , die innerhalb der experimentellen Fehler das angegebene pL aufweisen: die entsprechende Komplexbildungsfunktion ist mehrdeutig.

Wenn für jeden Messpunkt neben der Gleichung:

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) [L] \beta_1 + (\bar{n} - 2) [L]^2 \beta_2 + \dots = \delta \quad (48)$$

auch die folgende:

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1) [L] \beta'_1 + (\bar{n} - 2) [L]^2 \beta'_2 + \dots = \delta' \quad (49)$$

für eine gegebene Komplexbildungskurve gilt, wobei mindestens eine der  $\beta'_n$  verschieden von  $\beta_n$  ist, so ist das betrachtete System mehrdeutig. Dabei wird zwischen den  $\beta_n$ -Werten ein Unterschied verlangt, in der Grösse, dass der  $\log(\beta_n/\beta'_n)$  mehr als z. B. 0,1 beträgt, falls die Standardabweichung von [L] in pL-Einheiten bei 0,01 liegt.  $\delta$  und  $\delta'$  sind die Differenzen von Null der linken Seite der Gleichungen. Diese werden von den unvermeidlichen experimentellen Fehlern verursacht und müssen durchschnittlich für das betrachtete System gleich viel betragen. Es ist dann unmöglich zu entscheiden, welcher Satz der Konstanten die experimentellen Resultate am besten wiedergibt. Durch Subtraktion der zwei Gleichungen erhält man:

$$\delta - \delta' + (\bar{n} - 1) (\beta'_1 - \beta_1) [L] + (\bar{n} - 2) (\beta'_2 - \beta_2) [L]^2 + \dots = 0. \quad (50)$$

Man unterscheidet zwei Fälle von Mehrdeutigkeit:

a) Ein Summand von (50) ist für viele  $\bar{n}, L$ -Wertepaare gegenüber den andern Summanden stets klein und maximal von derselben Grössenordnung wie  $\delta - \delta'$ . Dann kann man in einem eventuell sehr breiten Bereich das  $\beta_n$  des betreffenden Gliedes so wählen, dass Gl. (50) stets erfüllt ist. Dies gilt unter anderem beim eben be-

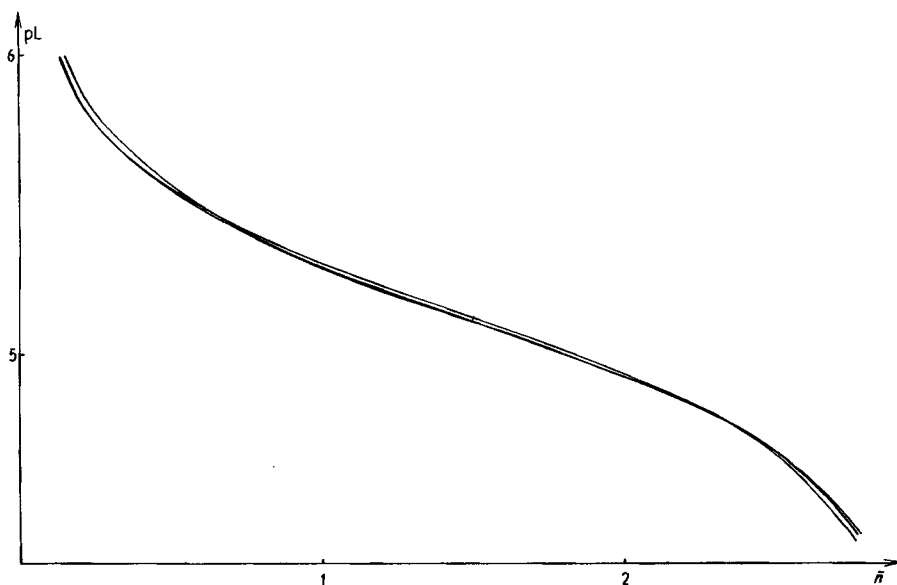


Fig. 7. Mehrdeutigkeit der Komplexbildungskurve

sprochenen Beispiel  $N = 2$  für das Glied  $(\bar{n} - 1) \cdot L \cdot \beta$ , soweit der pL-Unterschied zwischen  $\bar{n} = 0,5$  und 1 dem Grenzwert 0,238 nahe ist.

b) Es können neben  $\beta_1, \beta_2 \dots$  usw. noch die folgenden Konstanten  $\beta'_1, \beta'_2 \dots$  usw. so gewählt werden, dass die Summe der verschiedenen Glieder in (50) innerhalb der Fehlergrenze gleich Null wird, und zwar ohne dass ein Glied verschwindend klein wird, wie unter a). In Fig. 7 sind drei Kurven gezeichnet, die mit Hilfe folgender Konstanten erhalten worden sind:

Kurve 1:	$\log K_1 = 5,00$	$\log K_2 = 5,30$	$\log K_3 = 5,00$
Kurve 2:	$\log K_1 = 5,11$	$\log K_2 = 5,11$	$\log K_3 = 5,11$
Kurve 3:	$\log K_1 = 5,22$	$\log K_2 = 4,92$	$\log K_3 = 5,22$

Man erkennt aus den Zahlen, wie stark die drei Puffergebiete der Reaktionsschritte überlappt sind. Ein solches Verhalten ist natürlich nötig, besonders für  $N = 3$ , damit Gl. (50) erfüllt ist. Der Verlauf der drei Kurven zeigt keine grösseren Abweichungen als die durch den üblichen Messfehler von ca. 0,01 pL-Einheit bedingten. Im allgemeinen ist aber bei  $N = 3$  die Komplexbildungskurve nicht so flach wie in Fig. 7, so dass keine Mehrdeutigkeit auftritt. Mit der Zunahme von  $N$  wird aber die Mehrdeutigkeit auch bei steileren Kurven möglich. Es ist deshalb besonders bei  $N$  grösser als 3 immer notwendig zu prüfen, ob die experimentelle Komplexbildungskurve innerhalb der Fehlergrenze mit verschiedenen Sätzen von Zahlen wiedergegeben werden kann.

Herrn Prof. G. SCHWARZENBACH sei für das entgegengebrachte Interesse und für die wertvollen Hinweise bestens gedankt.

#### SUMMARY

The importance of the complex formation function for the study of ionic equilibria in solution is discussed.

The graphical representation of these analogous functions shows inflection points, symmetry elements and characteristic slope, which can be used to test the reliability of the experimental results. The slope of the complex formation, respectively of the protonation function, allows to obtain approximative values of the constants of the involved equilibria. In some cases one of these curves can be interpreted with different sets of constants.

Laboratorium für anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Habilitationsschrift ETH, Zürich 1964.
- [2] J. BJERRUM, «Metal Ammine Formation in Aqueous Solution», P. Haase and Son, Kopenhagen 1941.
- [3] G. SCHWARZENBACH, *Helv.* 33, 947 (1950).
- [4] J. RYDBERG, *Arkiv Kemi* 5, 413 (1953).
- [5] D. DYRSSEN & L. G. SILLÉN, *Acta chem. scand.* 7, 663 (1953).
- [6] Eigene unveröffentlichte Messungen.