

Hydroxyl-Ionen verhindert die Existenz von Komplexen mit Polyaminocarboxylaten oberhalb pH 7. Wie aus eigenen Versuchen hervorgeht, sind die Verhältnisse beim dreiwertigen Arsen noch drastischer: Man kann nämlich mittels Titrations keine Komplexbildung mit EDTA feststellen. Dies schliesst aber nicht aus, dass unterhalb pH 3 Komplexe gebildet werden. Wir können deshalb die Resultate von *Elenkova et al.* [16] – angebliche Existenz von AsL^- , AsOHL^{2-} , AsOL^{3-} (L = EDTA) oberhalb pH 3 – nicht bestätigen.

Der eine von uns (S.M.) dankt der Stiftung *Entwicklungsfonds Seltene Metalle* für ein Stipendium, das ihm die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Y. Y. C. Chue & J.-Y. Chi, Yao Hsüeh Hsüeh Pao 5, 140 (1957) [Chem. Abstr. 56, 15129i].
 [2] C. Jardin, Médecine Tropicale 19, 703–708 (1959) [Chem. Abstr. 54, 22130d].
 [3] Y.-C. Chu & J.-Y. Chi, Yao Hsüeh Hsüeh Pao 7, 136 (1959) [Chem. Abstr. 54, 5020a].
 [4] M. M. Privalova & D. I. Ryubchikov, Zh. neorg. Khim. 7, 2537 (62) [Chem. Abstr. 58, 4163b].
 [5] Y. Chu, J. Y. Wang & J. P. Chang, Hua Hsüeh Hsüeh Pao 30, 258 (64) [Chem. Abstr. 67, 13180f].
 [6] P. Hsü, C.-H. Chou, T.-Y. Wang, M.-C. Liu, H.-T. Ch'ên & M.-L. Shen, K'o Hsüeh, T'ung Pao 1959, 761 [Chem. Abstr. 55, 20181e]; C.-H. Chou, P. Hsü, T.-Y. Wang, M.-C. Liu & S.-T. Ch'ên, Yao Hsüeh Hsüeh Pao 7, 259 (59) [Chem. Abstr. 54, 10127a]; T.-T. Chou, C. H. Chou, F. Mei, H. C. Liang, S. H. Lu & P. Hsü, Yao Hsüeh Hsüeh Pao 10, 266 (63) [Chem. Abstr. 59, 15777c].
 [7] T. R. Bhat & R. K. Iyer, Z. anorg. allg. Chem. 335, 331 (1965).
 [8] T. R. Bhat & R. K. Iyer, Z. anorg. allg. Chem. 343, 329 (1966).
 [9] L. G. Sillen & A. E. Martell, «Stability Constants», Special Publication Nr. 17, The Chemical Society, London 1964.
 [10] G. Anderegg & S. Malik, Chimia 21, 541 (1967).
 [11] G. Anderegg, Helv. 50, 2333 (1967).
 [12] T. Moeller & R. Ferrus, J. inorg. nucl. Chemistry 20, 261 (1961).
 [13] G. Schwarzenbach, R. Gut & G. Anderegg, Helv. 37, 937 (1954).
 [14] G. Anderegg, P. Naegeli, F. Mueller & G. Schwarzenbach, Helv. 42, 827 (1959).
 [15] F. L'Eplattenier & G. Anderegg, Helv. 47, 1792 (1964).
 [16] N. Elenkova, G. Todorova, M. Georgieva & D. Bojkova, «Proceedings of the 9th Int. Conference on Coord. Chemistry, St. Moritz-Bad, BirkhäuserAG, Basel 1966.

61. Komplexone XLIV

Die Komplexe der Anionen der Triäthylentetraminhexa-Essigsäure mit Calcium(II), Kupfer(II) und Zink(II)

von W. v. d. Linden¹⁾ und G. Anderegg

Laboratorium für Anorg. Chemie der Eidg. Techn. Hochschule Zürich

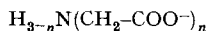
(23. II. 70)

Summary. Using pH-methods – direct titration according to Schwarzenbach, and ligand-ligand exchange – the stability constants of the complexes of divalent calcium, copper and zinc ions with the anions of triethylenetetramine hexaacetic acid have been determined. The complications arising by the interpretation of the experimental measurements of pH-values below 3.5 are

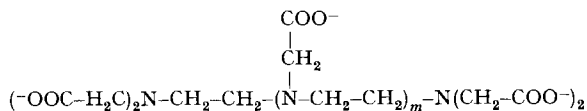
¹⁾ Jetzige Adresse: Laboratorium für Analytische Chemie, Universität Amsterdam.

discussed. These factors are normally not taken into account, and often wrong values of the equilibrium constants have been communicated.

Die Polyaminocarbonsäuren stellen in der Komplexchemie eine wichtige Reihe von Verbindungen dar, weil deren Anionen Komplexe sowohl mit *A*- als auch mit *B*-Kationen bilden. Besonders stabil sind die Assoziate, die nur Chelat-Fünfringe enthalten. Im Gerüst solcher Ligandmolekeln sind Stickstoff- oder Sauerstoffatome über Ketten von je zwei Kohlenstoffatomen miteinander verknüpft.



- n = 1 Glycinat
n = 2 Iminodiacetat
n = 3 Nitrilotriacetat



- m = 0 Äthylendiamintetraacetat (EDTA)
m = 1 Diäthylentriaminpentaacetat (DTPA)
m = 2 Triäthylentetraminhexaacetat (TTHA)

Kettenverzweigungen können nur durch Stickstoffatome als Verknüpfungsglied erhalten werden. Die Sauerstoffatome sind dagegen an der Peripherie der Molekel in den Carboxylatgruppen zu finden. Das komplexchemische Verhalten der einfacheren Liganden dieser Reihe, etwa der Anionen der folgenden Aminocarbonsäuren: Glycin, Iminodiessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure (H_4 EDTA) und Diäthylentriaminpentaessigsäure (H_5 DTPA), wurde bereits eingehend untersucht. Mit den zwei letzteren Liganden ist die Untersuchung der Gleichgewichte komplizierter, weil neben den einfachen Assoziaten $ML^{\nu-\mu}$ neue Teilchen, nämlich Hydrogenkomplexe $MH_pL^{\nu+p-\mu}$ und mehrkernige Komplexe $M_qL^{\nu-p-\mu}$ gebildet werden können ($L^{\nu-}$ = Ligand, $M^{\nu+}$ = Metall-Ion). Eine andere Schwierigkeit tritt auf, wenn

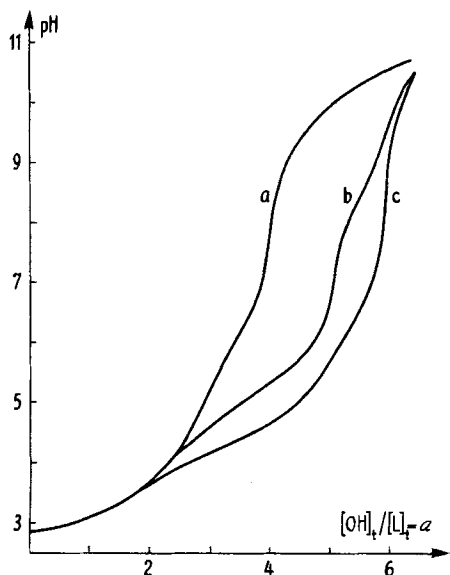


Fig. 1. Titrations der Triäthylentetraminhexaessigsäure H_6L $[L]_{tot} = 10^{-3} M$
a) allein; b) mit Ca^{2+} ; $[Ca]_{tot} = 10^{-3} M$;
c) mit Ca^{2+} ; $[Ca]_{tot} = 10^{-2} M$

die Komplexe schon in derart saurem Milieu entstehen, dass ihre Stabilität nicht mehr direkt nach der pH-Methode bestimmt werden kann. Unter den noch nicht vollständig untersuchten Liganden ist das decadentate Anion der Triäthylentetraminhexaessigsäure TTHA [1] von besonderem Interesse im Hinblick auf die Komplexbildung von Kationen höherer Koordinationszahl. Diese Arbeit stellt einen vorläufigen Bericht über unsere Untersuchungen dar.

Wie man aus alkalimetrischen Titrationsen der Säure H_6L erkennt (Fig. 1), werden durch Lauge alle sechs Protonen neutralisiert. Die Auswertung der Messergebnisse liefert die sechs Protonierungskonstanten der Tabelle 1. Dabei ist zu bemerken, dass besonders die Konstanten K_5 und K_6 , welche die Titrationskurve in den tieferen pH-Werten beschreiben, einen wesentlich grösseren Fehler aufweisen als die anderen.

Tabelle 1. Die Protonierungskonstanten von TTHA, gültig bei 20° und einer Ionenstärke 0,1 (KNO_3)
 $K_p = [H_pL]/([H_{p-1}L][H])$

$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	$\log K_5$	$\log K_6$
10,65 (± 0.03)	9,54 ($\pm 0,02$)	6,10 (± 0.02)	4,03 (± 0.04)	2,7 (± 0.1)	2,3 (± 0.1)

Folgende Gründe sind dafür verantwortlich:

(1) Die Konzentration von H_6L ist in allen untersuchten Gemischen sehr klein.
 (2) In Analogie zu den anderen Polyaminocarbonsäuren ist die Bildung der Kationensäuren H_7L^+ , H_8L^{2+} , H_9L^{3+} und $H_{10}L^{4+}$ in saurem Milieu zu erwarten, vermutlich schon unterhalb pH 3, was die Unsicherheit von K_6 erhöht.

(3) Die Summe der Konzentrationen $[H] - [OH] + \sum_{i=1}^6 i [H_iL] = [H]_t$ und $[H]$ sind bei $pH < 3$ von der gleichen Grössenordnung, womit der pH-Fehler in der Differenz $[H]_t - [H]$ stark zum Ausdruck kommt. Ein Fehler von $\pm 0,01$ pH-Einheiten ergibt bei pH 4 eine Unsicherheit von 0,2%, bei pH 3 von 2% und bei pH 2 von 20%.

(4) Bei den verwendeten Messketten macht sich unterhalb pH 3 das Diffusionspotential bemerkbar.

Es wird somit klar, weshalb die Messergebnisse nach der pH-Methode unterhalb pH 3 nur mit grosser Vorsicht oder überhaupt nicht verwendet werden können. Die bei (3) und (4) auftretenden Fehler könnten durch Erhöhung der Ionenstärke teilweise vermindert werden.

Nur im Falle der Erdalkali-Ionen lassen sich die Gleichgewichte vollständig nach der pH-Methode aufklären. In Fig. 1 sind auch zwei alkalimetrische Titrationskurven zu finden, die man an Gemischen in Anwesenheit von Calcium-Ion erhalten hat. Die Konzentration des Liganden ist in allen Gemischen gleich, dagegen wurde diejenige des Metalls stark variiert. Eine Polymerisation der gebildeten Komplexe, z.B. von ML^{3-6} zu $M_2L_2^{2v-12}$, ist nämlich wegen der hohen Ladung der Teilchen und der Anzahl der zur Verfügung stehenden Ligandatome pro Ligandmolekel sehr unwahrscheinlich, wogegen die Bildung von mehrkernigen Komplexen mit einer Ligandmolekel, wie z.B. M_2L , durchaus zu erwarten ist. Aus den erhaltenen Kurven lässt sich leicht ableiten, dass folgende einkernige Komplexe entstehen: CaH_2L^{2-} , $CaHL^{3-}$, CaL^{4-}

$CaHL^{3-}$ wird in saurem Milieu gebildet und geht zwischen pH 7,5 und 9,5 in CaL^{4-} über. Alle Titrationskurven weisen einen Sprung bei $a = [OH]_t/[L]_t = 5$ auf,

was die Berechnung des Puffergebietes zwischen $a = 5$ und $a = 6$ mindestens in erster Näherung separat durchzuführen erlaubt. Es wird dabei angenommen, dass neben CaHL^{3-} und CaL^{4-} auch die mehrkernigen Ca_2L^{2-} , $\text{Ca}_3\text{L}\dots$ gebildet werden können, womit die folgenden Beziehungen zwischen den Konzentrationen der Komplexe erhalten werden:

$$[\text{L}]_t = [\text{CaHL}] + [\text{CaL}] + [\text{Ca}_2\text{L}] + [\text{Ca}_3\text{L}] + \dots = ([\text{H}] 10^{8,56} + 1) [\text{CaL}] + [\text{Ca}_2\text{L}] + [\text{Ca}_3\text{L}] + \dots \quad (1)$$

$$[\text{Ca}]_t = [\text{Ca}] + [\text{CaHL}] + [\text{CaL}] + 2 [\text{Ca}_2\text{L}] + 3 [\text{Ca}_3\text{L}] + \dots = [\text{Ca}] + ([\text{H}] 10^{8,56} + 1) [\text{CaL}] + 2 [\text{Ca}_2\text{L}] + 3 [\text{Ca}_3\text{L}] + \dots \quad (2)$$

$$[\text{OH}]_t = [\text{CaL}] + [\text{Ca}_2\text{L}] + [\text{Ca}_3\text{L}] + \dots + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]. \quad (3)$$

Die Auswertung der Messdaten der Kurven mit $[\text{Ca}]_t : [\text{L}]_t = 2:1, 3:1$ und $10:1$ geschieht zuerst in der Annahme, dass nur Ca_2L^{2-} gebildet wird und liefert für den Logarithmus der Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[\text{Ca}_2\text{L}] [\text{H}]}{[\text{CaHL}] [\text{Ca}]}$$

die in Tabelle 2 angeführten Resultate.

Tabelle 2. Auswertung einiger Titrationskurven in Anwesenheit von Calcium im Puffergebiet zwischen $a = 5$ und $a = 6$

$[\text{Ca}]_t : [\text{L}]_t$	$\log \frac{[\text{Ca}_2\text{L}] [\text{H}]}{[\text{CaHL}] [\text{Ca}]}$						
1:1	4,12	4,104	4,078	4,083	4,085	4,061	4,115
id.	4,127	4,099	4,099	4,074	4,073	4,077	4,054
3:1	4,09	4,071	4,053	4,051	4,044	4,027	4,010
id.	4,096	4,071	4,049	4,05	4,04	4,024	4,007
10:1	4,103	4,142	4,146	4,136	4,139	4,132	4,125
id.	4,085	4,121	4,123	4,115	4,119	4,111	4,095

Die verschiedenen Kurven ergeben den gleichen Wert für die gesuchte Konstante, d. h. die Annahme, es werde nur Ca_2L gebildet, ist gültig, und die Konzentrationen der mehrkernigen Komplexe mit mehr als zwei Ca pro Ligand sind verschwindend klein. Diese Interpretation gilt nur, falls die Gemische bei $a = 5$ lediglich mononucleare Komplexe enthalten. Diese Behauptung kann aber nur durch die mathematische Analyse des Puffergebietes zwischen $a = 3$ und $a = 5$ verifiziert werden. Die stöchiometrischen Beziehungen lauten dabei:

$$[\text{L}]_t = \sum_{i=0}^6 [\text{H}_i\text{L}] + [\text{CaH}_2\text{L}] + [\text{CaHL}], \quad (4)$$

$$[\text{Ca}]_t = [\text{Ca}] + [\text{CaH}_2\text{L}] + [\text{CaHL}], \quad (5)$$

$$[\text{OH}]_t = \sum_{i=0}^6 (3-i) [\text{H}_i\text{L}] + [\text{CaH}_2\text{L}] + 2 [\text{CaHL}]. \quad (6)$$

Wie *Schwarzenbach* [2] gezeigt hat, ist eine Vereinfachung der Beziehungen (4), (5) und (6) möglich, falls das Gemisch einen sehr grossen Metallüberschuss enthält, weil dann die Konzentration des freien Metall-Ions durch Komplexbildung nur unwesentlich verändert wird. Es lässt sich zeigen, dass die Quotienten $[\text{CaH}_2\text{L}]/[\text{H}_2\text{L}]$ und $[\text{CaHL}]/[\text{HL}]$ im ganzen untersuchten pH-Bereich konstant bleiben; es kann somit

die Auswertung der Titrationskurven gleich durchgeführt werden wie bei der Deprotonierung einer zweiprotonigen Säure. Die graphisch erhaltenen Werte, mit den Protonierungskonstanten von L^{6-} kombiniert, liefern die folgenden Konstanten:

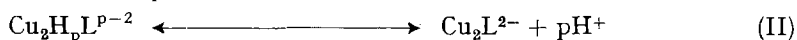
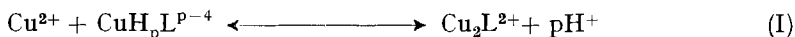
$$K_A = \frac{[CaHL]}{[Ca][HL]} = 10^{8,5}; \quad K_B = \frac{[CaH_2L]}{[CaHL][H]} = 10^{4,65}.$$

Zur Kontrolle der zwei Konstanten K_A und K_B setzte man diese in die Gleichungen (4) und (5) ein und berechnete die Konzentrationen der verschiedenen Komplexe in Lösung sowie aus Gleichung (6) die hypothetische verbrauchte Menge starker Base $[OH]_{t,b}$. Dabei wurden die 1:1-, 2:1- und 3:1-Kurven verwendet. Falls die zwei Konstanten den richtigen Wert besitzen, sollte $[OH]_{t,b}$ mit $[OH]_t$ identisch sein. Infolge unvermeidlicher Fehler sind aber immer kleine Abweichungen zwischen den zwei Grössen zu erwarten. Die Werte für K_A und K_B , für welche die Summe $\Sigma ([OH]_{t,b} - [OH]_t)^2$ am kleinsten ist, sind in Tabelle 3 angegeben. Diese Zahlen zeigen eindeutig, dass keine anderen Teilchen als die angenommenen zu berücksichtigen sind.

Tabelle 3. Auswertung der Titrationskurven in Anwesenheit von Calcium im Puffergebiet $a = 3$ bis 5

$[Ca]_t/[L]_t$	$\log K_A$	$\log K_B$	$\sqrt{\frac{\Sigma ([OH]_{t,b} - [OH]_t)^2}{N-1}}$
1:1	8,57	4,60	0,004
1:1	8,52	4,72	0,004
2:1	8,49	4,75	0,003
2:1	8,48	4,77	0,004
3:1	8,54	4,75	0,006
3:1	8,53	4,71	0,008

In Fig. 2 sind die Titrationskurven der Triäthylentetraminhexaessigsäure in Anwesenheit von Kupfer-Ion wiedergegeben. Nach der 1:1-Kurve ist wiederum – wie im Falle des Calciums – der Monohydrogenkomplex in einem breiten pH-Bereich stabil; er geht bei pH 8,03 in den Komplex CuL^{4-} über. Die Kurve für das Gemisch mit doppelter Menge Metall-Ion ist ähnlich derjenigen einer starken Säure der Konzentration $6[L]_t$. Die Deutung von so tief liegenden Puffergebieten ist im allgemeinen unmöglich (siehe auch S. 571). Man kann nämlich sehr schwer unterscheiden, ob (I) oder (II) massgebend ist. Die wenigen Messpunkte liegen in einem sehr engen pH-Bereich, wo auch die Konzentrationen der Teilchen wenig variieren können, womit für jedes



supponierte Gleichgewicht eine entsprechende Konstante erhalten werden kann, deren Streuung oft klein ist. Es ist deshalb besser, auf die Berechnung solcher Konstanten zu verzichten und zu versuchen, sie mit anderen Methoden indirekt zu ermitteln. Eine in solchen Fällen oft benützte Methode ist die Untersuchung von Austauschreaktionen in Anwesenheit von Tris- β -aminoäthylamin [2], das in alkalischer Lösung Assoziat von grosser Stabilität bildet. Diese sinkt aber mit dem pH

wesentlich rascher als diejenige der TTHA-Komplexe, so dass es oft möglich ist, pH-metrisch den Austausch der Liganden zu verfolgen.

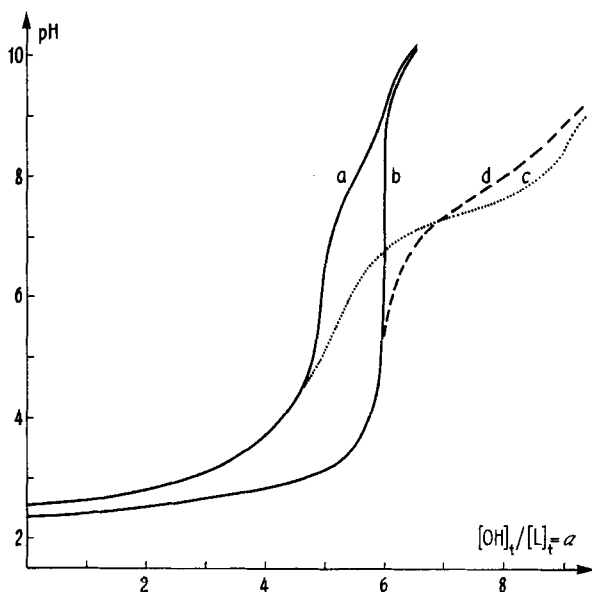


Fig. 2. Titrations der Triäthyltetraminhexaessigsäure H_6L in Anwesenheit von Kupfer(II)-Ion
 a) $[Cu]_t = [L]_t = 10^{-3}M$; b) $[Cu]_t = 2 \cdot 10^{-3}M$; $[L]_t = 10^{-3}M$; c) wie a) und mit $[Ca]_t = 10^{-2}M$,
 $[H_3tren]_t = 10^{-3}M$; d) wie b) und mit $[H_3tren]_t = 10^{-3}M$

Die in Fig. 2 dargestellten Messergebnisse zeigen, dass H_3tren^{3+} in Anwesenheit von $CuTTHA^{4-}$ und Cu_2TTHA^{2-} drei Protonen freisetzt unter Bildung von $Cutren^{2+}$. Dabei spielen sich folgende Reaktionen ab:

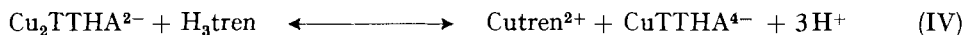
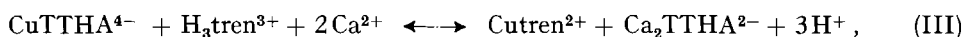
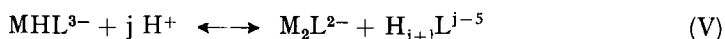


Tabelle 4. Auswertung der Austauschreaktion zwischen den Kupfer(II)-TTHA-Komplexen und «tren»

Kurve c	$\log \frac{[Ca_2L^{2-}][Cutren^{2+}]}{[CuCaL^{2-}][tren][Ca^{2+}]}$	=	4,073	4,082	4,10	4,11	
			4,112	4,119	4,127	4,12	
			4,117	4,117	4,118	4,106	
Kurve d	$\log \frac{[CuL^{4-}][Cutren^{2+}]}{[Cu_2L^{2-}][tren]}$	=	5,473	5,474	5,471	5,469	
			5,471	5,456	5,457	5,424	
			5,400	5,461			
			5,531	5,503	5,495	5,496	
			5,495	5,482	5,457	5,44	5,42
			5,53				

Tabelle 4 enthält die einzelnen Werte der Konstanten, die man bei der Auswertung der Kurven c und d der Fig. erhalten hat. Dabei wird zunächst aus dem Monohydrogenkomplex $\text{CuH}(\text{TTHA})^{3-}$ der bimetallische Komplex CaCuTTHA^{2-} gebildet, der aber bei weiterer Laugenzugabe in $\text{Cu}(\text{tren})^{2+}$ und $\text{Ca}_2\text{TTHA}^{2-}$ übergeht. Die Stabilitätskonstanten der im Gleichgewicht (III) auftretenden Teilchen $\text{H}_3\text{tren}^{3+}$, $\text{Cu}(\text{tren})^{2+}$ und $\text{Ca}_2\text{TTHA}^{2-}$ sind bekannt, und ergeben in Kombination mit der Konstante von (III) die gesuchte Stabilitätskonstante von CuTTHA^{4-} . Auf ähnliche Weise kann man aus K_{IV} die Stabilitätskonstante von $\text{Cu}_2\text{TTHA}^{2-}$ erhalten. Die Komplexbildung des zweiwertigen Zink-Ions wurde ebenfalls mittels tren -Austausch aufgeklärt.

Die Konstanten der 1:1- und 2:1-Komplexe von Zink und Kupfer (Tabelle 5) können nun für die Interpretation der Daten in saurem Milieu verwendet werden. Es ist nämlich zu prüfen, ob der monoprotonierte Komplex MHL^{3-} weiter protoniert oder auch nach (I) disproportioniert werden kann. Die durchgeführten Rechnungen



zeigen eindeutig, dass im Falle des Zink-Ions nur (V) stattfindet, da sich mit dem 1:1-Gemisch die experimentellen Mengen verbrauchter Lauge $[\text{OH}]_t$ für pH-Werte zwischen 3 und 6 wiedergeben lassen, wenn nur H_jL^{j-6} , M_2L^{2-} und MHL^{3-} berücksichtigt werden. Beim Kupfer kann man keine definitive Aussage machen, weil diese Rechnungen die Bildung kleiner Mengen MH_2L^{2-} nicht völlig ausschliessen. Es ist erstaunlich, dass die Äquilibrierung nach (V) der einfachen Protonierung vorgezogen wird. Selbstverständlich spielt dabei die grosse Zahl verfügbarer Donoren pro Ligandmolekel eine grosse Rolle, und es ist nicht ausgeschlossen, dass ähnliche Erscheinungen bei Polyelektrolyten auftreten.

Die erhaltenen Konstanten sind in Tabelle 5 zusammen mit denjenigen aus der Literatur wiedergegeben. Man erkennt sofort die frappanten Unterschiede zwischen den Resultaten. Diese lassen sich nur teilweise als Konsequenz der verschiedenen eingehaltenen Messbedingungen erklären. Die Konstanten der Literatur für Cu_2L^{2-} und ZnL^{4-} wurden aber durch Auswertung der Ergebnisse aus alkalimetrischen Titrationen in einem pH-Bereich erhalten, wo, wie schon betont, keine grosse Aussicht besteht, eindeutige und genaue Werte für die gesuchten Konstanten zu erhalten. Man hat die Konstante des Kupfer-1:1-Komplexes aus spektrophotometrischen Messungen ermittelt. Hierzu hat man den Komplex CuL^{4-} durch Säurezugabe zunächst in den Hydrogenkomplex $\text{CuH}_p\text{L}^{p-4}$ übergeführt und schliesslich bei noch tieferen pH-Werten in freies Metall-Ion und den protonierten Liganden. Die dabei sich einstellenden Gleichgewichte können mittels kombinierter Extinktions- und pH-Messungen aufgeklärt werden. Für die Berechnungen muss man aber wissen, in welcher protonierten Form – vermutlich als Kationensäure – der Ligand in solchen Lösungen vorliegt. Ausserdem sollte man die zugehörigen Protonierungskonstanten kennen. Diese sind aber bislang nicht bestimmt worden, und bimetallische Teilchen sind auch nicht berücksichtigt worden. Im Widerspruch zu unseren Ergebnissen wurde im Falle des Calciums die Bildung eines 3:1-Komplexes formuliert und die zugehörige Konstante bestimmt. Vergleiche und Rechnungen haben aber eindeutig gezeigt, dass unsere Kurven mit den von uns erhaltenen Konstanten wiedergegeben werden können.

Tabelle 5. *Stabilitätskonstanten mit TTHA, gültig bei 20° C und der Ionenstärke 0,1 (KNO₃)*

		Ca ²⁺		Cu ²⁺		Zn ²⁺	
			Lit.		Lit.		Lit.
log	$\frac{[\text{MH}_2\text{L}]}{[\text{H}][\text{MHL}]}$	(± 0.05)	4,75	4,85 [3]		4,05 [3]	
log	$\frac{[\text{MHL}]}{[\text{H}][\text{ML}]}$	(± 0.02)	8,56	8,23 [3]	8,03	7,96 [3]	8,05 7,69 [5]
log	$\frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$	(± 0.05)	10,52	9,89 [3]	21,8	20,3 [3]	18,1 20,1 [4]
log	$\frac{[\text{M}_2\text{L}]}{[\text{ML}][\text{M}]}$	(± 0.1)	4,3	4,32 [3]	13,64	7,6 [3]	16,2 7,7 [5]
log	$\frac{[\text{H}_3\text{L}]}{[\text{H}_2\text{L}][\text{L}]}$			4,00 [3]			

Grosse Unterschiede, ca. eine pH-Einheit, waren dagegen im Puffergebiet zwischen $a = 5$ und $a = 6$ in der Überschusskurve der zitierten Arbeit festzustellen. Während die Kurve bei $a = 5,5$ ein pH von etwas mehr als 6 hat, liefern die erhaltenen Konstanten für den gleichen a -Wert ein pH unter 5.

Gegenüber der analogen Verbindung DTPA bildet TTHA mit den drei untersuchten Metall-Ionen keine wesentlich stabileren 1:1-Komplexe. Die Polyaminocarboxylate mit einer grösseren Anzahl Ligandatome sind in der Komplexometrie nicht notwendigerweise von Vorteil. Die Frage bleibt offen, ob dies auch auf Kationen höherer Ladung und Koordinationszahl zutrifft.

Der Firma *Geigy AG* danken wir für die Überlassung des Komplexbildners.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. H. Grimes, A. J. Huggard & S. P. Wilford*, J. inorg. nucl. Chemistry 25, 1225 (1963); *K. H. Schwöder*, Acta chem. scand. 19; 1797 (1965).
 [2] *G. Schwarzenbach*, Helv. 33, 947 (1956).
 [3] *T. A. Bohigan & A. E. Martell*, Inorg. Chemistry 4, 1264 (1965).
 [4] *D. A. Soucek, K. L. Cheng, H. A. Droll*, Talanta, 15, 849 (1968).
 [5] *W. Lund*, Analyt. chim. Acta, 45, 109 (1969).