

Modifizierung der pHg-Methode zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten sehr fester Komplexe

Von

Vl. Simeon, B. Švigir und K. Voloder

Aus dem Laboratorium für Analytische und Physikalische Chemie des Medizinischen Forschungsinstituts der Jugoslawischen Akademie der Wissenschaften und Künste (Zagreb, Kroatien, Jugoslawien)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Juni 1969)

Die Stabilitätskonstanten von protonierten und nichtprotonierten Komplexen lassen sich mittels Quecksilber- und Glaselektrode messen. Die Komplexe von Hg^{II} und Co^{II} mit $\dot{A}DTE$ wurden mit dieser Methode studiert. Die gemessenen Stabilitätskonstanten stimmen gut mit den Literaturwerten überein.

A Modified pHg-Method for Determining Stability Constants of Very Stable Complexes

Using mercury and glass electrodes the stability constants of both protonated and unprotonated complexes can be determined. By this modified pHg-method $EDTA$ complexes of Hg^{II} and Co^{II} were studied. The constants obtained agree reasonably well with the literature data.

Schmid und *Reilley*¹ sowie *Schwarzenbach* und *Anderegg*² beschrieben die Verwendung der Quecksilberelektrode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten verschiedener Metallkomplexe der $\dot{A}DTE$. Diese Methode erweist sich besonders bei sehr stabilen Komplexen als günstig, weil hier die pH-Methode keine verlässlichen Ergebnisse mehr liefert. Die pHg-Methode, wie sie von *Schwarzenbach* und *Anderegg*² beschrieben wurde, erfordert, daß die Protonierungs- und die Dissoziationskonstante des Quecksilber- $\dot{A}DTE$ -Komplexes unabhängig voneinander bestimmbar

¹ R. W. Schmid und G. N. Reilley, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5513 (1956).

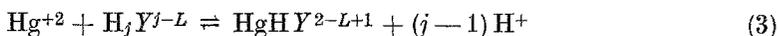
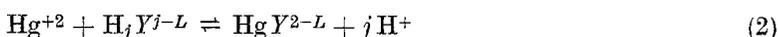
² G. Schwarzenbach und G. Anderegg, Helv. Chim. Acta **40** 1773 (1957).

sind (sie lassen sich durch Titration des Komplexes mit HCl bzw. NaOH bestimmen). Weiters muß man die Versuchsbedingungen so wählen, daß sich kein protonierter Komplex des zu untersuchenden Metalls [das von Quecksilber(II) verschieden ist] bildet. Aus verhältnismäßig einfachen Überlegungen kann man ersehen, daß sich die Stabilitätskonstanten der protonierten und der unprotonierten Komplexspecies berechnen lassen, wenn man das Quecksilberelektrodenpotential und den pH-Wert des Systems kennt. In dieser Arbeit berichten wir über die Bestimmung der Stabilitätskonstanten des Quecksilber(II)- und des Kobalt(II)-Komplexes der *ÄDTE* mit einer verbesserten pHg-Methode.

Prinzip der Methode

A. Systeme, die nur den Liganden und Quecksilber(II)-ionen enthalten

Für eine Lösung, die *ÄDTE*, Quecksilber(II)-ionen und Quecksilber enthält, muß man folgende Gleichgewichte annehmen:



Hierbei bedeutet Y^{-L} das Anion der *ÄDTE* oder ähnlicher Verbindungen und q das Verhältnis der Konzentrationen von Hg_2^{+2} und Hg^{+2} . Der Wert von q ist nach *Schwarzenbach* und *Anderegg*³ 87 bei 20° C.

Weiters wird vorausgesetzt, daß in der Lösung genug inerte Elektrolyt vorhanden ist, um die Aktivitätskoeffizienten konstant zu halten.

Die Stabilitätskonstanten der beiden möglichen Quecksilber(II)-Komplexe lassen sich definieren als

$$K_{101} = (\text{HgY})/(\text{Hg})(\text{Y}); \quad K_{111} = (\text{HgHY})/(\text{Hg})(\text{H})(\text{Y}) \quad (4)$$

Die Klammerausdrücke bedeuten die jeweiligen molaren Konzentrationen. Die Ladungen wurden der größeren Übersichtlichkeit wegen nicht angeschrieben. Die Erhaltung der Masse wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

$$C_{\text{Hg}} = (\text{Hg}^{+2}) + (\text{Hg}_2^{+2}) + (\text{HgY}) + (\text{HgHY}) \quad (5)$$

$$C_{\text{Y}} = (\text{Y}) + (\text{HY}) + (\text{H}_2\text{Y}) + \dots + (\text{H}_L\text{Y}) \\ + (\text{HgY}) + (\text{HgHY}) \quad (6)$$

C_{Hg} und C_{Y} bedeuten dabei die Gesamtkonzentrationen des Quecksilbers bzw. des Liganden. Drückt man die Gleichgewichtskonzentrationen der Komplexspecies durch Gl. (4) aus und vernachlässigt die

³ G. Schwarzenbach und G. Anderegg, l. c. 37, 1289 (1954).

Konzentrationen der freien Quecksilber(II)- und Quecksilber(I)-ionen (was bei extrem stabilen Komplexen zulässig ist), so erhält man unter Annahme von $C_Y > C_{\text{Hg}}$:

$$(Y) = (C_Y - C_{\text{Hg}})/\alpha_{\text{H}}$$

mit

$$\alpha_{\text{H}} = (\text{H})^4/K_4K_3K_2K_1 + (\text{H})^3/K_4K_3K_2 + (\text{H})^2/K_4K_3 + (\text{H})/K_4 + 1 \quad (8)$$

Die K -Werte bedeuten die einzelnen Protodissoziationskonstanten und

$$C_{\text{Hg}}/(\text{Hg})(Y) = K_{101} + (\text{H})K_{111} \quad (9)$$

Aus Gl. (8) und (9) ersieht man, daß bei bekanntem C_{Hg} , C_Y , K_{1-4} , (Hg) und (H) die Stabilitätskonstanten der beiden Quecksilberkomplexe berechenbar sind. Eine analoge Methode läßt sich zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten des Quecksilberhydroxokomplexes (K_{1-11}) erstellen.

B. Systeme, die den Liganden, Quecksilber(II)-ionen und ein anderes Metallion enthalten

Liegen außer Quecksilber(II)-[und Quecksilber(I)-]ion und dem Liganden noch die Ionen eines anderen Metalls M^{+z} in der Lösung vor, so gelten folgende Beziehungen für die Erhaltung der Masse:

$$C_M = (M) + (MHY) + (MY) \quad (10)$$

$$C_Y = \alpha_{\text{H}}(Y) + (\text{Hg}Y) + (\text{HgHY}) + (MY) + (MHY) \quad (11)$$

Gl. (5) gilt auch in diesem Fall.

C_M bedeutet die analytische Konzentration des Metalls M . Alle über die Ionenstärke gemachten Annahmen sollen wie im vorhergehenden Abschnitt auch hier gültig sein. Analog zu den Quecksilber(II)-Komplexen definiert man die Stabilitätskonstanten der Komplexe des Metalls M als

$$K'_{101} = (MY)/(M)(Y); \quad K'_{111} = (MHY)/(M)(\text{H})(Y) \quad (12)$$

Eine notwendige Bedingung für die Gültigkeit weiterer Schlüsse ist $K_{101} \gg K'_{101}$, $K_{111} \gg K'_{111}$. Trotzdem sollten die Komplexe von M noch ziemlich stark sein. Weiters sollten die Versuchsbedingungen so gehalten sein, daß $C_M > C_{\text{Hg}}$, C_Y .

Sind alle diese Annahmen erfüllt, so kann man analog zu Abschnitt A vorgehen:

$$(M) = C_M - C_Y + C_{\text{Hg}} \quad (13)$$

$$(Y) = C_{\text{Hg}}/(\text{Hg})[K_{101} + (\text{H})K_{111}] \quad (14)$$

$$\frac{C_Y - C_{\text{Hg}} - \alpha_{\text{H}}(Y)}{(M)(Y)} = K'_{101} + (\text{H})K'_{111} \quad (15)$$

Aus den Gl. (13)—(15) lassen sich die Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe berechnen.

Für die Berechnung der Stabilitätskonstanten aus Gl. (9) bzw. Gl. (15) empfiehlt es sich, die Methode der kleinsten Fehlerquadrate anzuwenden, weil man so die Konstanten abschätzen kann, ohne die Werte subjektiv zu „glätten“. Außerdem kann so der Fehler jeder einzelnen Konstante abgeschätzt werden. Wir haben den Standardfehler sowohl des Anstieges (K_{111} oder K'_{111}) als auch des Ordinatenabschnittes (K_{101} oder K'_{101}) der Regressionsgeraden berechnet, um die Fehlergrenzen abschätzen zu können.

Experimenteller Teil

1. Reagentien

Alle verwendeten Reagentien waren p. a. und wurden nicht weiter gereinigt. Das Wasser wurde in einer Glasapparatur destilliert und entionisiert. Die Lösungen waren stets 0,1M an NaNO_3 , um die Ionenstärke konstant zu halten.

2. Meßmethoden

Die Potentiale wurden mit einem Radiometer Titrator TTT 1c in Verbindung mit einem Scale Expander pHA 630 auf $\pm 0,1$ mV gemessen. Gemessen wurde die *EMK* der galvanischen Zelle $\text{Hg(l)/Gl} \mid \text{Gleichgewichtslösung} \parallel 0,1M\text{-NaNO}_3 \parallel \text{gesätt. KCl} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$. Das nach *Schwarzenbach* E_j' und *Anderegg*² bestimmte formale Redoxpotential der Quecksilberelektrode war 595,5 mV gegen die gesätt. Kalomelektrode, was mit dem von den genannten Autoren gefundenen Wert von 528,2 mV gegen die 0,1N-Kalomel-elektrode gut übereinstimmt.

Zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Quecksilber(II)-Komplexe setzten wir eine Reihe von Lösungen mit pH-Werten von 2,5 bis 4,0 an. Die Lösungen waren jeweils etwa $0,96 \cdot 10^{-3}m$ an $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und $1 \cdot 10^{-3}m$ an *ÄDTE*. Für die Untersuchung der Kobalt(II)-Komplexe der *ÄDTE* verwendeten wir Lösungen folgender Zusammensetzung: $3 \cdot 10^{-4}m\text{-Hg}(\text{NO}_3)_2$, $1,3 \cdot 10^{-3}m\text{-Co}(\text{NO}_3)_2$, $6 \cdot 10^{-4}m\text{-ÄDTE}$. Der pH-Wert wurde hier von 2,15 bis 4,0 variiert. In beiden Untersuchungen fanden wir, daß sich das Gleichgewicht nach etwa 24 Stunden eingestellt hatte.

Ergebnisse und Diskussion

Aus den Abb. 1 und 2 kann man sehen, daß die linken Seiten von Gl. (9) bzw. (15), gegen (H) aufgetragen, Gerade ergeben, wie es diese Gleichungen verlangen. Tab. 1 und 2 enthalten die Stabilitätskonstanten der Quecksilber(II)-Komplexe (K_{101} und K_{111}) bzw. der Kobalt(II)-Komplexe (K'_{101} und K'_{111}), wie sie durch lineare Regression der Kurven in den Abb. 1 und 2 erhalten werden. Um einen Vergleich zu ermöglichen, werden auch die Literaturwerte angeführt. Die Stabilitätskonstanten

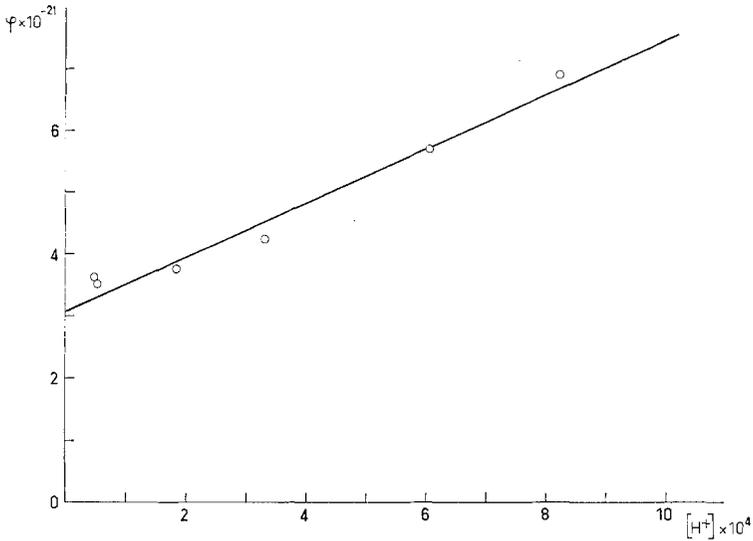


Abb. 1. $\varphi = C_{\text{Hg}}/(\text{Hg})(Y)$ als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration

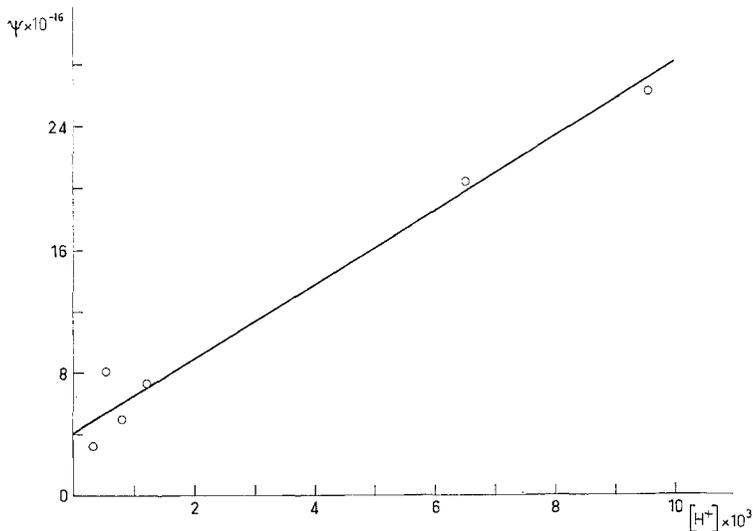


Abb. 2. $\psi = [C_Y - C_{\text{Hg}} - \alpha_{\text{H}}(Y)]/(\text{Co})(Y)$ als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration

sowohl der Species $\text{Hg}Y^{-2}$ als auch der Species HgHY^- sind etwas niedriger als irgendein bekannter Literaturwert. Allerdings streuen die Literaturangaben untereinander stark. Außerdem ist es gut möglich, daß die durch

Tabelle 1.

$t, ^\circ\text{C}$	Medium	$\log K_{101}$	$\log K_{111}$	Lit.
25	0,1(NaClO ₄)	22,1	25,4	4
21,7	0,1(NaNO ₃)	21,79	24,97	2
25	0,1(KNO ₃)	21,64	24,88	7
20	0,1(KNO ₃)	21,80	25,10	5
25	0,065	22,15	—	6
20	0,1(NaNO ₃)	21,81	25,46	9
20	0,1(NaNO ₃)	$21,47 \pm 0,05^*$	$24,66 \pm 0,03^*$	vorliegende Arbeit

* \pm -Angaben bedeuten die Standardfehler.

Tabelle 2.

$t, ^\circ\text{C}$	Medium	$\log K'_{101}$	$\log K'_{111}$	Lit.
20	0,1(KNO ₃)	16,31	19,37	5
20	0,1(KCl)	16,21	19,30	5
30	0,1(KNO ₃)	15,4	—	8
20	0,1(NaNO ₃)	$16,63 \pm 0,19^*$	$19,37 \pm 0,04^*$	vorliegende Arbeit

* \pm -Angaben bedeuten die Standardfehler.

die klassische pHg-Methode erhaltenen Werte etwas zu hoch liegen (vgl.², und zwar S. 1788). Die Stabilitätskonstanten der Kobalt(II)-chelate stimmen besser mit den Literaturangaben überein, die aber auch eine ziemlich große Streuung aufweisen. Wenn man die Unterschiede in den Literaturangaben betrachtet, kann man annehmen, daß die hier vorgeschlagene Methode hinreichend verläßlich ist. Sie scheint zwei Vorteile zu haben: Die Anzahl der bestimmbar Konstanten ist größer als bei der konventionellen pHg-Methode und außerdem lassen sich die Fehlergrenzen abschätzen.

Wir danken für die finanzielle Unterstützung durch den Jugoslawischen Bundesfonds für wissenschaftliche Forschung und den Wissenschaftlichen Forschungsfonds der SR Kroatien.

⁴ B. D. Sarma und P. Ray, J. Indian Chem. Soc. **33**, 841 (1956).

⁵ G. Schwarzenbach, R. Gut und G. Anderegg, Helv. Chim. Acta **37**, 937 (1954).

⁶ J. Goffart, G. Michel und G. Dnyckaerts, Anal. Chim. Acta [Amsterdam] **9**, 184 (1953).

⁷ J. I. Waters, J. G. Mason und O. E. Schupp, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 5782 (1956).

⁸ V. L. Hughes und A. E. Martell, J. Physic. Chem. **57**, 694 (1953).

⁹ K. Voloder, Vl. Simeon und O. A. Weber, Arh. hig. rada **19**, 47 (1968).