

245. Komplexe XLI. Die Komplexe des einwertigen und des dreiwertigen Thalliums mit einigen Polyaminocarboxylaten

von G. Anderegg und E. Bottari¹⁾

(7. X. 67)

FLASCHKA [1] berichtete 1952 erstmals über die Existenz des Thallium (III)-EDTA-Komplexes und entwickelte eine Methode zur komplexometrischen Bestimmung des Thalliums. Einige Jahre später gelang es SAITO & TERREY [2], den Hydrogenkomplex TIHEDTA präparativ herzustellen. Diese Autoren haben mittels alkalimetrischer Titrations festgestellt, dass der Komplex TIEDTA, ähnlich wie z. B. AlEDTA und GaEDTA, schon bei pH 6 in den Monohydroxokomplex übergeht. Später haben BAILAR & SIEVERS [3] die IR.-Spektren des festen TIHEDTA aufgenommen, in der Hoffnung, die Anzahl gebundener Ligandatome feststellen zu können. Wenn man von den Arbeiten von BUSEV [4], YUL'BA & MAKASHEV [5] und KORNEV, ASTAKHOV & RYBINA [6] absieht, ist bis heute keine Untersuchung über die Komplexbildungstendenz des leicht hydrolysierbaren dreiwertigen Thalliums mit den Komplexonen bekannt. Die Resultate der russischen Autoren stimmen nicht mit unseren überein (s. Diskussion). Die Stabilität von Komplexen des einwertigen Thalliums mit einigen Komplexonen wurde polarographisch [7], pH-metrisch [8] und mit Verteilungsmessungen [9] untersucht. ABEGG & SPENCER [10] haben schon vor 60 Jahren gezeigt, dass man für die Untersuchung der Thallium(III)-Komplexe Redoxmessungen verwenden kann. Nach dieser Methode untersuchte BIEDERMANN [11] die Hydrolyse des dreiwertigen Thalliums und AHRLAND [12] dessen Komplexe mit Chlorid und Bromid. Nur BUSEV [4] fand, das System Tl^{3+}/Tl^{+} sei irreversibel. Vor kurzem haben tschechische Autoren [13] die analytische Anwendung von Redoxsystemen wie Fe^{III}/Fe^{II} , Cu^{II}/Cu^{I} und Tl^{III}/Tl^{I} für komplexometrische Titrations besprochen. Kinetische Studien über Thallium(III)-EDTA wurden bereits von TSUCHIMOTO & SAITO [14] veröffentlicht.

Wir haben die Komplexbildung mit folgenden Polyaminocarboxylaten untersucht:

Äthylendiamin-N,N'-tetraacetat-Ion: EDTA,
 Trimethylendiamin-N,N'-tetraacetat-Ion: TMTA,
 Pentamethylendiamin-N,N'-tetraacetat-Ion: PETA,
 β,β' -Diaminodiäthyl-äther-N,N'-tetraacetat-Ion: BATA,
 β,β' -Diaminodiäthyl-thioäther-N,N'-tetraacetat-Ion: BSTA,
 1,2-Diaminocyclohexan-N,N'-tetraacetat-Ion: CDTA,
 Diäthylentriamin-N,N',N''-pentaacetat-Ion: DTPA,
 Nitritotriacetat-Ion: NTA.

Benützte Verfahren und Ergebnisse. Wir haben die Stabilität von Tl^{III} -Komplexen unter anderem mittels EMK-Messungen [15] bestimmt, und zwar benützten wir eine Kette, deren Potential E nur vom Quotienten $[Tl^{3+}]/[Tl^{+}]$ zur Rechten in (1)

$$E[\text{mV}] = E_0 + 29,08 \cdot \log \frac{[Tl^{3+}]}{[Tl^{+}]}; \quad 20^\circ\text{C} \quad (1)$$

abhäng. Darin bedeuten Tl^{3+} und Tl^{+} die solvatisierten Ionen im Medium fixierter Ionenstärke. Besonders einfache Verhältnisse liegen vor, wenn nur eines dieser Ionen mit dem zugegebenen Liganden Komplexe bildet. Wir haben vorerst die Komplexbildung von Tl^{I} gesondert studiert und gefunden, dass sie mit den oben angeführten

¹⁾ Jetzige Adresse: Istituto di Chimica Analitica, Università di Napoli, Via Mezzocannone 4.

Liganden erst oberhalb pH 5 einsetzt. Deshalb wurden EMK-Messungen zum Studium der Tl^{III} -Komplexe unterhalb pH 4 durchgeführt, d. h. die Gleichgewichtskonzentration $[Tl^{3+}]$ wurde direkt aus (1) erhalten.

1. Die Stabilität der *Komplexe des einwertigen Thalliums* wurde mittels der pH-Methode [16] untersucht, wozu Lösungen des einwertigen Thallium-Ions in Anwesenheit des diprotonierten Liganden alkalimetrisch titriert wurden. Die erhaltene Kurve für das 1:1-Gemisch mit H_2EDTA ist in Fig. 1 wiedergegeben. Oberhalb pH 6 liegt die sog. Äquivalenzkurve [16] unterhalb derjenigen, die man bei der Titration des diprotonierten Liganden H_2L allein erhält. Dies lässt sich durch die Annahme folgender Reaktionen verstehen:



Selbstverständlich kann TlL ohne Bildung von $TlHL$ direkt gebildet werden.

Die mathematische Analyse der Titrationskurven [17] zeigt eindeutig, welche Teilchen gebildet werden. Bezüglich der in Tabelle 1 vereinigten Stabilitätskonstanten sei hervorgehoben, dass mit EDTA, NTA und CDTA keine Hydrogenkomplexe entstehen.

2. Die *Komplexe des dreiwertigen Thalliums* wurden allgemein in Lösungen der ionalen Stärke 1 untersucht. Man hat diese mit $NaClO_4$ oder, für Studien bei pH = 0, allein mit $HClO_4$ eingestellt. Im letzteren Medium sind nach BIEDERMANN [11] neben

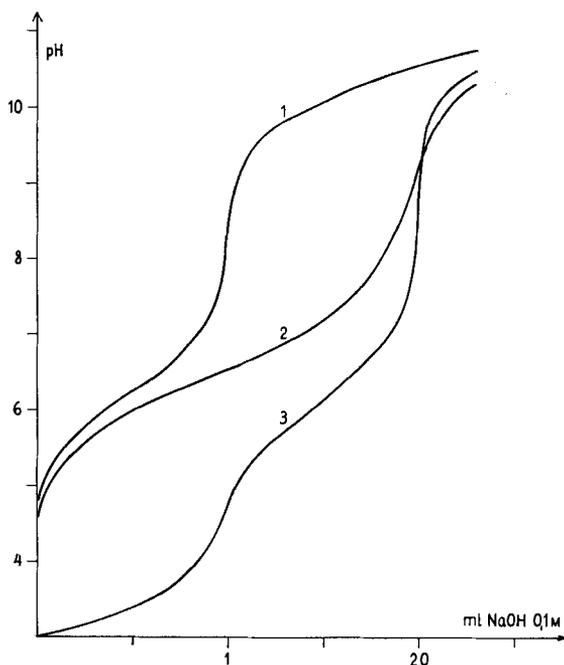


Fig. 1. Alkalimetrische Titrationsen

(1) von H_2EDTA^{2-} ; (2) von H_2EDTA^{2-} und Thallium(I)-perchlorat; (3) von $HEDTA^{3-}$ und Thallium(III)-perchlorat

Gesamtkonzentration der Komponenten jeweils = 10^{-3} M.

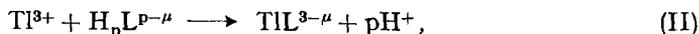
Tabelle 1. *Logarithmen der Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe von Tl^+ , gültig bei 20° und der Ionenstärke 0,1 (KNO_3)*

Ligand	$\log K_1$	pK von MHL	$\log K_{MHL}$
EDTA	6,53		
TMTA	3,90	9,27	2,7
PETA	3,73	9,85	2,88
BATA	4,47	8,61	4,0
BSTA	4,47	8,8	3,85
CDTA	6,7		
NTA	4,75		
DTPA	5,97	8,8	4,2

$$K_1 = [ML]/[M][L]; K_{MHL} = [MHL]/[M][HL]$$

Tl^{3+} nur wenig $Tl(OH)^{2+}$ und $Tl(OH)_2^+$ vorhanden. Der Unterschied in den Medien 1F²) $NaClO_4$ und 1F $HClO_4$ dürfte sich in den Stabilitätskonstanten höchstens in Abweichungen der Werte innerhalb 0,1 logarithmischer Einheiten auswirken [18].

Alkalimetrische Titrations von Gemischen des protonierten Liganden $H_pL^{p-\mu}$ und des Metall-Ions zeigen eindeutig die Zusammensetzung und den Existenzbereich der gebildeten Komplexe. In Fig. 1 ist die Titrationskurve des 1:1-Gemisches $[Tl^{III}]_i = [L]_i = 10^{-3}M$ abgebildet, wobei EDTA als Ligand diente. Anfänglich zeigt das Gemisch einen sehr tiefen pH-Wert, was vermuten lässt, dass die Komplexbildungsreaktion praktisch vollständig nach (II) verläuft:



d. h. alle am Ligand gebundenen Protonen werden freigesetzt. In der Lösung liegt bis zur Neutralisation der freigesetzten Protonen nur der Komplex TIL vor. Über das Vorhandensein von Hydrogenkomplexen unterhalb $pH = 2$ können aus diesem Experiment keine Angaben gemacht werden. Wie später gezeigt wird, scheinen jedoch bei $pH = 0$ protonierte Komplexe vorhanden zu sein. Durch weitere Laugezugabe erhält man ein Puffergebiet, das der Bildung eines Monohydroxokomplexes entspricht. Oberhalb $pH = 10$ ist die Lösung infolge Hydrolyse nicht mehr homogen. In den Gleichgewichtslösungen anderer Liganden als EDTA wurden ähnliche Beobachtungen gemacht. Tabelle 2 enthält die pK-Werte von TIL.

Tabelle 2. *pK-Werte von $Tl^{III}L$, gültig bei 20° und der Ionenstärke 1 ($NaClO_4$)*

L	EDTA	TMTA	BATA	BSTA	CDTA	DTPA
pK	6,04	6,90	8,79	8,46	6,6	10,9

Mit NTA als Ligand werden neben 1:1- auch 1:2-Komplexe gebildet. Die Lösung des Komplexes mit Pentamethyldiamintetraacetat (DTPA) wird trübe, sobald Lauge hinzugefügt wird, und deshalb konnte der pK-Wert des 1:1-Komplexes TIL nicht ermittelt werden.

²) F bezeichnet die Konzentration in Formelgewichten pro Liter.

EMK-Messungen [19] wurden an Lösungen vorgenommen, welche Tl^{3+} und Tl^+ enthielten und wie folgt titriert wurden:

- ausgehend von $pH = 0$ ($1F HClO_4$) mit einer Ligandlösung;
- in Anwesenheit eines Überschusses des protonierten Liganden mit einer Natriumhydroxidlösung im Medium $1F NaClO_4$.

Bei $pH = 0$ bildet Tl^+ mit den verwendeten Liganden keine Komplexe. Wenn andererseits Tl^{3+} mit dem eingetragenen Liganden Komplexe bildet, so wird der Zähler des Verhältnisses $[Tl^{3+}]/[Tl^+]$ kleiner, und sinkt nach (1) das gemessene Potential E . Dies findet man in den in Fig. 2 wiedergegebenen Titrationskurven.

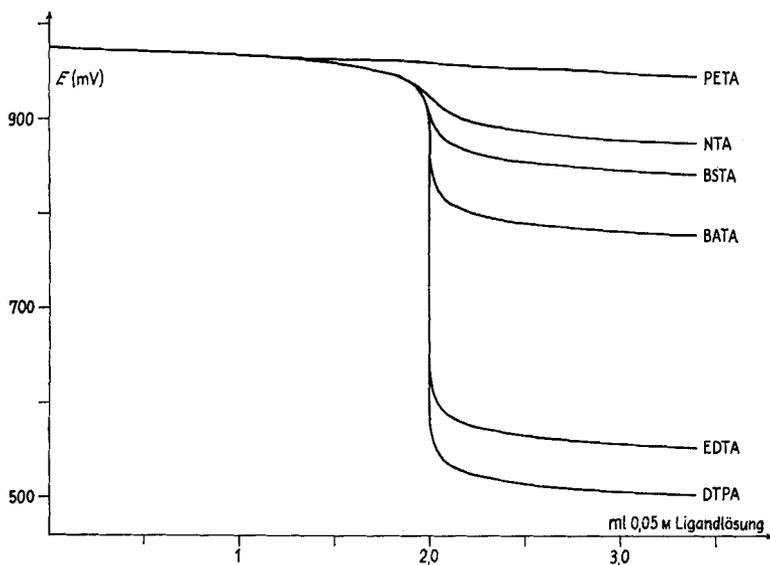


Fig. 2. Redox-titrations eines 1:1-Gemisches von ein- und von dreiwertigem Thallium-Ion mit verschiedenen Liganden in $1F HClO_4$; $[Tl^{3+}]_t = 10^{-3} M$

Die Ablesung des Potentials bei $[L]_t = 0$ wird für die Berechnung von E_0 der Messkette verwendet. Falls die Komplexbildungstendenz gross ist, wird zuerst die zugefügte Menge Ligand mit dem dreiwertigen Thallium-Ion belegt. Beim Punkt $[L]_t = [Tl^{3+}]_t$ ist in den Kurven ein Sprung zu erkennen, was auf die Bildung eines 1:1-Komplexes hinweist, in Übereinstimmung mit den Resultaten der alkalimetrischen Titrations. Das Ausmass des Sprunges ist dem Logarithmus der Stabilitätskonstante proportional. Es gelten die folgenden stöchiometrischen Beziehungen zwischen den Konzentrationen der Teilchen:

$$[Tl^{III}]_t = [Tl^{3+}] + [Tl(OH)^{2+}] + [Tl(OH)_2^+] + [Tl^{III}L] = [Tl^+] + [Tl^{III}L], \quad (2)$$

$$[L]_t = \sum_0^p [H_p L] + [Tl^{III}L] = [L'] + [Tl^{III}L]. \quad (3)$$

Man erhält $[Tl']$, d. h. die Konzentration der Tl^{III} -Teilchen ohne Liganden L, durch Berücksichtigung der Konstanten β_n :

$$[Tl'] = [Tl^{3+}] + [Tl(OH)^{2+}] + [Tl(OH)_2^+] = [Tl^{3+}] (1 + \beta_1[OH] + \beta_2[OH]^2), \quad (4)$$

$$\beta_n = [Tl^{III}(OH)_n] / [Tl^{3+}] [OH]^n$$

aus der gemessenen Konzentration $[Ti^{3+}]$. Analog erhält man für $[L']$:

$$[L'] = \sum_0^{p^*} [H_p L] = [L] + [HL] + [H_2L] + \dots = [L] \sum_0^{p^*} \kappa_p [H]^p, \quad (5)$$

wobei $\kappa_p = [H_p L]/[H]^p [L]$ die p-te Bruttoprotonierungskonstante von L ist. Da die Konzentration $[Ti^{3+}]$ bekannt ist, wird Gl. (1) wie folgt umgeformt:

$$E = E_0' + 29,08 \log [Ti^{3+}] \quad (1')$$

mit $E_0' = E_0 - 29,08 \log [Ti^{3+}]$. Durch Anwendung dieser Beziehungen wird die Konstante $K' = [Ti^{III}L]/[Ti'] [L']$ aus den Messdaten pH, E, $[L]_t$, $[Ti^{III}]_t$ und $[Ti^{3+}]$ berechnet. Bei Punkten, die Gemischen mit einem Ligandunterschuss $[L]_t < [Ti^{III}]_t$ entsprechen, ist oft die Konzentration des nicht gebundenen Liganden $[L']$ nicht genau berechenbar, da $[L]_t$ und $[Ti^{III}L]$ ungefähr gleich gross sind (siehe Gl. (3)). Es wurden deshalb für die Berechnung von K' die Kurvenpunkte mit $[L]_t > [M]_t$ verwendet. Aus (2) und (3) lassen sich dann $[L']$ und K' exakt ermitteln. Die erhaltenen Werte für $\log K'$ sind in Tabelle 3 angeführt. Die endgültigen Stabilitätskonstanten K der gebildeten Komplexe ergeben sich, indem man im Ausdruck für K' die Grössen $[Ti']$ und $[L']$ mit Hilfe von (4) und (5) ausdrückt und damit für die Hydrolyse des Thallium(III)-Ions und die Protonierung des Liganden korrigiert (6):

$$K = [Ti^{III}L]/[Ti^{3+}] [L] = K' \sum_0^2 \beta_n [OH]^n \sum_0^{p^*} \kappa_p [H]^p. \quad (6)$$

$$(\beta_0 = \kappa_0 = 1)$$

Tabelle 3. Die Stabilitätskonstanten der Thallium(III)-Komplexe bei $\mu = 1$ und 20°

	EDTA	TMTA	PETA	BATA	BSTA	DTPA	NTA	CDTA
$\log K'$	17,68	5,37	4,15	9,87	7,73	19,2	6,64	
nach a)	17,71	5,50	4,13	9,94	7,75	19,4	6,61	
$\log \left(\sum_0^{p^*} \kappa_p [H]^p \right)$	21,28			23,5	24,6	28,7	14,24	
$\log K$: nach a)	38,9			33,4	32,3	48,0	20,9 ^{a)}	
nach b)	37,8	30,9 ^{b)}	31,3 ^{b)}	32,8	31,8	46,0	32,5 ^{c)}	38,3

a) $\log K_1$

b) Die verwendeten Protonierungskonstanten gelten für 1F $(CH_3)_4NCl$ -Lösungen.

c) $\log \beta_2$

Aus (4) und den β_n -Werten von BIEDERMANN [11] ergibt sich, dass bei pH 0 nur 7% von $[Ti']$ hydrolysiert sind, was einer Korrektur von 0,03 log-Einheiten entspricht. Für die Berechnung der Konzentration des freien Liganden mit (5) werden die Protonierungskonstanten von L verwendet. Diese wurden aus alkalimetrischen Titrations des protonierten Liganden erhalten und beziehen sich auf die Gleichgewichte zwischen pH 2 und 12. Diese Zahlen genügen hier nicht, falls der Ligand unterhalb pH 2 eine weitere Protonierung erfährt. So entstehen z. B. aus H_4EDTA die Kationen H_5EDTA^+ und H_6EDTA^{2+} , die man in Gl. 5 berücksichtigen muss. Die Bildung der Protonkomplexe mit einigen Liganden (EDTA, CDTA und NTA) wurde kürzlich [20] quantitativ bis pH = 0 mittels Löslichkeitsmessungen untersucht. Tabelle 4 enthält die Konstanten, die man für die Berechnung von $[L]$ verwendet hat. Auf eine Bestimmung der Protonierungskonstanten unterhalb pH = 2 von TMTA, PETA, BATA und BSTA wurde vorläufig verzichtet. Bei der Berechnung der Stabilitätskonstanten mit BATA und BSTA hat man die nötigen Grössen geschätzt in

der Annahme, dass die weitere Protonierung von H_4L analog verläuft wie mit EDTA. Im Falle des EDTA beträgt bei $pH = 0$ der Koeffizient von $[L]$ in Gl. 6:

$$\sum_0^6 \kappa_p [H]^p = 10^{21,28}.$$

Die für die Summe $\sum_0^{p^*} \kappa_p [H]^p$ verwendeten Werte sind in der dritten Zeile der Tabelle 3 wiedergegeben und liefern mit den Zahlen der ersten zwei Zeilen und der Korrektur für die Hydrolyse des dreiwertigen Thalliums die Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe. Diese sind in der vierten Zeile der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 4. *Logarithmen der Protonierungskonstanten $K_p = [H_pL]/[H][H_{p-1}L]$, gültig bei 20° und der Ionenstärke 1 [20]*

L	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$	$\log K_6$
EDTA	8,85	6,28	2,3	2,2	1,4	- 0,1
TMTA	10,23	7,28	2,55	2,3		
PETA	10,49	9,42	2,6	2,2		
BATA	8,58	8,44	2,4	2,4		
BSTA	9,05	8,24	2,35	2,35		
CDTA	9,30	5,87	3,52	2,41	1,72	
NTA	8,96	2,2	1,98	1,10		
DTPA	9,48	8,26	4,19	2,5	2,5	

Bei der Titration nach Verfahren b) (siehe oben) kann unterhalb pH 4 $[L']$ besonders leicht erhalten werden, weil $[Tl']$ im Ligandüberschuss so klein ist, dass folgende Beziehung benutzt werden darf:

$$[L'] = [L]_t - [Tl^{III}L] = [L]_t - [Tl^{3+}]_t.$$

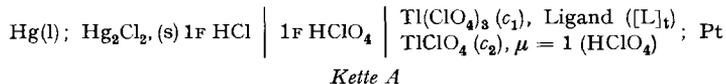
Man berechnet dann $[L]$ mit Hilfe von Gleichung (5) und hat mit $[Tl^{3+}]$ aus der EMK-Messung alle Grössen für $K = [Tl^{III}L]/[Tl^{3+}][L]$.

Für Lösungen mit pH -Werten oberhalb 4 ist zu berücksichtigen:

- α) die Bildung von Hydroxokomplexen $Tl^{III}L(OH)$,
- β) die Bildung der Komplexe von Tl^I .

Die aus Messungen zwischen pH 2 und 4 erhaltenen $\log K$ -Werte sind in Tabelle 3, letzte Zeile, angegeben. In diesem pH -Bereich lässt sich die Berechnung der Konzentration des freien Liganden ohne jegliche Schätzung durchführen, da der maximale Protonierungsgrad des Liganden weniger als 4 beträgt. Die Einzelwerte für K zeigten eine recht grosse Streuung.

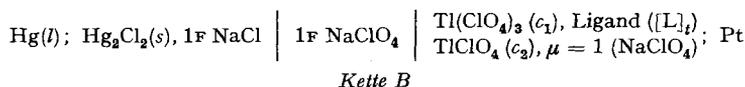
Die Potentialmessungen zur Ermittlung von $[Tl^{3+}]$ nach der Methode a), d.h. in 1F $HClO_4$, wurden mit folgender Messkette³⁾ durchgeführt:



Das für die Berechnung von $[Tl^{3+}]$ benötigte Potential $E_0(A) = E - 29,08 \log ([Tl^{3+}]/[Tl^I])$ ergibt sich aus den Eichmessungen bei den gleichen Bedingungen in Abwesenheit des Liganden. Durch Anwendung von Lösungen gleicher Wasserstoffionenkonzentration wurde das Diffusions-

³⁾ Die galvanischen Elemente sind nach den Konventionen von BATES [21] dargestellt.

potential zwischen Messlösung und Referenzelektrode möglichst klein gehalten. Aus dem gleichen Grund hat man bei den Messungen nach der Methode b) die Messkette B verwendet.



Die EMK-Messungen in Lösungen einer gegebenen Ionenstärke erlauben gewöhnlich die Berechnung der Normalpotentiale der verwendeten Elektroden nicht, weil die Aktivitätskoeffizienten der betrachteten Teilchen nicht bekannt sind. Es ist aber üblich, für Elektroden, die bei einer konstanten Ionenstärke verwendet werden, das sogenannte Formalpotential anzugeben [22]. Für das formale Redoxpotential $E_{\text{Red}}(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^+)$ bei $\mu = 1$ (HClO_4) erhält man:

$$E_{\text{Red}} = E_0(A) + E_{\text{RE}} + E_j = 1249,1 \text{ mV}$$

mit: $E_0(A)$ = Potential von A für $c_1 = c_2$; E_{RE} = Potential der Referenzelektrode; E_j = Diffusionspotential zwischen 1F HCl und 1F HClO_4 .

Der Wert des Formalpotentials einer Elektrode wird für die Berechnung des Potentials E_0 gegenüber einer gegebenen Referenzelektrode verwendet. Wir können z. B. aus E_{Red} , dem Potential der Kalomelektrode in 1F NaCl und dem Diffusionspotential zwischen 1F NaCl und 1F NaClO_4 , das Potential E_0 der Kette B berechnen:

$$E_0(B) = E_{\text{Red}} - E_{\text{RE}} - E_j = 977,7 \text{ mV}.$$

Dieser Wert wurde für die Berechnungen der Konzentration des freien dreiwertigen Thallium-Ions mit Gl. (1) bei den Messungen nach Methode b) benutzt.

Das formale Redoxpotential $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^+$ wurde auch von SHERRILL & HAAS [23] bestimmt. Sie haben mit dem galvanischen Element C das Potential als Funktion der Säurekonzentration c gemessen und folgende Abhängigkeit gefunden:

$$E_{\text{Red}} = 1246,6 + 7,6 c + 4,82 c^2 \quad (t = 25^\circ),$$

$$\text{Pt}; \text{H}_2(g), \text{HClO}_4(c) \left| \begin{array}{l} \text{Ti}(\text{ClO}_4)_3 (c_1), \text{HClO}_4(c); \text{Pt} \\ \text{TiClO}_4 (c_2) \end{array} \right. ; \text{Pt}$$

Kette C

Man erhält damit in 1F HClO_4 : $E_{\text{Red}} = 1259 \text{ mV}$. Wir haben mit Hilfe der partiellen molaren Entropien der Kationen Ti^{3+} und Ti^+ [24] und der GIBBS-HELMHOLTZ'schen Gleichung aus diesem Wert für das Formalpotential bei 20° $E_{\text{Red}} = 1251 \text{ mV}$ berechnet. Diese Zahl steht in guter Übereinstimmung mit dem von uns erhaltenen Wert.

Diskussion. Unsere Resultate für die Stabilität von Ti^{I} -Komplexen stimmen ausgezeichnet mit denjenigen von IRVING & DA SILVA [8] überein. Sie erhielten bei den auch von uns gewählten Bedingungen für $\log K$ des 1:1-Komplexes mit EDTA 6,65 und mit NTA 4,74. Vergleiche mit den anderen Literaturdaten sind wegen der unterschiedlichen Messbedingungen nicht möglich. Die erste Untersuchung über die Stabilität des $\text{Ti}(\text{III})\text{EDTA}$ -Komplexes stammt von BUSEV und Mitarbeiter [4]. Nach den genannten Autoren lassen sich die Gleichgewichte im System $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{I}}$ mittels EMK-Messungen wegen Irreversibilität nicht untersuchen. Sie beobachteten, dass die Halogenid-Ionen Cl^- und Br^- der Thalliumhalogenkomplexe mit dem Äthylendiamintetraacetat-Ion nach Reaktion III ausgetauscht werden können. Sie berechneten die Gleichgewichtskonstante von III unter



Vernachlässigung der Mischkomplexe ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{J}^-$) aus Potentialmessungen bei konstantem pH (3,5 bzw. 5) mit einer AgX -Elektrode und ermittelten daraus die

Stabilitätskonstante von TIEDTA⁻ ($\log K = 22,5$). Nach diesen Autoren lässt sich eine Komplexlösung bereits bei $\text{pH} = 2,3$ mit einer Thalliumchloridlösung titrieren, was beweist, dass die Reaktion III ganz nach rechts abläuft. Es ist dann unklar, warum sie bei den Gleichgewichtsmessungen noch höhere pH -Werte der Lösungen wählten. Die alkalimetrischen Titrationskurven des Salzes TIHEDTA bei Ionenstärke $0,1\text{M}$, mit verschiedenen Natriumsalzen eingestellt – Perchlorat, Chlorid und Bromid –, die in der genannten Arbeit wiedergegeben sind, zeigen, dass oberhalb $\text{pH} = 3$ kein Austausch der Liganden nach III erfolgt. Für jeden Neutralisationsgrad kleiner als 1 fallen nämlich die drei Kurven zusammen. Zwischen Neutralisationsgrad 1 und 2 sind *drei* Kurven erhältlich, was erkennen lässt, dass TIEDTA in Anwesenheit von Halogeniden Mischkomplexe bildet. Die Angabe von BUSEV und Mitarbeiter [4], [25], wonach das dreiwertige Thallium-Ion mit den Halogeniden eine Koordinationszahl sechs aufweise, konnte von anderen Autoren [12] nicht bestätigt werden. In letzter Zeit haben KORNEV, ASTAKHOV & RYBINA die Stabilität der Thallium(III)-Komplexe mit EDTA [6] und BATA [26] spektrophotometrisch in wässrigen Lösungen ausgehend von Tl^{III} -Perchlorat, Fe^{III} -Chlorid und Ligand bei $\text{pH} 2$ bestimmt. Der relativ hohe pH -Wert und die Anwesenheit von Chlorid-Ion wirken sich aber für solche Messungen nachteilig aus (Bildung von Chloro- und Hydroxokomplexen von Tl^{III}). Die Komplexbildung zwischen Tl^{III} und NTA wurde letzthin von KUL'BA & MAKASHEV [5] untersucht. Die genannten Autoren haben mit der Methode der kontinuierlichen Veränderungen [27] gezeigt, dass in 1F NaCl nur 1:1-Komplexe entstehen. Aus EMK-Messungen in Chloridlösungen haben sie eine Stabilitätskonstante von 10^{18} für den 1:1-Komplex erhalten, und auf Grund von Messungen in Salpetersäure haben sie einen Komplex der Zusammensetzung $\text{Tl}(\text{H}_2\text{L})_3$ postuliert, der selbst von den Autoren als merkwürdig bezeichnet wird.

Die nach den zwei Methoden a) und b) erhaltenen Konstanten der Thallium(III)-Komplexe mit DTPA und EDTA stimmen nicht gut überein. Diese Tatsache lässt sich leicht verstehen, wenn man annimmt, dass der 1:1-Komplex bei $\text{pH} = 0$ als Hydrogenkomplex vorliegt, mithin nach a) eine grössere Konstante erhalten wird. Zudem ist in vielen Fällen die Berechnung der Daten nach a) mit geschätzten Protonierungskonstanten durchgeführt worden. Es ist deshalb anzunehmen, dass die nach b) erhaltenen Werte zuverlässiger sind.

SUMMARY

The stability constants of the complexes of the monovalent and the trivalent thallium ion with different polyaminocarboxylate ions have been determined using pH and redox measurements.

Zürich, Laboratorium für anorganische Chemie der ETH

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. FLASCHKA, Mikrochem. Mikrochim. Acta 40, 42 (1952).
- [2] K. SAITO & H. TERREY, J. chem. Soc. 1956, 4701.
- [3] R. E. SIEVERS & J. C. BAILAR JR., Inorg. Chemistry 7, 174 (1962).
- [4] A. I. BUSEV, V. G. TIPTSOVA & T. A. SOLOKOVA, Russ. J. inorg. Chemistry 5, 1326 (1960).
- [5] F. YA. KUL'BA & YU. A. MAKASHEV, Russ. J. inorg. Chemistry 10, 634 (1965).

- [6] V. I. KORNEV, K. V. ASTSKHOV & V. I. RYBINA, Russ. J. inorg. Chemistry *11*, 898 (1966).
 [7] J. BOUTEN & F. VERBECK, Analyt. chim. Acta *17*, 339 (1957); E. JACOBSEN & G. KELLAND, *ibidem.* *29*, 215 (1963).
 [8] H. IRVING & J. J. R. F. DA SILVA, J. chem. Soc. *1963*, 448.
 [9] J. STARÝ, Analyt. chim. Acta *28*, 546 (1963).
 [10] J. F. SPENCER & R. ABEGG, Z. anorg. allg. Chem. *44*, 379 (1905).
 [11] G. BIEDERMANN, Archiv Kemi *5*, 441 (1953); Rec. Trav. chim. Pays-Bas *75*, 716 (1956).
 [12] S. AHRLAND, I. GRENTHE, L. JOHANSSON & B. NOREN, Acta chem. scand. *17*, 1567 (1963); S. AHRLAND & L. JOHANSSON, *ibidem.* *18*, 2125 (1964).
 [13] F. ŠTRAFELDA, M. KARLIK & J. MATOUŠEK, Coll. czechoslovak. chem. Comm. *30*, 2327 (1965).
 [14] M. TSUCHIMOTO & K. SAITO, J. inorg. nucl. Chemistry *27*, 849 (1965).
 [15] R. PETER, Z. physikal. Chem. *26*, 193 (1898).
 [16] G. SCHWARZENBACH, Helv. *33*, 947 (1950); G. ANDEREGG, Helv. *47*, 220 (1965).
 [17] F. L'ÉPLATTENIER & G. ANDEREGG, Helv. *47*, 1792 (1964).
 [18] H. S. HARNED & B. B. OWEN, «The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions», Reinhold, New York 1950.
 [19] G. ANDEREGG, Helv. *43*, 1530 (1960).
 [20] G. ANDEREGG, Helv. *50*, 2333 (1967).
 [21] R. G. BATES, «Electrometric pH-determinations», John Wiley, New York 1954.
 [22] E. H. SWIFT, «A System of Chemical Analysis», Prentice Hall, New York 1939.
 [23] M. S. SHERRILL & A. J. HAAS, J. Amer. chem. Soc. *58*, 952 (1936).
 [24] W. LATIMER, «Oxidation Potential», Prentice Hall, New York 1952.
 [25] A. I. BUSEV, V. G. TIPTSOVA & T. A. SOLOKOVA, Vestnik Moskov. Univ. Khim. II: *6*, 42 (1960).
 [26] V. I. KORNEV, K. V. ASTAKHOV & V. I. RYBINA, Zh. neorg. Khim. *12*, 148 (1967).
 [27] H. L. SCHLÄFER, «Komplexbildung in Lösung», Springer, Berlin 1960.

246. Komplexe XLII.

Die Untersuchung der 1:1-Komplexe von einigen drei- und vierwertigen Metall-Ionen mit Polyaminocarboxylaten mittels Redoxmessungen

von E. Bottari¹⁾ und G. Anderegg

(7. X. 67)

In dieser Arbeit berichten wir über die Stabilität von Komplexen des Ga^{III}, In^{III}, Bi^{III}, Th^{IV} und Zr^{IV} mit Polyaminocarboxylaten der folgenden Reihe: Nitrilotriacetat (NTA), Äthylendiamin-N,N'-tetraacetat (EDTA), Diäthylentriamin-N,N',N''-pentaacetat (DTPA), 1,2-Diaminocyclohexan-N,N'-tetraacetat (CDTA), Trimethyldiamin-N,N'-tetraacetat (TMTA), β,β' -Diaminodiäthyl-äther-N,N'-tetraacetat (BATA), β,β' -Diaminodiäthyl-thioäther-N,N'-tetraacetat (BSTA) und O,O'-Bis-(β -aminoäthyl)-äthylenglykol-N,N'-tetraacetat (EGTA). Die hohe Stabilität der untersuchten Komplexe verhindert die Anwendung der wohlbekannten pH-Methode zur Aufklärung der Gleichgewichte. Gehört das Zentral-Ion einem Redoxpaar wie Fe^{III}/Fe^{II}, Tl^{III}/Tl^I u. s. f. an, so bieten EMK-Messungen einen nützlichen Weg zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten [1] [2]. Wie wir in dieser Arbeit zeigen, lassen sich solche Messungen aber auch dann ausnützen, wenn das zu unter-

¹⁾ Jetzige Adresse: Istituto di Chimica analitica, Università di Napoli, Via Mezzocannone 4.