

Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Formen H_5Y^+ , H_4Y und H_3Y^- der ÄDTE*

Von

P. Mészáros, G. Vinek und N. Konopik

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. April 1967)

Eine kritische Betrachtung der Methoden, mit deren Hilfe die Konstanten k_6 , k_5 , k_1 und k_2 der ÄDTE bestimmt wurden, hat gezeigt, daß die potentiometrische Titration nur für die Bestimmung der Konstanten k_1 und k_2 , nicht aber für die Bestimmung der Konstanten k_6 und k_5 geeignet ist. Aus der pH-Abhängigkeit der Löslichkeit der ÄDTE lassen sich k_1 , k_2 und k_5 , nicht hingegen k_6 ermitteln. Folgende Werte wurden für 25° C und eine Ionenstärke von 0,1 m gefunden:

	potent. Titr.	pH-Abhängigkeit der Löslichkeit
pk_2	2,57	2,54
pk_1	2,11	2,14
pk_5	—	1,34

A critical examination of the methods used in evaluating the constants k_6 , k_5 , k_1 and k_2 of EDTA shows that potentiometric titration is suitable for the determination of the constants k_1 and k_2 only, but not for k_6 and k_5 . On the other hand the dependence of the solubility of EDTA upon pH can be used to evaluate k_1 , k_2 and k_5 , but not k_6 for the applied experimental conditions (25° C; ionic strength 0,1 m).

Kürzlich konnte gezeigt werden¹, daß Germaniumsäure mit den Formen H_4Y und H_3Y^- der Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) unter Bildung von 1:1-Komplexverbindungen annähernd gleicher Stabilität

* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zum 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

¹ N. Konopik, Z. anal. Chem. **224**, 107 (1967).

wurde in allen im folgenden beschriebenen Meßreihen die Ionenstärke der Lösung auf 0,1 eingestellt.

Tabelle 1

Lit.	pk_1	pk_2	pk_5^*	pk_6^*	$i, ^\circ\text{C}$	Ionenstärke	Methode
2	2,0	2,67			20	0,1	pot. Titr.
3	2,40	2,86			30	0,1	pot. Titr.
9	2,21	2,77			25	nicht definiert	pH-Abhängigkeit der Löslichkeit
4	$pk_{12} = 5,8$				25	0	pot. Titr.
5	2,7				25	2,0	pot. Titr.
6			1,62	0,92	20	nicht definiert	isoelekt. Punkt
7			1,25	0,66	25	nicht definiert	pH-Abhängigkeit der Löslichkeit
5			0,95	0,26	25	2,0	opt. Messungen
8			1,55	$-\infty$	20	0,1	pot. Titr.
9			$pk_{56} = 1,91$		25	nicht definiert	pH-Abhängigkeit der Löslichkeit

* In der Literatur findet man die Konstante k_6 mit $k_{\text{H}_6\text{Y}^{2+}}$ ^{1, 5}, k_I ⁶ und k_{00} ⁷, die Konstante k_5 als $k_{\text{H}_5\text{Y}^+}$ ^{1, 5}, k_{II} ⁶ und k_0 ^{7, 8} bezeichnet. Auch das Produkt $k_5 \cdot k_6$ wird als k_0 angegeben⁹.

Diskussion der Methoden, mit deren Hilfe die Konstanten bestimmt wurden

A) Optische Methoden

Olson und Margerum⁵ führten Extinktionsmessungen an ÄDTE-Lösungen bekannter Konzentration bei 220 und 225 nm im pH-Bereich von 1,2 bis $-0,3$ aus. Durch die Bestimmung von k_1 bei Ionenstärke 2,0 ($pk_1 = 2,7$) wurde sichergestellt, daß nur die Formen H_6Y^{2+} , H_5Y^+ und H_4Y berücksichtigt werden müssen. Die sich ergebende Gleichung mit 5 Unbekannten (k_6 , k_5 sowie die Extinktionskoeffizienten ε_4 , ε_5 und ε_6) wurde nach einem Iterationsverfahren gelöst.

Optische Messungen wurden in der vorliegenden Arbeit nicht ausgeführt, da wegen der gewählten Ionenstärke von 0,1 nur pH-Werte oberhalb von 1 für die Messung in Frage kamen. In diesem Bereich ist aber bei Berücksichtigung aller Formen der ÄDTE die Ermittlung von 9 Unbekannten (k_6 , k_5 , k_1 , k_2 sowie fünf ε -Werten) erforderlich.

B) Bestimmung des isoelektrischen Punktes

Der isoelektrische Punkt wurde von Beck und Görög⁶ aus der Löslichkeitskurve ermittelt, die auf Grund ihrer Messungen sowie aus Daten von Mechelynck und Schietecatte¹⁸ erstellt wurde.

¹⁸ Ph. Mechelynck und W. Schietecatte, Anal. Chim. Acta 19, 577 (1958).

Für den isoelektrischen Punkt gilt: $\frac{d(x_{\text{H}_4\text{Y}})}{d[\text{H}^+]} = 0$, d. h. der Molenbruch $x_{\text{H}_4\text{Y}} = [\text{H}_4\text{Y}]/c_s$ hat hier ein Maximum; die Löslichkeit der ÄDTE ein Minimum.

Mit

$$c_s = [\text{H}_6\text{Y}^{2+}] + [\text{H}_5\text{Y}^+] + [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + \\ + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}] \quad (7)$$

und den Gln. (1) bis (6) kann man jede Form als Funktion von $[\text{H}_4\text{Y}]$ ausdrücken und erhält nach Differentiation:

$$2(\text{H}^+)^6 + k_6(\text{H}^+)^5 = k_1 k_5 k_6 (\text{H}^+)^3 + 2 k_2 k_1 k_5 k_6 (\text{H}^+)^2 + \\ + 3 k_3 k_2 k_1 k_5 k_6 (\text{H}^+) + 4 k_4 k_3 k_2 k_1 k_5 k_6 \quad (8)$$

(H^+) . . . Wasserstoffionenkonzentration am isoelektrischen Punkt.

Wegen der Symmetrie der Löslichkeitskurve in bezug auf den isoelektrischen Punkt nehmen Beck und Görög $k_5/k_6 = k_2/k_1$ an. Damit und mit Gl. (8) — unter Vernachlässigung der Glieder mit k_3 und k_4 — werden k_5 und k_6 bestimmt. Für k_1 und k_2 werden die Werte von Schwarzenbach² verwendet.

Die in der oben angeführten Arbeit⁶ abgebildete Löslichkeitskurve verläuft beim Minimum so flach, daß eine Lokalisierung des isoelektrischen Punktes auf besser als $\pm 0,05$ pH-Einheiten kaum möglich ist.

Wie später noch gezeigt werden wird (s. Abb. 1), wurde aus eigenen Löslichkeitsmessungen bei Ionenstärke 0,1 der isoelektrische Punkt zu $\text{pH} = 1,67$ ermittelt. Damit sowie mit Werten für k_1 , k_2 und k_5 (die aus der Löslichkeitskurve erhalten worden waren) wurde versucht, aus Gl. (8) k_6 zu berechnen. Dabei hat sich herausgestellt, daß eine Unsicherheit von 0,02 pH-Einheiten in der Lage des isoelektrischen Punktes eine Änderung in pk_6 um 0,4 Einheiten bewirkt! Aus diesem Grunde wurde darauf verzichtet, mit Hilfe des isoelektrischen Punktes Konstanten zu berechnen.

C) Potentiometrische Titration

Mit Hilfe der Elektroneutralitätsbedingung

$$ac_s + [\text{H}^+] + [\text{H}_5\text{Y}^+] + 2[\text{H}_6\text{Y}^{2+}] = [\text{H}_3\text{Y}^-] + \\ + 2[\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + 3[\text{HY}^{3-}] + 4[\text{Y}^{4-}] \quad (9)$$

a . . . zugegebene Mole Lauge pro Mol ÄDTE

— a . . . zugegebene Mole Säure pro Mol ÄDTE

sowie der Gln. (1) bis (7) gelangt man zu:

$$\begin{aligned}
 & k_2 \left\{ (ac_s + [\text{H}^+] - 2c_s) \frac{1}{[\text{H}^+]} + (ac_s + [\text{H}^+] - 3c_s) \frac{k_3}{[\text{H}^+]^2} + \right. \\
 & \left. - (ac_s + [\text{H}^+] - 4c_s) \frac{k_3 k_4}{[\text{H}^+]^3} \right\} + \frac{1}{k_1} \left\{ (ac_s + [\text{H}^+]) [\text{H}^+] + (ac_s + [\text{H}^+] + c_s) \frac{[\text{H}^+]^2}{k_5} + \right. \\
 & \left. + (ac_s + [\text{H}^+] + 2c_s) \frac{[\text{H}^+]^3}{k_5 k_6} \right\} + ac_s + [\text{H}^+] - c_s = 0. \quad (10)
 \end{aligned}$$

Wie bereits erwähnt, wurden bisher bei der Ermittlung von k_1 und k_2 mit Hilfe potentiometrischer Titrationsen die Glieder mit k_5 und k_6 in Gl. (10) vernachlässigt²⁻⁵. Tatsächlich haben eigene Berechnungen gezeigt, daß der dadurch verursachte Fehler in k_1 und k_2 vernachlässigbar klein ist (s. S. 1822).

Interessant ist, daß *Carini* und *Martell*⁴ zwar keine Einzelwerte für k_1 und k_2 ausrechnen, aber als statistisches Verhältnis für k_1/k_2 8/3 anführen (üblicherweise 4).

Grimes u. Mitarb.³ und *Olson* und *Margerum*⁵ haben im wesentlichen nach der von *Schwarzenbach*, *Willi* und *Bach*¹⁹ angegebenen Methode gearbeitet.

Die großen Unterschiede in den Literaturangaben für k_1 und k_2 erklären sich aus der Schwierigkeit, so eng benachbarte Konstanten dieser Größenordnung zu bestimmen.

Tillotson und *Staveley*⁸ bestimmten k_5 aus Titrationskurven von $\text{K}_2\text{H}_2\text{Y}$ -Lösungen mit HCl unter Verwendung der Konstanten k_1 und k_2 von *Schwarzenbach*². Für k_6 wurde der Wert ∞ gefunden, was bedeuten würde, daß die Form H_6Y^{2+} in Lösung nicht existiert.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit hat sich allerdings herausgestellt, daß die Methode der potentiometrischen Titration zur Bestimmung von k_5 und k_6 nur sehr bedingt geeignet ist (s. S. 1820).

In diesem Zusammenhang sei auch darauf hingewiesen, daß *Beck*⁶, *Palei* und *Udal'tsova*²⁰ sowie *Olson*⁵ die Verbindungen $[\text{H}_6\text{Y}](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{H}_6\text{Y}]\text{Cl}_2$ und $[\text{H}_6\text{Y}]\text{SO}_4$ präparativ dargestellt haben.

D) pH-Abhängigkeit der Löslichkeit der ÄDTF

Da die Aktivität der Form H_4Y in einer gesättigten wäßrigen Lösung bestimmter Temperatur konstant ist, folgt, daß das Löslichkeitsprodukt $L = [\text{H}^+]^4[\text{Y}^{4-}]$ bei vorgegebener Temperatur und Ionenstärke eine Konstante darstellt.

¹⁹ G. Schwarzenbach, A. Willi und R. O. Bach, Helv. Chim. Acta **30**, 1315 (1947).

²⁰ P. N. Palei und N. I. Udal'tsova, J. Neorg. Khim. **5**, 2315 (1960).

Klygin u. Mitarb.⁹ haben die Löslichkeit der ÄDTE bei 25° C, jedoch nicht bei konstanter Ionenstärke bestimmt. Die pH-Messungen wurden mit einer Chinhydron-Elektrode durchgeführt. Die Autoren gehen von der Voraussetzung aus, daß im pH-Bereich von 0,81 bis 1,75 nur die Formen $H_{4+n}Y^{n+}$ und H_4Y vorhanden sind. Dann gilt

$$K = \frac{[H_{4+n}Y^{n+}]}{[H_4Y][H^+]^n} = \frac{c_s - [H_4Y]}{[H_4Y][H^+]^n}. \quad (11)$$

Weiters wurde angenommen, daß $[H_4Y]$ dem Mittelwert der Löslichkeit in der Nähe des Löslichkeitsminimums entspricht. Auf Grund der Löslich-

Tabelle 2

Funktion
$c_s [H^+] = f([H^+])$
$c_s - \frac{L}{[H^+] k_2 k_3 k_4} = f([H^+])$
$\frac{c_s}{[H^+]} - \frac{L}{[H^+]^2 k_2 k_3 k_4} - \frac{L}{[H^+] k_1 k_2 k_3 k_4} = f([H^+])$

keitskurve im pH-Bereich von 0,81 bis 1,28 wurde mit Hilfe von Gl. (11) n graphisch zu 2 bestimmt und daraus der Schluß gezogen, daß es sich bei der Form $H_{4+n}Y^{n+}$ um H_6Y^{2+} handelt und beide Protonen gleichzeitig abgegeben werden. Aus den Werten der Löslichkeitskurve im pH-Bereich 0,81 bis 1,75 wurden dann K und $[H_4Y]$ nach Gl. (11) berechnet. Die Konstante K entspricht dem Ausdruck $\frac{1}{k_5 k_6}$ dieser Arbeit. Die berechnete H_4Y -Konzentration ist höher als die Gesamtkonzentration an ÄDTE am isoelektrischen Punkt.

Im pH-Bereich 2,13 bis 2,86 der Löslichkeitskurve wurden die Formen H_4Y , H_3Y^- und H_2Y^{2-} berücksichtigt und nach

$$c_s = [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] = [H_4Y] \left(1 + \frac{k_1}{[H^+]} + \frac{k_1 k_2}{[H^+]^2} \right)$$

k_1 , k_2 sowie $[H_4Y]$ bestimmt.

Thereshin und *Tananaev*⁷ ermittelten aus den Löslichkeitswerten von *Klygin et al.*⁹ im pH-Bereich 0,81 bis 1,87 mit Hilfe eines graphischen Verfahrens L , k_5 und k_6 . Unter Vernachlässigung der Formen H_2Y^{2-} , HY^{3-} und Y^{4-} erhalten sie den Ausdruck:

$$\begin{aligned} & \frac{L}{k_2 k_3 k_4} + \frac{L}{k_1 k_2 k_3 k_4} [H^+] + \frac{L}{k_5 k_1 k_2 k_3 k_4} [H^+]^2 + \\ & + \frac{L}{k_6 k_5 k_1 k_2 k_3 k_4} [H^+]^3 = c_s [H^+]. \end{aligned} \quad (12)$$

Die berechneten Funktionen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Ordinatenabschnitt	berechnete Größe	Anstieg	berechnete Größe
$\frac{L}{k_2 k_3 k_4}$	L		
$\frac{L}{k_1 k_2 k_3 k_4}$	L		
$\frac{L}{k_5 k_1 k_2 k_3 k_4}$	k_5	$\frac{L}{k_6 k_5 k_1 k_2 k_3 k_4}$	k_6

Für die Konstanten k_1 bis k_4 wurden die Werte von *Schwarzenbach*² verwendet. Das Löslichkeitsprodukt wird mit $L = 1,45 \cdot 10^{-25}$ angegeben.

Experimenteller Teil

1. Reagenzien

Folgende Reagenzien der Firmen E. Merck AG. sowie Riedel-de Haën AG. wurden verwendet: Titriplex II (für Metalltitrationen), p. a. KCl, p. a. $KH(JO_3)_2$, p. a. $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$, Indikator-Puffertabletten (zur Best. d. Wasserhärte mit Titriplex-Lösungen), p. a. NaOH, p. a. NH_3 -Lösung, Fixanal-KOH und -HCl.

2. Lösungen

Alle im Zusammenhang mit den potentiometrischen Titrationen verwendeten Lösungen wurden mit ausgekochtem und im Stickstoffstrom abgekühltem destill. Wasser bereitet.

Der Faktor der Lauge wurde durch mehrmalige Titration einer $KH(JO_3)_2$ -Lösung bekannter Konzentration gestellt. Die Lauge wurde in einer Polyäthylenvorratsflasche mit einer nach außen durch ein Natronasbeströhrchen

abgeschlossenen Bürette mit Membranhahn aufbewahrt. Mit dieser Lauge wurde der Faktor der HCl-Lösung gestellt.

Die Konzentration an Chloridionen betrug sowohl in der Lauge als auch in der Säure 0,1 *m*.

Die zur Titration verwendeten ÄDTE-Lösungen wurden durch Schütteln einer bestimmten Menge ÄDTE mit 0,1 *m*-KCl-Lösung erhalten und ihr Gehalt an ÄDTE durch komplexometrische Titration²¹ bestimmt.

Die zur Aufnahme der Löslichkeitskurve benötigten gesätt. ÄDTE-Lösungen wurden unmittelbar nach Herausnahme aus dem Schüttelthermostaten abfiltriert (der erste Teil des Filtrats wurde verworfen) und 100 ml davon mit 0,01 *m*-ZnSO₄-Lösung titriert²¹; der Rest wurde für die pH-Messung bei 25° C im Thermostaten aufbewahrt. Für diese Versuche wurde auch die Raumtemperatur auf etwa 25° C gehalten.

Sämtliche ÄDTE-Lösungen wurden in Polyäthylenflaschen aufbewahrt.

Zum Titrieren wurden 5- und 10-ml-Büretten mit einer kleinsten Einteilung von 0,01 und 0,02 ml verwendet.

3. Elektroden

Als Indikatorelektrode diente eine nichtkombinierte Glaselektrode Type UG 2 der Fa. Metrohm (Herisau), Schweiz; als Bezugslektrode eine Ag/AgCl-Elektrode. Hierzu wurde ein etwa 2 mm starker Ag-Stift (999,9) an den Ecken abgerundet, mit verd. H₂SO₄-Lösung, Aceton und Benzol gewaschen und nach der Vorschrift von *A. S. Brown*²² mit AgCl überzogen. Die Ag/AgCl-Elektrode wurde in 0,1 *m*-KCl-Lösung aufbewahrt.

4. Apparatives

Für die Titrations und pH-Messungen wurde ein etwa 125 ml fassendes doppelwandiges Glasgefäß verwendet. Dieses Gefäß war mit einem Glasschliffdeckel mit 5 Schlifföffnungen versehen, die für die Laugen- bzw. Säurezugabe (Mitte), für den Stickstoffein- und -auslaß sowie zum Einsetzen von Indikator- und Bezugslektrode dienten. Gerührt wurde mit einem Magnetrührer. Die Temperatur wurde mit einem Umlauf-ultrathermostat der Fa. Gebr. Haake, Berlin, auf $25 \pm 0,01^\circ \text{C}$ konstant gehalten. Als Meßgerät diente ein Präzisionskompensator Type E 388 der Fa. Metrohm.

Für die Aufnahme der Löslichkeitskurve in Abhängigkeit vom pH wurde überschüssige ÄDTE mit HCl-Lösungen verschiedener Konzentration (Ionenstärke 0,1) in verparaffinierten Polyäthylenflaschen in einem großen Wasserthermostaten bei $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ mindestens 15 Stdn. geschüttelt.

5. Messungen

Die Wasserstoffionenkonzentrationen wurden durch Messen der EMK der Kette: Glaselektrode/H⁺, Cl⁻/AgCl/Ag ohne flüssig-flüssig-Phasengrenze vorgenommen. Um ein konstantes Potential der Bezugslektrode zu gewährleisten, wurde darauf geachtet, daß die Chloridionenkonzentration in allen Lösungen 0,1 *m* betrug. Bei den Titrations wurde stets von 75 ml Lösung ausgegangen. Während der Potentialmessungen wurde der Magnetrührer abgestellt und Stickstoff über die Flüssigkeit geleitet.

²¹ Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. Merck AG., Darmstadt, 2. Auflage, S. 44.

²² *A. S. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 646 (1934).

Die EMK der Kette ist durch

$$E = E_{0h} + 0,05916 \log [\text{H}^+]$$

gegeben. Um die Gültigkeit der Beziehung zu überprüfen, wurden Potentialmessungen an 7 Lösungen bekannter Wasserstoffionenkonzentration (10^{-2} bis $10^{-4}m$) vorgenommen. Dabei zeigte sich, daß sich die E_{0h} -Werte von Tag zu Tag etwas ändern. Aus diesem Grund wurde vor jeder Meßreihe E_{0h} durch Messen von mindestens 3 Lösungen bekannter Acidität neu bestimmt und ein Mittelwert gebildet. Die Abweichung der einzelnen Werte vom Mittelwert betrug maximal $\pm 0,3$ mV. In einem Fall [Titration einer $0,402_3m$ -ÄDTE-Lösung mit $0,1n$ -HCl] wurde E_{0h} aus den Potentialwerten, die man bei Zugabe von $0,1n$ -HCl zu einer $0,1n$ -KCl-Lösung erhält, ermittelt.

Alle Messungen wurden bei einer Ionenstärke von $0,1m$ (eingestellt mit KCl) ausgeführt.

Meßwerte und Ergebnisse

Ad C): Um die günstigsten Bereiche für die Bestimmung der einzelnen Konstanten aufzufinden, wurde folgendermaßen vorgegangen. Voraussetzung für die Berechnung der einzelnen Konstanten ist nämlich:

1. daß der Anteil der zu den gesuchten Konstanten gehörigen Formen der ÄDTE groß und

2. der Anteil der zu den anderen Konstanten gehörigen Formen möglichst klein ist.

Trifft diese Voraussetzung zu, so kann man sich zunächst mit Näherungswerten für die anderen Konstanten begnügen.

Diese Bedingungen wurden an Gl. (13) überprüft, die man durch Umformen von Gl. (10) erhält:

$$k_2 k_1 \left\{ (ac_s + [\text{H}^+] - 2c_s) \frac{1}{[\text{H}^+]} + (ac_s + [\text{H}^+] - 3c_s) \frac{k_3}{[\text{H}^+]^2} + (ac_s + [\text{H}^+] - 4c_s) \frac{k_3 k_4}{[\text{H}^+]^3} \right\} + k_1 (ac_s + [\text{H}^+] - c_s) + \frac{1}{k_5} \{ (ac_s + [\text{H}^+] + c_s) [\text{H}^+]^2 \} + \frac{1}{k_6 k_5} \{ (ac_s + [\text{H}^+] + 2c_s) [\text{H}^+]^3 \} + (ac_s + [\text{H}^+]) [\text{H}^+] = 0. \quad (13)$$

Aus den Titrationskurven wurden einige Meßpunkte ausgewählt, die über den ganzen in Frage kommenden pH-Bereich verstreut lagen. Die zugehörigen Meßwerttripel (a , c_s , $[\text{H}^+]$) sowie Mittelwerte der in der Literatur angegebenen Konstanten²⁻⁹ wurden in Gl. (13) eingesetzt.

Die beiden ersten Glieder von Gl. (13) überwiegen stets, außer bei der Titrationskurve einer $0,4$ mmol ÄDTE-Lsg. mit $0,1n$ -HCl in der Nähe des isoelektrischen Punktes. In diesem Bereich beträgt jedoch c_s nur mehr $1,5\%$ von $[\text{H}^+]$, so daß die entscheidende Meßgröße $ac_s + [\text{H}^+] -$ Differenz zwischen der Konzentration der zugesetzten und der tatsächlich

vorhandenen Wasserstoffionen — kleiner wird als die Fehlergrenze in der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration (ca. $\pm 0,005$ pH-Einheiten).

Dagegen gibt es eine Anzahl von Meßpunkten, bei denen die beiden ersten Glieder von gleicher Größenordnung sind, hingegen das dritte Glied (mit k_5) bereits weniger als 5% des zweiten beträgt. 44 solcher Punkte wurden ausgewählt (s. Tab. 3) und zur Bestimmung von k_1 und k_2 verwendet.

Zur Berechnung von k_5 wurde Gl. (10) in folgende Form gebracht:

$$\frac{1}{k_5} (F 1) + (F 2) = 0$$

mit

$$F 1 = \left\{ (ac_s + [\text{H}^+] + c_s) [\text{H}^+]^2 + \frac{1}{k_6} (ac_s + [\text{H}^+] + 2c_s) [\text{H}^+]^3 \right\} \text{ und}$$

$$F 2 = k_2 k_1 \left\{ (ac_s + [\text{H}^+] - 2c_s) \frac{1}{[\text{H}^+]} + (ac_s + [\text{H}^+] - 3c_s) \frac{k_3}{[\text{H}^+]^2} + (ac_s + [\text{H}^+] - 4c_s) \frac{k_3 k_4}{[\text{H}^+]^3} \right\} + k_1 (ac_s + [\text{H}^+] - c_s) + (ac_s + [\text{H}^+]) [\text{H}^+].$$

Für k_1 und k_2 wurden jene Werte verwendet, die mit Hilfe der oben erwähnten 44 Meßpunkte erhalten worden waren (s. S. 1822). Für k_6 wurde der Wert von *Tereshin* und *Tananaev*⁷ eingesetzt, da dessen Zahlenwert etwa dem Mittelwert der in der Literatur vorhandenen Angaben entspricht. Dabei zeigte sich, daß relativ kleine Fehler in der Wasserstoffionenkonzentration (ca. 1%, d. s. 0,004 pH-Einheiten) zu einer Umkehr des Vorzeichens von $F 2$ und damit zu negativen Werten für k_5 führen. Die Ursache dürfte darin zu suchen sein, daß die Form H_5Y^+ der ÄDTE bei den verwendeten Titrationspunkten noch zu wenig ausgebildet ist. Zu kleineren pH-Werten kann man aber deshalb nicht gehen, weil dann, wie eben erwähnt, $[\text{H}^+]$ viel größer wird als c_s und damit der Fehler in $[\text{H}^+]$ von der gleichen Größenordnung wie c_s selbst. Eine zusätzliche Schwierigkeit bietet die geringe Löslichkeit der ÄDTE sowie der zunehmende Anteil der Form H_6Y^{2+} .

Berechnung von k_1 und k_2^ :* Hierfür wurde Gl. (10) durch k_2 dividiert und dadurch in folgende Form gebracht:

$$(F 1)_i + \frac{1}{k_2 k_1} (F 2)_i + \frac{1}{k_2} (F 3)_i = 0.$$

* Ein großer Teil der für die Auswertung erforderlichen Rechnungen wurde auf der Burroughs Datatron 205 des Statistischen Institutes der Universität Wien ausgeführt.

Tabelle 3

<i>i</i>	<i>a</i>	$c_s \cdot 10^3$ (Mol/l)	pH	$[\text{H}^+] \cdot 10^3$ (Mol/l)	Bemerkungen
1	0,0000	0,402	3,171	0,6744	Titrationskurve einer 0,402 m-molaren ÄDTE-Lösung mit 0,1 <i>n</i> -HCl-Lösung (<i>f</i> = 1,006)
2	— 0,3334	0,402	3,110	0,7762	
3	— 0,6668	0,401	3,051	0,8892	
4	— 1,0002	0,401	2,995	1,011	
5	— 1,3337	0,400	2,950	1,122	
6	— 1,6671	0,400	2,907	1,239	
7	— 2,0005	0,399	2,867	1,358	
8	— 2,3339	0,399	2,833	1,469	
9	— 2,6673	0,398	2,799	1,588	
10	— 3,0007	0,398	2,769	1,702	
11	— 3,3342	0,397	2,738	1,827	
12	0,0000	0,735	2,928	1,180	Titrationskurven von 0,735 m-molaren ÄDTE-Lösungen mit 0,05 <i>n</i> -HCl-Lösung (<i>f</i> = 1,006)
13	— 0,4562	0,730	2,835	1,462	
14	— 0,9125	0,725	2,760	1,738	
15	— 1,3687	0,721	2,693	2,027	
16	— 1,8249	0,716	2,635	2,317	
17	0,0000	0,735	2,926	1,186	
18	— 0,4654	0,730	2,831	1,476	
19	— 0,9125	0,725	2,757	1,750	
20	— 1,3687	0,721	2,691	2,037	
21	— 1,8249	0,716	2,634	2,323	
22	0,0000	0,735	2,929	1,178	
23	— 0,4562	0,730	2,833	1,469	
24	— 0,9125	0,725	2,757	1,750	
25	— 1,3687	0,721	2,688	2,051	
26	— 1,8249	0,716	2,630	2,344	
27	0,2290	1,460	2,742	1,811	Titrationskurven von 1,470 m-molaren ÄDTE-Lösungen mit 0,05 <i>n</i> -KOH-Lösung (<i>f</i> = 1,010)
28	0,4626	1,450	2,809	1,552	
29	0,6917	1,441	2,880	1,318	
30	0,9161	1,432	2,968	1,076	
31	1,1451	1,423	3,073	0,8452	
32	1,3741	1,413	3,208	0,6192	
33	0,2290	1,460	2,750	1,778	
34	0,4580	1,451	2,816	1,528	
35	0,6871	1,441	2,892	1,282	
36	0,9253	1,431	2,982	1,042	
37	1,1634	1,422	3,093	0,8072	
38	1,3741	1,413	3,220	0,6025	
39	0,2290	1,460	2,752	1,770	
40	0,4626	1,450	2,819	1,517	
41	0,6871	1,441	2,894	1,276	
42	0,9161	1,432	2,980	1,047	
43	1,1497	1,422	3,092	0,8091	
44	1,3833	1,413	3,234	0,5840	

Durch Einsetzen der ausgewählten 44 Meßwerttripel a , c_s und $[H^+]$ der Titrationskurven, der Werte für k_3 und k_4 von *Schwarzenbach*^{2, 17} sowie k_5 und k_6 von *Tereshin* und *Tananaev*⁷ (letztere als Näherungswerte) erhält man 44 Gleichungen für die 2 Unbekannten k_1 und k_2 . Zur Lösung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit folgenden Definitionen angewandt:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{44} (F 2)_i (F 3)_i &= F 23 & \sum_{i=1}^{44} (F 1)_i (F 2)_i &= F 12 \\ \sum_{i=1}^{44} (F 2)_i (F 2)_i &= F 22 & \sum_{i=1}^{44} (F 1)_i (F 3)_i &= F 13 \\ \sum_{i=1}^{44} (F 3)_i (F 3)_i &= F 33. \end{aligned}$$

Man erhält

$$k_1 = \frac{F 23 F 12 - F 22 F 13}{F 13 F 23 - F 12 F 33} \quad \text{und} \quad k_2 = \frac{F 22 F 33 - F 23 F 23}{F 23 F 12 - F 22 F 13}.$$

Diese Art der Berechnung wurde gewählt, weil

1. die relativen Differenzen zwischen den beiden Produkten in den Zählern und in den Nennern am größten sind und

2. in den Ausdrücken für k_1 und k_2 $F 22$, aber nicht $F 11$ vorkommt.

Man kann nämlich nachweisen, daß bei allen Titrationspunkten ein bestimmter Fehler in der Wasserstoffionenkonzentration den größten relativen Fehler in $F 1$ und den kleinsten relativen Fehler in $F 2$ verursacht.

Die Ergebnisse sind: $k_1 = 7,8 \cdot 10^{-3}$ ($pk_1 = 2,11$) und

$$k_2 = 2,7 \cdot 10^{-3} \quad (pk_2 = 2,57).$$

Eine Wiederholung der Berechnung mit verbesserten k_5 - und k_6 -Werten war nicht erforderlich, da festgestellt worden war, daß selbst eine sehr große Änderung der Werte für k_5 und k_6 nur k_1 , und das nur geringfügig, verändert.

Ad D): Die gemessenen Werte der Löslichkeitskurve sind aus Tab. 4 und Abb. 1 (S. 1824) ersichtlich.

Die pH-Werte der Meßpunkte 1—7 sind direkt die negativen Logarithmen der zugegebenen Säurekonzentrationen. (Bei Lösungen dieser Säurekonzentration ist der Fehler in der pH-Messung größer als der Effekt, den die ÄDTE in der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration hervorruft. Die pH-Messung in diesem Bereich dürfte auch dadurch ungünstig beeinflusst werden, daß die Ionenstärke zu einem großen Teil durch HCl und nicht mehr mit KCl eingestellt wird.)

In dem gemessenen pH-Bereich (1,0 bis 2,41) spielen die Formen HY^{3-} und Y^{4-} keine Rolle; daher wurden sie bei den Berechnungen nicht berücksichtigt.

Tabelle 4

<i>i</i>	pH	$c_s \cdot 10^3$ (Mol/l)
1	1,000	0,579 ₂
2	1,046	0,539 ₇
3	1,097	0,500 ₂
4	1,155	0,465 ₂
5	1,194	0,445 ₅
6	1,252	0,418 ₅
7	1,301	0,392 ₇
8	2,057	0,415
9	2,175	0,474 ₅
10	2,262	0,547 ₅
11	2,304	0,600
12	2,331	0,627
13	2,358	0,688 ₅
14	2,409	0,762

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, die Dissoziationskonstanten aus der Löslichkeitskurve zu bestimmen.

1. Mit $c_s = [\text{H}_6\text{Y}^{2+}] + [\text{H}_5\text{Y}^+] + [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}]$ und den Gln. (1) bis (4) kann man c_s als Funktion von $[\text{H}_4\text{Y}]$ ausdrücken. Da aber $[\text{H}_4\text{Y}]$ bei jedem Punkt denselben Wert hat, kann man diesen Ausdruck ausrechnen

$$[\text{H}_4\text{Y}] = \frac{c_s}{\frac{[\text{H}^+]^2}{k_6 k_5} + \frac{[\text{H}^+]}{k_5} + 1 + \frac{k_1}{[\text{H}^+]} + \frac{k_2 k_1}{[\text{H}^+]^2}}$$

und für jedes beliebige Punktepaar (*i*, *j*) gleichsetzen. Mit *n* Meßpunkten erhält man $n(n - 1)/2$ Gleichungen.

2. Analog kann man mit Hilfe der Gln. (1) bis (4) c_s als Funktion von $[\text{Y}^{4-}]$ ausdrücken. Wenn man $[\text{Y}^{4-}]$ durch $L/[\text{H}^+]^4$ ersetzt (s. S. 1815), so erhält man folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} \frac{L}{k_3 k_4} + \frac{L}{k_2 k_3 k_4} [\text{H}^+] + \frac{L}{k_1 k_2 k_3 k_4} [\text{H}^+]^2 + \frac{L}{k_5 k_1 k_2 k_3 k_4} [\text{H}^+]^3 + \\ + \frac{L}{k_6 k_5 k_1 k_2 k_3 k_4} [\text{H}^+]^4 = c_s [\text{H}^+]^2. \end{aligned} \quad (14)$$

Gl. (14) wurde durch $[\text{H}^+]^2$ dividiert, um für jeden Meßpunkt einen Funktionswert derselben Größenordnung zu erhalten. Im Verlauf verschiedener Versuchsrechnungen mit den Daten von Tab. 4 und den

Konstanten L , k_1 und k_2 [L : zunächst durch graphische Extrapolation von Gl. (14); k_1 und k_2 : aus der potentiom. Titration] hat sich ergeben, daß schon sehr kleine Änderungen in diesen Konstanten zu großen Schwankungen im Wert von k_6 führen. Die auf diese Weise erhaltenen

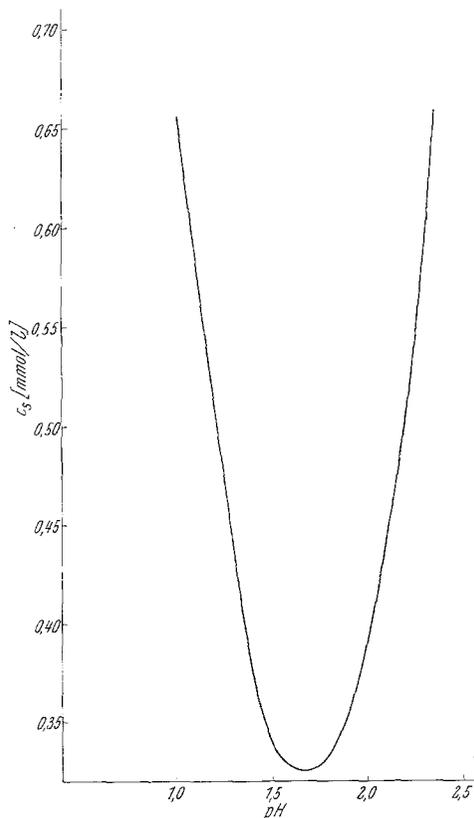


Abb. 1. Löslichkeit der ÄDTE in Abhängigkeit vom pH

Werte für k_6 waren aber stets größer als $6 \cdot 10^{-1}$ ($\text{pk}_6 < 0,2$). Der Grund hierfür ist offenbar, daß der Anteil der Form H_6Y^{2+} in dem untersuchten pH-Bereich so gering ist, daß die Bestimmung der zugehörigen Dissoziationskonstante k_6 unmöglich wird. Wählt man die Dissoziationskonstante k_6 größer als $6 \cdot 10^{-1}$ ($\text{pk}_6 < 0,2$), so zeigt sich, daß der k_6 enthaltende Term in Gl. (14) vernachlässigbar klein wird*. Daher wurde

* Anmerkung bei der Korrektur: Erst nachträglich wurde uns die Arbeit von N. N. Krot, N. P. Ermolaev und A. D. Gelman [J. Neorg. Khim. 7, 2054 (1962)] bekannt. Diese Autoren stellen fest, daß die Form H_6Y^{2+} oberhalb von $\text{pH} = 0,8$ praktisch nicht vorhanden ist, wodurch unser Befund bestätigt wird. Für 25°C und Ionenstärke 1 wird für pk_6 ein Wert von $-0,04$ angegeben.

bei der Berechnung das entsprechende Glied in Gl. (14) weggelassen; die Gleichung also in folgender Form verwendet:

$$\frac{L}{k_3 k_4} [\text{H}^+]^{-2} + \frac{L}{k_2 k_3 k_4} [\text{H}^+]^{-1} + \frac{L}{k_1 k_2 k_3 k_4} + \frac{L}{k_5 k_1 k_2 k_3 k_4} [\text{H}^+] = c_s. \quad (15)$$

c_s (Gl. 15) wurde durch ein viergliedriges Polynom $[A [\text{H}^+]^{-2} + B [\text{H}^+]^{-1} + C + D [\text{H}^+] = c_s]$ ausgedrückt und die einzelnen Konstanten mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind:

$$\begin{array}{llll} L = A \cdot k_3 k_4 & = 1,894 \cdot 10^{-25} & & \\ k_2 = A/B & = 2,90 \cdot 10^{-3} & & \text{p}k_2 = 2,54 \\ k_1 = B/C & = 7,18 \cdot 10^{-3} & & \text{p}k_1 = 2,14 \\ k_5 = C/D & = 4,60 \cdot 10^{-2} & & \text{p}k_5 = 1,34. \end{array}$$

Herrn Doz. Dr. *A. Neckel* danken wir für anregende Diskussionen.

Dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie, Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny*, sind wir für sein stetes Interesse sowie für wohlwollende Förderung zu großem Dank verpflichtet.