

- [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. Bottari<sup>1)</sup> und G. Anderegg

(7. X. 67)

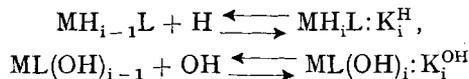
In dieser Arbeit berichten wir über die Stabilität von Komplexen des Ga<sup>III</sup>, In<sup>III</sup>, Bi<sup>III</sup>, Th<sup>IV</sup> und Zr<sup>IV</sup> mit Polyaminocarboxylaten der folgenden Reihe: Nitrilotriacetat (NTA), Äthylendiamin-N,N'-tetraacetat (EDTA), Diäthylentriamin-N,N',N''-pentaacetat (DTPA), 1,2-Diaminocyclohexan-N,N'-tetraacetat (CDTA), Trimethyldiamin-N,N'-tetraacetat (TMTA),  $\beta,\beta'$ -Diaminodiäthyl-äther-N,N'-tetraacetat (BATA),  $\beta,\beta'$ -Diaminodiäthyl-thioäther-N,N'-tetraacetat (BSTA) und O,O'-Bis-( $\beta$ -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<sup>III</sup>/Fe<sup>II</sup>, Tl<sup>III</sup>/Tl<sup>I</sup> 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-

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

suchende Zentralion nicht einem Redoxpaar angehört. Man hat lediglich Lösungen zu untersuchen, welche nebst einem geeigneten Redoxpaar auch das interessierende Metall-Ion enthalten (siehe unten).

Die Komplexe  $ML$  der angegebenen höherwertigen Metalle mit den erwähnten Liganden lassen sich allgemein zu  $MH_iL$  protonieren und zu  $M(OH)_iL$  deprotonieren. Diese Eigenschaften sollen vorerst besprochen werden.

1. *Die basischen und sauren Eigenschaften der 1:1-Komplexe  $ML$ .* Die Konstanten der Protonierungs- und der Hydrolysegleichgewichte<sup>2)</sup>



kann man leicht über die Titration der Lösung des 1:1-Komplexes  $ML$  mit starker Säure bzw. Base erhalten. Es werden in Tabelle 1 nur die Werte für Komplexe angegeben, die auch mit den Redoxmessungen untersucht wurden. Man beachte die unterschiedlichen Ionenstärken, für welche die Konstanten gelten.

2. *Redoxmessungen.* Wir haben grundsätzlich Austauschgleichgewichte der Art (I) untersucht.

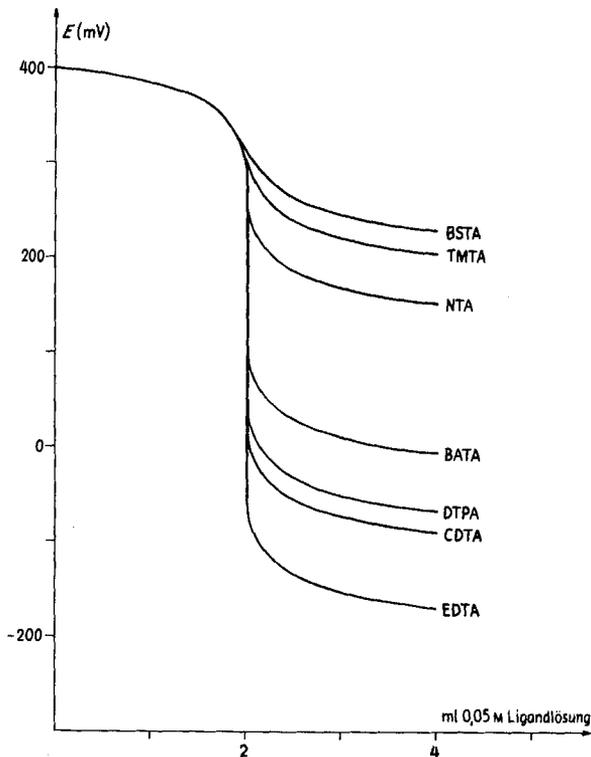


Fig. 1. Redox-titrationen eines 1:1-Gemisches von  $Fe^{2+}$ - und  $Fe^{3+}$  mit verschiedenen Liganden bei  $pH = 2$  und einer Ionenstärke  $0,1M$   
 $[Fe^{3+}]_t = 10^{-3} M$

<sup>2)</sup> Die Ladung der Teilchen wurde an unnötigen Stellen einfachheitshalber weggelassen.

Tabelle 1. Logarithmen der Protonierungs- und der Hydrolysenkonstanten von 1:1 Komplexen gültig in Natriumperchloratlösungen bei 20°

M	$\mu$	M(EDTA)	M(CDTA)	M(TMTA)	M(BATA)	M(BSTA)	M(DTPA)							
		$\log K_1^H$	$\log K_1^{OH}$	$\log K_1^H$	$\log K_1^{OH}$	$\log K_1^H$	$\log K_1^{OH}$							
Fe <sup>3+</sup>	0,1	1,2	6,50	–	9,70	–	2,4	–	–	–	–	3,58	3,9	
In <sup>3+</sup>	0,1	1,5	5,33	–	5,00	–	1,64	5,60	2,1	3,90	1,88	–	2,06	
Ga <sup>3+</sup>	0,1	1,83	8,36	–	6,46	–	–	10,7 <sup>a)</sup>	1,54	11,9 <sup>a)</sup>	3,2	7,14	4,35	6,52
Sc <sup>3+</sup>	0,1	2	3,3											
Th <sup>4+</sup>	0,1	1,98	7,92 <sup>b)</sup>	2,50	5,70 <sup>b)</sup>				2,09	7,44	2,43	7,24	2,16	4,9
Bj <sup>3+</sup>	1	1,7	2,96	1,25	3,0							2,6	2,7	
Zr <sup>4+</sup>	1													8,1

a)  $\log K_{1,1,2}$  von  $ML(OH)_2$  aus  $ML$  und  $2 OH$ .

b)  $\log K_{2,2,2}$  von  $M_2L_2(OH)_2$  aus  $ML$  und  $OH$  (fällt aus  $M(OH)_n$ ).

In (I) steht  $M^*$  für Ionen der Reihe  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Th^{4+}$  und  $Zr^{4+}$ , und  $M$  ist  $Fe^{3+}$  bzw.  $Tl^{3+}$ . Die Gleichgewichtskonstante  $K_I$  ist gleich dem Quotienten  $K_{M^*L}/K_{ML}$ , welcher die gesuchte Konstante  $K_{M^*L}$  ( $= [M^*L]/[M^*][L]$ ) enthält. Ihre Ermittlung setzt voraus, dass  $K_{ML}$  unabhängig bestimmbar ist. Aus diesem Grunde wurde vorerst die Stabilität von  $Fe^{III}$ - und  $Tl^{III}$ -Komplexen mittels EMK-Messungen in Abwesenheit von  $M^*$  durchgeführt. Hierzu wurden Lösungen mit  $Fe^{3+}$  und  $Fe^{2+}$  bzw.  $Tl^{3+}$  und  $Tl^+$  bei konstantem pH mit einer Ligandlösung titriert, und zwar unter Bedingungen, welche praktisch keine Komplexbildung von  $Fe^{2+}$  bzw.  $Tl^+$  mit  $L$  zulassen. Damit konnte über das Potential einer Pt-Elektrode direkt die Änderung der  $Fe^{3+}$ - bzw.  $Tl^{3+}$ -Konzentration bei festgelegtem pH-Wert verfolgt werden, nämlich bei  $pH = 2$  für das  $Fe^{III}/Fe^{II}$ -System und bei  $pH = 0$  für  $Tl^{III}/Tl^I$ . Die Ionenstärke  $\mu$  konnte für die  $Fe^{III}/Fe^{II}$ -Lösung auf 0,1M gehalten werden, während die Wahl von  $pH = 0$  für  $Tl^{III}/Tl^I$ -Lösungen mindestens  $\mu = 1$  erforderte.

Fig. 1 gibt die Titrationskurven wieder, die man für Gemische des drei- und des zweiwertigen Eisen-Ions mit verschiedenen Liganden erhalten hat. Der Sprung bei  $[Fe^{3+}]_t = [L]_t$  zeigt deutlich, dass der Komplex  $Fe^{III}L$  gebildet wird.

Nach dem Äquivalenzpunkt liegen in der Lösung folgende Teilchen vor:  $Fe^{III}L$ ,  $L$  und deren Protonierungsprodukte, sowie  $Fe^{2+}$ . Es gelten damit die folgenden Beziehungen:

$$[Fe^{III}]_t = [Fe^{3+}] + [Fe^{III}L] + [Fe^{III}HL] = [Fe^{III}L] \{1 + K_1^H[H]\} + [Fe^{3+}], \quad (1)$$

$$\begin{aligned} [L]_t &= [Fe^{III}L] + [Fe^{III}HL] + [L] + [HL] + [H_2L] + \dots = \\ &= [Fe^{III}L] \{1 + K_1^H[H]\} + [L] \sum_0^{p^*} \kappa_p [H]^p, \end{aligned} \quad (2)$$

wobei  $\kappa_p$  die Bruttoprotonierungskonstanten des Liganden  $L$  sind:  $\kappa_p = [H_pL]/[H]^p[L]$ . Die Gleichungen (1) und (2) erlauben, aus den bekannten Grössen  $[Fe^{III}]_t$ ,  $[L]_t$ ,  $[Fe^{3+}]$  und  $[H]$  die Konzentrationen  $[Fe^{III}L]$  und  $[L]$ , und somit  $K_{FeL} = [Fe^{III}L]/[Fe^{3+}][L]$  zu berechnen. In manchen Fällen ist es nötig, in den Beziehungen 1 und 2 die Konzentrationen anderer Hydroxo- und Hydrogenkomplexe zu berücksichtigen. Die Konzentration des freien dreiwertigen Eisens wird aus dem gemessenen Potential des Gleichgewichtsgemisches durch Anwendung der PETER'schen Formel [3] berechnet:

$$E[\text{mV}] = E_0 + 58,16 \log([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]),$$

in welcher  $E_0$  und die analytische Konzentration  $[Fe^{2+}]$  bekannt sind. Wird für  $K_{FeL}$  ein konstanter Wert erhalten, so kann man die Anwesenheit anderer Komplexe ausschliessen. Aus dem Gesagten ist ersichtlich, dass die Komplexbildung mit dem dreiwertigen Eisen-Ion am besten in Gemischen untersucht werden kann, in denen ein Überschuss am Komplexbildnern vorliegt. Falls nun ein zweites komplexbildendes Metall-Ion in der Lösung anwesend ist, wird unter diesen Bedingungen die Konzentration des nicht gebundenen Liganden durch Komplexbildung herabgesetzt und folglich diejenige des dreiwertigen Eisen-Ions zunehmen. Je nach der Stabilität von  $M^*L$  gegenüber  $ML$  hat man bei der Titration eines Gemisches der Metall-Ionen  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  und  $M^*$  mit einem Liganden bei konstantem pH zwei Fälle auseinanderzuhalten:

1)  $K_{M^*L} > K_{FeL}$ . Bei Ligandzugabe wird zuerst  $M^*$  mit  $L$  belegt, womit die Konzentration von  $Fe^{3+}$  und das gemessene Potential bis zur vollständigen Bildung von  $M^*L$  konstant bleiben. Es folgt dann bei weiterer Ligandzugabe die Bildung von  $Fe^{III}L$ , und das Ende dieses Prozesses ist mit einem Sprung gleicher Form wie bei der Titration ohne  $M^*$  gekennzeichnet. Die Komplexbildungskonstante von  $M^*L$  kann dabei nicht ermittelt werden, weil (I) extrem nach rechts verschoben ist. Dies ist z. B. der Fall, wenn eine Lösung mit  $Fe^{3+}$  nebst  $Bi^{3+}$  mit EDTA bei  $pH = 1$  titriert wird.

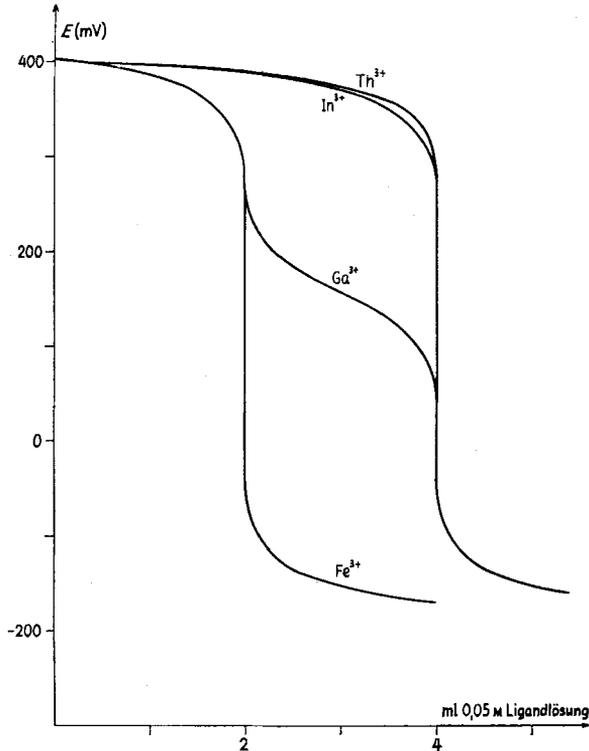


Fig. 2. Redox-titrations eines Gemisches von  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  in Anwesenheit von einem Metall-Ion  $M^*$  mit einer EDTA-Lösung bei  $pH = 2$  und einer Ionenstärke  $0,1 M$   
 $[Fe^{3+}]_t = [M^*]_t = 10^{-3} M$

2)  $K_{M^*L} < K_{FeL}$ . Während der Titration wird zuerst der Komplex mit dem dreiwertigen Eisen-Ion gebildet; es folgt die Assoziation von  $M^*$ , wobei sich ein Potential einstellt, das vom Verhältnis der Stabilitätskonstanten  $K_{FeL}/K_{M^*L}$  abhängt. Die in Fig. 2 abgebildeten Titrationskurven, zeigen, dass dieser Fall für  $M^* = Ga^{3+}$  realisiert ist, falls mit einer EDTA-Lösung titriert wird. Die EMK-Messungen erlauben dann die Berechnung der Konzentration von  $[Fe^{3+}]$  und somit der Gleichgewichtskonstante von (I) mit Hilfe von (1), (3) und (4). Selbstverständlich sind die Rechnungen auch durchführbar, wenn in der Lösung Hydrogen- und Hydroxokomplexe vorliegen, sofern sie in Gl. (3) und (4) berücksichtigt werden. Die Genauigkeit der Konstante von (I) wird etwas beeinträchtigt, falls  $K_{M^*L}$  und

$K_{\text{FeL}}$  gleicher Grössenordnung sind oder falls  $\text{M}^*\text{L}$  nicht vollständig gebildet wird. Die Gleichgewichtskonstante von (I) liefert endlich, in Kombination mit  $K_{\text{FeL}}$ , die gewünschte Stabilitätskonstante von  $\text{M}^*\text{L}$ . In analoger Weise wurden die Komplexeleichgewichte mit dem Redoxpaar  $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$  untersucht. Fig. 3 und 4 zeigen die erhal-

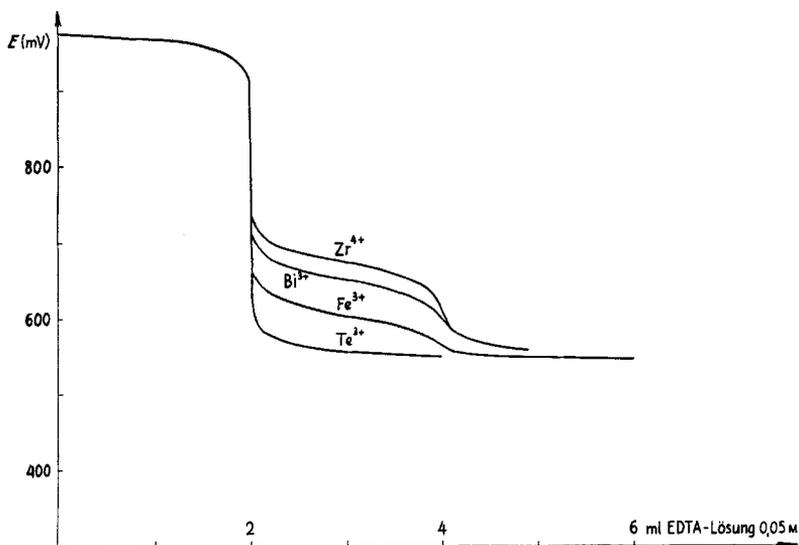


Fig. 3. Redox titrationen eines Gemisches von  $\text{Tl}^+$  und  $\text{Tl}^{3+}$  in Anwesenheit von einem Metall-Ion  $\text{M}^*$  mit einer EDTA-Lösung in  $1\text{F HClO}_4$   
 $[\text{Tl}^{3+}]_t = [\text{M}^*]_t = 10^{-3}\text{ M}$

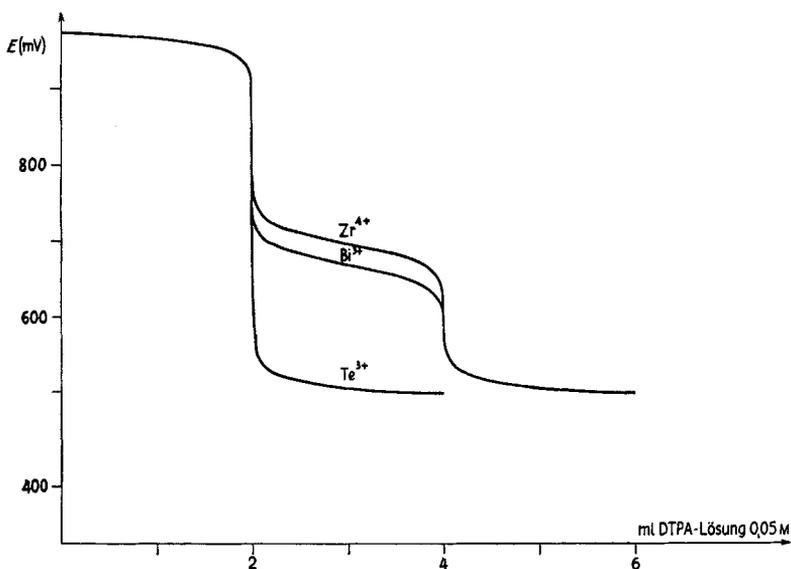


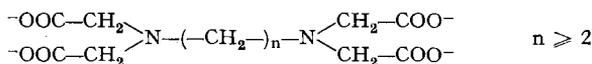
Fig. 4. Redox titrationen eines Gemisches von  $\text{Tl}^+$  und  $\text{Tl}^{3+}$  in Anwesenheit von einem Metall-Ion  $\text{M}^*$  mit einer DTPA-Lösung in  $1\text{F HClO}_4$   
 $[\text{Tl}^{3+}]_t = [\text{M}^*]_t = 10^{-3}\text{ M}$

tenen Titrationskurven, mit EDTA bzw. DTPA als Titriermittel, aus welchen die Stabilitätskonstanten der Bi<sup>3+</sup>- und Zr<sup>4+</sup>-Komplexe ermittelt werden konnten.

$$[M^*]_t = [M^*] + [M^*L]. \tag{3}$$

$$[L]_t = [Fe^{III}L] + [Fe^{III}HL] + [M^*L] + [L] + [HL] + \dots = [Fe^{III}L] \{1 + K_1^H[H]\} + [M^*L] + [L] \sum_0^{p^*} \kappa_p [H]^p. \tag{4}$$

3. *Diskussion.* Die erhaltenen Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Vergleiche mit den wenigen Literaturdaten [4] zeigen für die Eisen(III)-Komplexe im allgemeinen eine gute Übereinstimmung. Ein etwas grösserer Unterschied  $-\log K = 16,26$  bzw.  $15,87$  – wurde im Falle des NTA-Komplexes erhalten. Die früheren Redoxmessungen [5] wurden aber in Acetatpufferlösungen zwischen pH 4 und 5 durchgeführt, in welchen offenbar das zweiwertige Eisen-Ion teilweise als Acetatokomplex vorliegt. Die Stabilität der Eisen(III)-Komplexe mit den Liganden der Formel:



nimmt mit der Zunahme der Anzahl der Methylengruppen stark ab. So bildet das Trimethyldiamintetraacetat wesentlich schwächere Komplexe als EDTA und das Tetramethyldiaminderivat bildet nur ganz lose Assoziate, die schon bei pH 3,8 in schwerlösliches Eisen(III)-hydroxid übergehen [6]. Die Stabilität wird erheblich erhöht bei Einbau von Sauerstoffatomen in die Alkylenkette: Für Fe<sup>III</sup> EGTA beträgt  $K_{ML}$  ungefähr  $10^{20}$  [5]. Eine kleinere Stabilitätzunahme erreicht man dagegen mit dem schwefelhaltigen Ligand BSTA. In<sup>III</sup> und Th<sup>IV</sup> verhalten sich sehr ähnlich, während Ga<sup>III</sup> etwas schwächere Komplexe bildet. In diesem Zusammenhang ist die kleine Abnahme der Stabilität beim Übergang Ga<sup>III</sup> EDTA → Ga<sup>III</sup> TMTA bemerkenswert.

Tabelle 2. *Logarithmen der Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe gültig bei 20°*  
Die Werte bei Ionenstärke 0,1 sind für die Bildung von Na<sup>+</sup>-Komplexe bereits korrigiert

	$\mu = 0,1$ (NaClO <sub>4</sub> )					$\mu = 1$ (NaClO <sub>4</sub> )			
	Fe <sup>3+</sup>	In <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Th <sup>4+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Tl <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
NTA	16,26	16,9	13,6	16,9					
EDTA	25,1	25,3	21,1	25,3	25,05	37,8	26,7	27,7	25,15
TMTA	21,4	21,15	20,8						
CDTA	28,05	28,74	23,10	29,25					
BATA	24,7	25,5	21,0	24,9					
BSTA	20,41	20,26	17,3	19,8					
DTPA	27,3	29,0	25,54	28,78		46	35,6	36,9	

Für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus den Messungen mit dem Redoxpaar Tl<sup>3+</sup>/Tl<sup>+</sup> bei pH = 0 werden die ersten p\* Protonierungskonstanten des Liganden benötigt. Bei EDTA sind alle sechs bekannt [2], und deshalb kann man die Rechnungen durchführen. Im Ermangelung dieser Konstanten für DTPA [2] sind die angegebenen Werte nur Schätzungen. Bei der Ermittlung der Stabilitäts-

konstanten der  $Zr^{4+}$ -Komplexe wurde die Anwesenheit der Hydrolysenprodukte  $Zr(OH)_n^{4-n}$  berücksichtigt [7]. MARTELL und Mitarbeiter [8] haben für den Komplex dieses Metall-Ions mit EDTA aus spektrophotometrischen Studien der Austauschreaktion mit dem dreiwertigen Eisen-Ion bei  $pH = 2$  (!) eine Konstante von  $10^{29,9}$  erhalten. Aus Sorptionstudien an Silicagel erhielten KYRS & CALETKA [9]  $10^{28,5}$  ( $1M HNO_3$ ). MIKLOS & SZEGEDI [10] bestimmten die Stabilitätskonstante des  $Bi^{3+}$ -EDTA Komplexes aus polarographischen Messungen des Austauschgleichgewichtes mit  $Fe^{3+}$  bei  $pH = 1,5$  zu  $10^{27,9}$  ( $20^\circ, \mu = 0,1$ ). Leider sind oft die Bedingungen so gewählt worden, dass nicht komplexgebundenes Metall-Ion vorwiegend als Hydroxokomplex vorlag und seine Konzentration nicht genau berechenbar war. In Anbetracht dieser Tatsache ist die Übereinstimmung der Daten für Wismut und Zirkon befriedigend.

Wir danken der Stiftung ENTWICKLUNGSFONDS SELTENE METALLE, die uns den Kauf von reinstem Scandiumoxid ermöglichte.

#### SUMMARY

The formation of complexes of  $Ga^{III}$ ,  $In^{III}$ ,  $Bi^{III}$ ,  $Sc^{III}$ ,  $Zr^{IV}$ , and  $Th^{IV}$  with polyaminocarboxylate ions was investigated using potentiometric measurements with the redox couples  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  and  $Tl^{3+}/Tl^+$ . Some data concerning the formation of related hydroxo and hydrogen complexes are reported.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. L. SCHLÄFER, «Komplexbildung in Lösung», Springer, Berlin 1960; F. J. C. ROSSOTTI & H. ROSSOTTI, «The Determination of Stability Constants», McGraw-Hill, New York 1961.
  - [2] G. ANDEREGG, *Helv.* **50**, 2333 (1967).
  - [3] R. PETER, *Z. physikal. Chem.* **26**, 193 (1898).
  - [4] L. G. SILLEN & A. E. MARTELL, «Stability Constants of Metal Ion Complexes», *Chem. Soc. Special Publication No. 17* (1964).
  - [5] G. SCHWARZENBACH & J. HELLER, *Helv.* **34**, 1889 (1951).
  - [6] R. KREIENBÜHL, Diplomarbeit ETH 1964.
  - [7] R. E. CONNICK & W. H. McVEY, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3182 (1949).
  - [8] B. J. INTORRE & A. E. MARTELL, *Inorg. Chemistry* **3**, 81 (1964).
  - [9] M. KYRS & R. CALETKA, *Talanta* **10**, 1115 (1963).
  - [10] I. MIKLOS & R. SZEGEDI, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **26**, 365 (1961).
-