

**244. Komplexe XL. Die Protonierungskonstanten einiger
Komplexe in verschiedenen wässrigen Salzmedien
(NaClO₄, (CH₃)₄NCl, KNO₃)**

von **G. Anderegg**

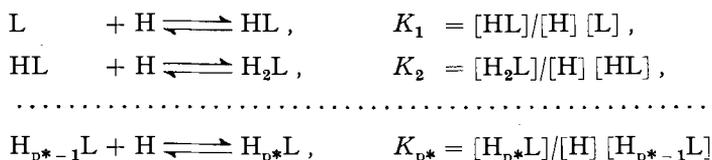
(7. X. 67)

Die Untersuchung der Komplexbildungstendenz der Komplexe wurde fast ausschliesslich in Kaliumnitratlösungen durchgeführt [1]. Dank der hohen Stabilität der entstehenden Komplexe kann man stets bei einer kleinen Konzentration der Komplexpartner arbeiten, was die Anwendung einer Ionenstärke von nur 0,1M erlaubt. Die Verwendung des Kaliumnitrats ist vernünftig, wenn man bedenkt, dass die Komponenten dieses Salzes mit den untersuchten Spezies sehr schwache Assoziate bilden. Noch günstiger wäre in dieser Hinsicht das Tetramethylammoniumperchlorat; leider ist es nicht genügend löslich. Bei der Aufklärung von Komplexbildungsgleichgewichten ist es manchmal notwendig, anstelle des Kaliumnitrats oder -chlorids ein anderes Inertsalz, wie z. B. Natriumperchlorat oder Tetramethylammoniumchlorid zu verwenden. Für solche Medien gelten die Protonierungskonstanten der folgenden Reihe von Komplexen, welche in dieser Arbeit mitgeteilt werden:

| | |
|--|------|
| Äthylendiamin-N, N'-tetraacetat | EDTA |
| 1, 2 Diaminocyclohexan-N, N'-tetraacetat | CDTA |
| Trimethylendiamin-N, N'-tetraacetat | TMTA |
| Tetramethylendiamin-N, N'-tetraacetat | TETA |
| Pentamethylendiamin-N, N'-tetraacetat | PETA |
| Hexamethylendiamin-N, N'-tetraacetat | HDTA |
| Dodecamethylendiamin-N, N'-tetraacetat | DDTA |
| β, β' -Diaminodiäthyl-äther-N, N'-tetraacetat | BATA |
| β, β' -Diaminodiäthyl-thioäther-N, N'-tetraacetat | BSTA |
| Diäthylentriamin-N, N', N''-pentaacetat | DTPA |
| O, O'-Bis-(β -aminoäthyl)-äthylenglykol-N, N'-tetraacetat | EGTA |
| Nitrilotriacetat | NTA |
| Iminodiacetat | Im |

Die meisten Konstanten wurden mittels alkalimetrischer Titration bestimmt. Bei Protonierung unterhalb pH 2 liefert diese Methode unzuverlässige Resultate, und deshalb wurden die Gleichgewichte zwischen pH 0 und pH 3 für die Liganden EDTA, CDTA und NTA mittels Löslichkeitsmessungen aufgeklärt. DTPA ist andererseits in Perchlorsäure so gut löslich – (zu 0,5M in 1M HClO₄) –, dass es nicht nach dieser Methode untersucht werden kann.

Die Gleichgewichtskonstanten $K_1, K_2, \dots K_p$,



in welchen L und H den Liganden bzw. das Wasserstoff-Ion bezeichnen, nennt man Protonierungskonstanten des Liganden L. (Einfachheitshalber wurde in diesen Ausdrücken die Ladung der Teilchen weggelassen.)

Der Ausdruck «Protonierungskonstante» ersetzt den früheren Ausdruck Basizitätskonstante [2], der leicht zu Verwechslungen führt. Die p-te Protonierungskonstante von L ist demnach K_p . Neben den stufenweisen werden oft auch die Bruttobildungs-Konstanten κ_p verwendet:

$$\kappa_p = [\text{H}_p\text{L}]/[\text{H}]^p [\text{L}] = K_1 K_2 K_3 \dots K_p.$$

Die Stabilitätskonstanten K_p der Protonkomplexe H_pL entsprechen formal denjenigen der Metallkomplexe L_nM . Würde man wie üblich Dissoziationskonstanten K_i verwenden, so ergäbe sich oft eine unklare Formulierung und Indizierung. Beginnt im Falle der Äthylendiamintetraessigsäure H_4L die Indizierung beim Neutralteilchen H_4L , wo K_1 die



Dissoziationskonstante des i-ten Dissoziationsschrittes bedeutet, so werden für die weiteren Stufen H_3L und H_2L die Indices 0 und -1 benötigt:



Damit würde keine direkte Beziehung zwischen Anzahl gebundener Protonen und Index der Konstante erreicht, was andererseits mit den bereits definierten Protonierungskonstanten möglich ist. Man hat einfach zu berücksichtigen, dass der konventionelle pK-Wert, d. h. der negative Logarithmus der Dissoziationskonstante einer Säure H_1L , nunmehr identisch ist mit dem Logarithmus der i-ten Protonierungskonstante.

A. Potentiometrische Messungen

Die Lösungen des protonierten Liganden wurden mit einer Lösung einer starken Base titriert. Für die pH-Messung wurden sowohl Wasserstoff- wie auch Glaselektroden verwendet (siehe Tabelle 3). Als Kompensationsgerät diente ein Potentiometer Modell PH 4 der Firma RADIOMETER, Kopenhagen.

Für eine p*-protonierte Säure H_{p^*}L sind p* Mole starker Base pro Mol Ligand nötig, um das Anion L zu erzeugen. Zwischen den Konzentrationen der anwesenden Teilchen gelten die Beziehungen (1) und (2),

$$[\text{L}]_t = [\text{H}_{p^*}\text{L}] + [\text{H}_{p^*-1}\text{L}] + \dots + [\text{HL}] + [\text{L}] = \sum_0^{p^*} \kappa_p [\text{H}]^p [\text{L}], \quad (1)$$

$$\begin{aligned} [\text{OH}]_t &= [\text{H}_{p^*-1}\text{L}] + 2[\text{H}_{p^*-2}\text{L}] + \dots + (p^* - 1) [\text{HL}] + p^* [\text{L}] + [\text{OH}] - [\text{H}] \\ &= [\text{OH}] - [\text{H}] + \sum_0^{p^*} (p^* - p) \kappa_p [\text{H}]^p [\text{L}], \end{aligned} \quad (2)$$

wobei die Gesamtkonzentrationen des Liganden und der starken Base mit $[\text{L}]_t$ bzw. $[\text{OH}]_t$ bezeichnet sind. Aus (1) und (2) lässt sich leicht die Konzentration des freien Liganden [L] eliminieren, was zu (3) führt.

$$([\text{OH}]_t - [\text{OH}] + [\text{H}])/[\text{L}]_t = \left(\sum_0^{p^*} (p^* - p) \kappa_p [\text{H}]^p \right) / \left(\sum_0^{p^*} \kappa_p [\text{H}]^p \right). \quad (3)$$

Der Quotient zur Rechten in (3) ist der sogenannte wahre Neutralisationsgrad \bar{g} [3].

Eine Umformung von (3) ergibt die Beziehung (4),

$$\sum_0^{p^*} (\bar{g} - p^* + p) \kappa_p [\text{H}]^p = 0, \quad (4)$$

welche für die Berechnung der α_p aus den Wertepaaren \bar{g} , $[H]$ zu verwenden ist. Die Rechnungen wurden mit Hilfe einer automatischen Rechenanlage durchgeführt. Über die Resultate der Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate orientiert Tabelle 3. Die $\log K$ -Werte, die kleiner als 3 sind, weisen einen Fehler von maximal $\pm 0,05$ log-Einheiten auf und sind entsprechend abgerundet worden. Die übrigen Werte sind mit einem Fehler von höchstens $\pm 0,02$ logarithmischen Einheiten behaftet. Die zur Berechnung von $[OH]$ verwendeten Werte des Ionenproduktes $K_w = [H][OH]$ wurden mit Hilfe der Wasserstoffelektrode bestimmt und sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. pK_w -Werte bei 20° und einer Ionenstärke 0,1 M bzw. 1 M

| Ionenstärke | pK_w | Elektrolyt |
|-------------|--------|------------------------------|
| 0,1 | 13,96 | KCl, $(CH_3)_4NCl$, KNO_3 |
| 1 | 13,96 | KCl |
| | 13,95 | $NaClO_4$ |
| | 14,11 | $(CH_3)_4NCl$ |

B. Löslichkeitsmessungen

Die Löslichkeit von NTA, EDTA und CDTA im pH-Gebiet von 0 bis 3 wurde in Lösungen der Ionenstärke 1M ($NaClO_4$, $HClO_4$) bestimmt. Die Menge des gelösten Komplexbildners wurde in den äquilibrierten Lösungen durch Titration mit einer eingestellten Zinknitratlösung komplexometrisch bestimmt. Da der Farbwechsel des Eriochromschwarz T von Blau nach Rot am Endpunkt nicht genügend scharf ist, besonders wenn die Konzentration der Masslösung nur 0,01M beträgt, wurde Xylenorange [4] als Indikator vorgezogen. Im Falle von NTA wurde die gelöste Menge Komplexbildner alkalimetrisch bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 2 angegeben und in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Eine Löslichkeitskurve $[L]_t$ vs. pH kann Maxima oder Minima aufweisen, deren Bedeutung hier kurz besprochen sei. Es wird angenommen, die Säure H_rL sei die feste Phase im Gleichgewicht mit der Lösung. Nebst Gl. (1), welche die Gesamtligandkonzentration $[L]_t$ beschreibt, ist dann die Löslichkeit S von H_rL zu berücksichtigen (5):

$$[H_rL] = S = \text{konstant} \quad (5)$$

Der Ausdruck für die Bruttoprotonierungskonstante von H_rL wird dann:

$$\alpha_r = \frac{[H_rL]}{[H]^r [L]} = \frac{S}{[H]^r [L]}, \quad (6)$$

was in Kombination mit (1) die Beziehung (7)

$$[L]_t = \frac{S}{\alpha_r} \sum_0^{p^*} \alpha_p [H]^{p-r} \quad (7)$$

ergibt, welche die Konzentration des freien Liganden nicht mehr enthält. (7) erlaubt die Berechnung der Gesamtkonzentration $[L]_t$, falls die α_p und die Löslichkeit S bekannt sind. Nach (7) ist $[L]_t$ eine eindeutige Funktion von $[H]$, welche zwischen den Grenzwerten für $[H] = 0$ und ∞ Extrema besitzen muss, weil nicht alle Summanden der ersten Ableitung nach $[H]$:

$$\frac{\partial [L]_t}{\partial [H]} = \frac{S}{\alpha_r} \sum_0^{p^*} \alpha_p (p-r) [H]^{p-r-1} \quad (8)$$

positiv sind, was auf negativen Koeffizienten $(p - r)$ für $p < r$ beruht. Die Gleichung $\partial[L]_t/\partial[H] = 0$ hat stets eine positive Lösung. Man kann sich leicht vergewissern, dass die Kurve $[L]_t$ vs. $[M]$ ein Minimum aufweisen muss.

Die zweite Ableitung (9)

$$\frac{\partial^2[L]_t}{\partial[H]^2} = \frac{S}{\kappa_r} \sum_0^{p^*} \kappa_p (p - r) (p - r - 1) [H]^{p-r-2} \quad (9)$$

ist nämlich für jeden positiven $[H]$ -Wert grösser als Null, weil das Produkt $(p - r)(p - r - 1)$ für jeden p -Wert ($p = 0, 1, 2, \dots, p^*$) positiv oder gleich Null ist. Die Darstellung $\log [L]_t$ vs. pH für Systeme mit einem Bodenkörper erlaubt die Kontrolle der Zusammensetzung der vorwiegend vorhandenen Komponente H_qL . Werden nämlich die Konzentrationen der Komponenten H_pL für $p \neq q$ vernachlässigt, so ergibt sich aus (7):

$$[L]_t = \frac{S}{\kappa_r} \kappa_q [H]^{q-r} \quad (10)$$

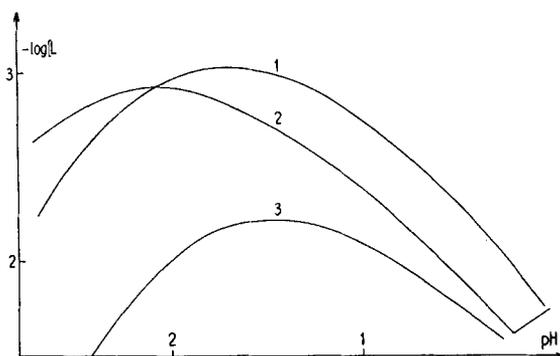
Durch Logarithmieren erhält man Gleichung (11),

$$\log [L]_t = \log \left(\frac{S}{\kappa_r} \kappa_q \right) - (q - r) \cdot \text{pH} \quad (11)$$

deren graphische Darstellung eine Gerade mit der Neigung $(q-r)$ liefert. Sind zwei schwerlösliche Verbindungen H_rL und $H_r'L$ in verschiedenen pH -Bereichen vorhanden, dann werden sich die zugehörigen Löslichkeitskurven in einem Punkt schneiden, der einem Maximum der Löslichkeit $[L]_t$ entspricht und für den die Beziehung (12) gilt:

$$\frac{S}{\kappa_r} [H]^{p-r} = \frac{S'}{\kappa_{r'}} [H]^{p-r'} \quad (12)$$

Wie man in Fig. 1 erkennt, verhält sich CDTA anders als NTA und EDTA. Im Falle der 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure liegt unterhalb $\text{pH } 0,2$ das Perchlorat des Kations $H_5\text{CDTA}^+$ als feste Phase vor, und nach Gleichung (12) wurde die Löslichkeit dieses Perchlorats zu $0,0219 F^1$ bestimmt. Für NTA und EDTA dagegen



Die Löslichkeit $[L]_t$ in $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ einiger Säuren in sauren Lösungen zwischen $\text{pH} = 0$ und $2,7$ bei der Ionenstärke $\mu = 1$ ($\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4$) und 20°

1: $H_4\text{EDTA}$; 2: $H_4\text{CDTA}$; 3: $H_3\text{NTA}$

¹⁾ F bezeichnet die Konzentration in Formelgewichten pro Liter.

hat man im untersuchten pH-Intervall stets die ungeladene Säure H_3NTA und H_4EDTA als Bodenkörper. Für die Berechnung der Protonierungskonstanten wird Beziehung (7) verwendet, also eine lineare Gleichung der unbekannt Grössen κ_p . Zunächst wurden die bekannten κ_p -Werte aus den alkalimetrischen Titrations eingesetzt und diejenigen der noch Unbekannten berechnet. Die erhaltenen Konstanten wurden dann so lange variiert, bis die Standardabweichung der aus den verschiedenen Messpunkten berechneten Löslichkeit S minimisiert war. In Tabelle 2 sind die Werte von $\log S$ angegeben, die man mit den endgültigen Protonierungskonstanten erhält. Sie stimmen über den erfassten pH-Bereich hinweg recht gut überein.

Tabelle 2. Zusammenstellung der Löslichkeitsmessungen bei 20° und $\mu = 1$ ($NaClO_4 + HClO_4$)

| EDTA | | | CDTA | | | NTA | | |
|-------|--------------|-----------|-------|--------------|-----------|-------|--------------|-----------|
| pH | $-\log[L]_t$ | $-\log S$ | pH | $-\log[L]_t$ | $+\log S$ | pH | $-\log[L]_t$ | $-\log S$ |
| 2,703 | 2,236 | 3,325 | 2,626 | 2,708 | 3,179 | 2,409 | 1,51 | 2,461 |
| 2,575 | 2,404 | 3,302 | 2,53 | 2,778 | 3,195 | 2,352 | 1,595 | 2,463 |
| 2,43 | 2,626 | 3,332 | 2,359 | 2,86 | 3,199 | 2,284 | 1,697 | 2,475 |
| 2,375 | 2,688 | 3,330 | 2,183 | 2,862 | 3,155 | 2,17 | 1,826 | 2,466 |
| 2,267 | 2,808 | 3,338 | 2,104 | 2,93 | 3,214 | 2,009 | 1,963 | 2,444 |
| 2,062 | 2,94 | 3,314 | 1,81 | 2,866 | 3,182 | 1,822 | 2,135 | 2,486 |
| 1,791 | 3,024 | 3,308 | 1,501 | 2,73 | 3,174 | 1,643 | 2,182 | 2,462 |
| 1,629 | 3,048 | 3,333 | 1,207 | 2,56 | 3,195 | 1,385 | 2,206 | 2,467 |
| 1,489 | 3,01 | 3,324 | 0,923 | 2,332 | 3,195 | 1,093 | 2,114 | 2,449 |
| 1,202 | 2,885 | 3,326 | 0,75 | 2,175 | 3,19 | 0,813 | 1,982 | 2,46 |
| 0,92 | 2,692 | 3,33 | 0,623 | 2,066 | 3,197 | 0,51 | 1,791 | 2,483 |
| 0,75 | 2,53 | 3,316 | 0,45 | 1,897 | 3,19 | 0,21 | 1,533 | 2,476 |
| 0,617 | 2,408 | 3,322 | 0,323 | 1,776 | 3,19 | 0,01 | 1,33 | 2,454 |
| 0,45 | 2,225 | 3,316 | 0,25 | 1,67 | 3,155 | | | |
| 0,315 | 2,096 | 3,343 | | | | | | |
| 0,15 | 1,86 | 3,312 | | | | | | |
| 0,016 | 1,697 | 3,33 | | | | | | |

C. *Diskussion der Resultate.* Die mittleren Aktivitätskoeffizienten von 1:1-Elektrolyten wie KNO_3 , $NaClO_4$ und $(CH_3)_4NCl$ weichen bis zur Ionenstärke 0,1M nur wenig voneinander ab.

KIELLAND [5] hat für 130 Ionen individuelle Aktivitätskoeffizienten f_i angegeben, welche nach einheitlichen Annahmen berechnet wurden. Die daraus berechneten mittleren Koeffizienten weichen nur wenig von experimentellen Werten ab. Die f_i -Werte für Ionenstärke 0,1M liegen für einfach positive Ionen durchwegs zwischen 0,86 und 0,80.

Erwartungsgemäss ändern sich die Protonierungskonstanten K_2 von EDTA, CDTA, TMTA und K_1 von Im für die Ionenstärke 0,1M nur wenig, wenn KNO_3 durch $(CH_3)_4NCl$ ersetzt wird.

Eine wesentlichere Änderung muss beobachtet werden, wenn K^+ stabilere Assoziate mit den Liganden bildet als $N(CH_3)_4^+$, und zwar muss dieselbe Protonierungskonstante in der KNO_3 -Lösung einen kleineren Wert aufweisen als in der Lösung von $N(CH_3)_4Cl$. An den Teilchen L^{3-} von NTA, L^{4-} von EDTA, TMTA und L^{5-} von DTPA sollte sich am ehesten die Assoziationstendenz von K^+ aufzeigen lassen. Setzt man vernachlässigbare Assoziation von $N(CH_3)_4^+$ mit diesen Liganden voraus,

so erhält man die Stabilitätskonstante K_{KL} der Assoziat $KL^{1-\lambda}$ aus dem Quotienten der Protonierungskonstanten $K_1(NR_4Cl)/K_1(KNO_3)$. Man findet für K_{KL} die Werte 4 (NTA), 2,5 (TMTA), 6,3 (EDTA) und 8 (DPTA).

Tabelle 3. Protonierungskonstanten einiger Polyaminocarboxylate bei 20° und gegebener Ionenstärke

| Ligand | μ | Elektrolyt | Elektrode | $\log K_1$ | $\log K_2$ | $\log K_3$ | $\log K_4$ | $\log K_5$ | $\log K_6$ |
|--------|------------|---------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| EDTA | 0,1 | $(CH_3)_4NCl$ | Glas | 10,44 | 6,16 | | | | |
| | 0,1 | KNO_3 | Glas | 10,23 | 6,16 | 2,7 | 2,0 | | |
| | 1 | $(CH_3)_2NCl$ | H_2 | 10,12 | 6,07 | 2,7 | 2,2 | | |
| | 1 | KCl | H_2 | 9,95 | 6,26 | | | | |
| | 1 | $NaClO_4$ | Glas | 8,85 | 6,28 | 2,3 | 2,2* | 1,4* | -0,12* |
| CDTA | 0,1 | $(CH_3)_4NCl$ | Glas | | 6,15 | | | | |
| | 0,1 | KNO_3 | Glas | | 6,12 | | | | |
| | 1 | $(CH_3)_4NCl$ | H_2 | | 6,15 | 3,58 | 2,45 | | |
| TMTA | 1 | $NaClO_4$ | Glas | 9,30 | 5,87 | 3,52 | 2,41* | 1,72* | |
| | 0,1 | $(CH_3)_4NCl$ | Glas | 10,56 | 8,00 | | | | |
| | 0,1 | KNO_3 | Glas | 10,46 | 8,02 | 2,5 | 1,9 | | |
| TETA | 1 | $(CH_3)_4NCl$ | H_2 | 10,23 | 7,80 | 2,55 | 2,3 | | |
| | 0,1 | KNO_3 | Glas | 10,66 | 9,05 | 2,45 | 1,9 | | |
| PETA | 1 | KNO_3 | Glas | 10,35 | 8,96 | 2,4 | 2,4 | | |
| | 0,1 | $(CH_3)_4NCl$ | Glas | 10,75 | 9,58 | | | | |
| HDTA | 0,1 | KNO_3 | Glas | 10,70 | 9,52 | 2,7 | 2,3 | | |
| | 1 | $(CH_3)_4NCl$ | H_2 | 10,49 | 9,42 | 2,6 | 2,2 | | |
| | 1 | KNO_3 | Glas | 10,50 | 9,46 | 2,6 | 2,4 | | |
| DDTA | 0,1 | KNO_3 | Glas | 10,81 | 9,79 | 2,7 | 2,2 | | |
| | 1 | KNO_3 | Glas | 10,56 | 9,69 | 2,35 | 2,45 | | |
| DTPA | 0,1 | KNO_3 | Glas | 10,55 | 9,96 | 2,6 | 2,6 | | |
| | 1 | KNO_3 | Glas | 10,62 | 9,95 | 2,5 | 2,5 | | |
| | 0,1 | $(CH_3)_4NCl$ | Glas | 10,81 | 8,64 | | | | |
| BATA | 0,1 | KNO_3 | Glas | 10,58 | 8,60 | 4,27 | 2,6 | 1,5 | |
| | 1 | $(CH_3)_4NCl$ | H_2 | 10,46 | 8,41 | 4,14 | 2,7 | 2,2 | |
| | 1 | $NaClO_4$ | Glas | 9,48 | 8,26 | 4,19 | 2,5 | 2,5 | |
| | 0,1 | $(CH_3)_4NCl$ | Glas | 9,75 | 8,98 | | | | |
| BSTA | 0,1 | KNO_3 | Glas | 9,47 | 8,84 | 2,8 | 1,8 | | |
| | 1 | $(CH_3)_4NCl$ | H_2 | 9,49 | 8,77 | 2,7 | 2,3 | | |
| | 1 | KNO_3 | Glas | 9,16 | 8,67 | 2,5 | 2,4 | | |
| | 1 | $NaClO_4$ | Glas | 8,58 | 8,44 | 2,4 | 2,4 | | |
| EGTA | 0,1 | $(CH_3)_4NCl$ | Glas | 9,61 | 8,52 | | | | |
| | 0,1 | KNO_3 | Glas | 9,42 | 8,47 | 2,5 | 1,8 | | |
| | 1 | $(CH_3)_4NCl$ | H_2 | 9,29 | 8,29 | 2,5 | 2,1 | | |
| NTA | 1 | $NaClO_4$ | Glas | 9,05 | 8,24 | 2,35 | 2,35 | | |
| | 0,1 | KNO_3 | Glas | 9,46 | 8,85 | 2,65 | 2,0 | | |
| | 1 | KNO_3 | Glas | 9,22 | 8,67 | 2,5 | 2,4 | | |
| Im | 0,1 | $(CH_3)_4NCl$ | Glas | 9,87 | | | | | |
| | 0,1 | KNO_3 | Glas | 9,73 | 2,5 | 1,9 | | | |
| | 1 | $(CH_3)_4NCl$ | H_2 | 9,67 | 2,4 | 1,7 | | | |
| | 1 | $NaClO_4$ | Glas | 8,96 | 2,27 | 1,99 | | | |
| | <i>id.</i> | <i>id.</i> | | | 2,14* | 1,97* | 1,10* | | |
| Im | 0,1 | $(CH_3)_4NCl$ | Glas | 9,44 | | | | | |
| | 0,1 | KNO_3 | Glas | 9,45 | 2,65 | | | | |

*) aus Löslichkeitsmessungen

In analoger Weise haben IRVING und DA SILVA [6] die Lösungsstabilität der Komplexe von Li^+ , Na^+ mit EDTA und mit Uramildiacetat-Ion ermittelt. Assoziante des K^+ mit hochgeladenen Liganden wie Phosphat, Pyrophosphat und Triphosphat sind schon länger bekannt [1]. Bei der Interpretation der Resultate für die höhere Ionenstärke dürften die Unterschiede der Aktivitätskoeffizienten für verschiedene Ionenarten nicht mehr vernachlässigt werden.

Das Verhalten der Äthylendiamintetraessigsäure in stark sauren Lösungen wurde schon von mehreren Autoren untersucht. Es zeigte sich dabei, dass H_4EDTA weitere Protonen anzulagern vermag. Es konnten sogar aus den sauren EDTA-Lösungen eine Anzahl kristalliner Salze mit der Zusammensetzung: H_5LCl , H_6LCl_2 , $\text{H}_6\text{L}(\text{ClO}_4)_2$ und H_6LSO_4 erhalten werden. BECK und GOROG versuchten erstmals aus Löslichkeitsmessungen [9] die Protonierungskonstanten von H_4EDTA und von H_4CDTA zu bestimmen. Eine Beziehung zwischen den zwei Unbekannten K_5 und K_6 liefert Gleichung (8), wenn man berücksichtigt, dass beim isoelektrischen Punkt die Ableitung von $[\text{L}]_i$ nach $[\text{H}]$ gleich Null zu setzen ist, was zur Gleichung (13) führt.

$$\sum_0^{p^*} \kappa_p (p-1) [\text{H}]^{p-r-1} = 0. \quad (13)$$

Diese lässt sich wie folgt vereinfachen:

$$-2[\text{H}]^{-3} - K_3[\text{H}]^{-2} + K_3 K_4 K_5 + 2 K_3 K_4 K_5 K_6[\text{H}] = 0. \quad (14)$$

Für die Ermittlung von K_5 und K_6 ist noch eine weitere Gleichung nötig. BECK und GOROG haben die fragwürdige Annahme gemacht, dass das Verhältnis K_5/K_6 gleichviel betragen soll wie K_3/K_4 . Die dadurch erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Etwas später bestimmten OLSON und MARGERUM [10] die Konstanten K_5 und K_6 von EDTA spektrophotometrisch. Für deren Berechnungen wurden die Extinktionswerte bei 220 und 225 nm für pH-Werte unterhalb pH 1,2 verwendet. Nach diesen Autoren soll im gewählten Medium $-\mu = 2$ (NaCl) – die Deprotonierung von H_4L entsprechend einem pK von $\text{H}_4\text{L} = 2,7$ erfolgen, weshalb sie im untersuchten pH-Bereich von ihnen nicht berücksichtigt worden ist.

Tabelle 4. Logarithmen der Protonierungskonstanten K_5 und K_6 von EDTA und CDTA

| Ligand | Ionenstärke | T | $\log K_5$ | $\log K_6$ | Literatur |
|--------|------------------------|-----|------------|------------|--------------|
| EDTA | verd. HClO_4 | 20° | 1,62 | 0,92 | [9] |
| | 2 (NaCl) | 25° | 0,96 | 0,26 | [10] |
| | 1 (NaClO_4) | 20° | 1,4 | -0,12 | diese Arbeit |
| | 0,1 (HCl) | 25° | 1,51 | | [8] [11] |
| | 1 (HNO_3) | | | -0,04 | [11] |
| CDTA | verd. HClO_4 | 20° | 1,92 | 0,96 | [9] |
| | 1 (NaClO_4) | 20° | 1,69 | | diese Arbeit |

KLYGIN *et al.* [8] haben aus eigenen Löslichkeitsmessungen in Salzsäure den Schluss gezogen, dass H_4EDTA zwei Protonen in einem Schritt aufnehme. Die falsche Interpretation der Resultate wurde von KROT, ERMALAEV und GEL'MAN [11] erkannt, welche aus den Daten von KLYGIN und Mitarbeiter sogar die Protonierungs-

konstante K_5 erhalten konnten (siehe Tabelle 4). Sie bestimmten zudem K_6 für EDTA in salpetersauren Lösungen. Unsere Resultate stimmen gut mit denjenigen dieser Autoren überein.

Anmerkung bei der Korrektur: IRVING, MILES & PETIT [12] haben bei 20° und einer Ionenstärke 0,1 für das pK von H_4NTA^+ 0,8 erhalten.

Die Diplomanden H. BOSSHARD, H. FEICHTINGER, C. HARTMANN, P. KELLER, H. MAAG und Frl. R. E. ZEIER haben mit grosser Sorgfalt und Geduld die potentiometrischen Messungen ausgeführt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Die meisten Komplexbildner wurden uns von der Firma J. R. GEIGY AG, Basel, zur Verfügung gestellt.

SUMMARY

The protonation constants of the anions of thirteen polyaminocarboxylic acids have been determined in solutions containing different inert salts: KNO_3 , $NaClO_4$ and $N(CH_3)_4Cl$. The formation constants of the following species: H_5EDTA^+ , H_6EDTA^{2+} , H_5CDTA^+ and H_4NTA^+ have been obtained from solubility measurements with ethylenediamine tetraacetic acid (H_4EDTA), 1,2-diaminocyclohexane tetraacetic acid (H_4CDTA) and nitrilotriacetic acid (H_3NTA) in acid solutions between $pH = 3$ and 0 at ionic strength 1M ($NaClO_4 + HClO_4$).

Laboratorium für anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. G. SILLÉN & A. E. MARTELL, «Stability Constants of Metal Ion Complexes», Chem. Soc. Special Publication, London 1964.
 - [2] G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **33**, 947 (1950).
 - [3] G. ANDEREGG, *Helv.* **48**, 220 (1965).
 - [4] R. PRIBIL, «Komplexometrie», VEB, Berlin 1960.
 - [5] J. KIELLAND, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 1675 (1937).
 - [6] H. IRVING & J. J. R. F. DA SILVA, *J. chem. Soc.* **1963**, 448.
 - [7] P. MECHELYNCK & W. SCHIETACATTE, *Analyt. chim. Acta* **19**, 577 (1958); P. N. PALEI & N. I. UDAL'TSOVA, *Zh. neorg. Khim.* **5**, 2315 (1960); G. S. TERESHIN & I. V. TANANAEV, *Zh. analyt. Khim.* **16**, 523 (1961); E. HOYER, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **30**, 109 (1962); H. G. LANGER, *Inorg. Chemistry* **2**, 1080 (1963); I. V. TANANAEV & G. S. TERESHIN, *Zh. neorg. Khim.* **8**, 2258 (1963).
 - [8] A. E. KLYGIN, I. D. SMIRNOVA & N. A. NIKOL'SKAJA, *Russ. J. inorg. Chemistry* **4**, 1279 (1959).
 - [9] M. T. BECK & S. GOROG, *Acta chim. Acad. Sci. hung.*, **22**, 159 (1960); *Analyst*, **48**, 90 (1959).
 - [10] D. C. OLSON & D. W. MARGERUM, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5602 (1960).
 - [11] N. N. KROT, N. P. ERMALAEV & A. D. GEL'MAN, *Russ. J. inorg. Chemistry* **7**, 1062 (1962).
 - [12] H. M. IRVING, M. G. MILES & L. D. PETIT, *Analyt. chim. Acta* **38**, 475 (1967).
-