

Potentiometrische Untersuchungen an ternären Komplexen Eisen(III)—Nitrilotriessigsäure—zweizählige Liganden

Von

G. K. Chaturvedi und J. P. Tandon

Aus den Chemical Laboratories des Agra College, Agra, und
den Chemical Laboratories der University of Rajasthan, Jaipur, Indien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Oktober 1973;
in endgültiger Form am 24. Januar 1974)

Potentiometric Studies on Ternary Complexes Iron (III)—Nitrilotriacetic Acid—Bidentate Ligands

The evidences for the formation of 1 : 1 : 1 ternary complexes in the system, Fe(III)-nitrilotriacetic acid-bidentate ligand (where bidentate ligands: oxalic acid, tiron, chromotropic acid, 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid) have been cited on the basis of potentiometric studies. The hydrolytic behaviour of these biligand species has also been discussed.

Einleitung

Die binären Komplexe des Eisens mit Oxalsäure¹, Oxin und seinen Derivaten^{2, 3}, Aminopolycarbonsäuren wie z. B. *CDTA*⁴, Nitrilotriessigsäure (*NTA*), Äthylendiamintetraessigsäure (*EDTA*)⁵, waren bereits Gegenstand ausgedehnter physikalisch-chemischer Untersuchungen. Auch über die Neigung der binären 1 : 1-Komplexe zwischen Fe(III) und Salzen der Chromotropsäure (*CS*) und Tiron zur hydrolytischen Spaltung liegen potentiometrische Studien vor⁵. Hingegen lassen sich in der Literatur nur spärliche Hinweise bezüglich ternärer Komplexe von Fe(III) finden. Da die binären Fe(III)-Komplexe wegen ihrer starken Tendenz zur Hydrolyse komplexe Hydroxo- oder polymere hydroxylgruppenhaltige Verbindungen liefern, schien es interessant, potentiometrische Untersuchungen an einigen derartigen Systemen durchzuführen und dabei besonders darauf zu achten, ob unter diesen Bedingungen ein stabiler ternärer Komplex entsteht. Tatsächlich liegen in der Literatur noch keine physikalisch-chemischen Untersuchungen

an den gemischten Systemen $\text{Fe(III)}\text{---NTA}\text{---}B$ ($B = \text{Ox}$, Tiron, *CS* und *HQS*) vor. Die Ergebnisse unserer potentiometrischen Untersuchungen an diesen Systemen sind der Gegenstand dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Substanzen und Lösungen

Eisen(III)nitrat-Lösung: $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (E. Merck, p. a.) wurde in doppelt-destill. Wasser unter Zusatz von 1—2 Tropfen konz. HNO_3 (zur Verhinderung von Hydrolyse) gelöst. Die Konzentration der Lösung wurde durch Bestimmung des Eisens (als Fe_2O_3) überprüft. Die für die einzelnen Versuche erforderlichen Konzentrationen wurden durch Verdünnung dieser Stammlösung eingestellt.

Di-Natriumsalz der Nitritriessigsäure (Na_2NTA): Eine gewogene Menge (1 Äquivalent) an *NTA* (E. Merck) wurde in einer 2 Äquivalente NaOH enthaltenden Lösung aufgelöst, das System auf ein bestimmtes bekanntes Volumen aufgefüllt und in einer Pyrex-Flasche aufbewahrt.

Zweizählige Liganden (*B*): Berechnete Mengen an Oxalsäure (= *Ox*; Analar, BDH), Di-Natriumsalz der 1,2-Dihydroxybenzol-3,5-disulfonsäure (= Tiron; Fluka), Di-Natriumsalz der 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,5-disulfonsäure (= *CS*; Merck) wurden eingewogen und in doppelt-destill. Wasser gelöst. Das Mono-Kaliumsalz der 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (*HQS*) wurde durch Auflösen der berechneten, gewogenen Menge an vorher bei 110 °C getrockneten Säure in der ber. Menge wäsr. KOH in der Wärme erhalten. Nach dem Abkühlen wurde diese Lösung auf ein bekanntes Volumen aufgefüllt. Die Lösungen von *CS* und Tiron wurden wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Oxidation durch Luftsauerstoff stets frisch bereitet.

Die Konzentrationen der obigen Lösungen wurden stets durch alkalimetrische Titration mit 0,1*N*- KOH überprüft.

Apparatives und Methodisches

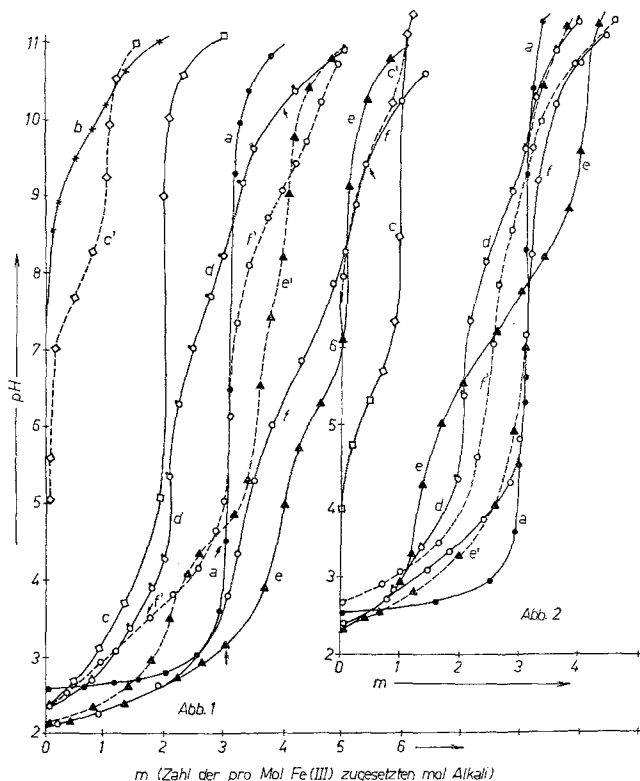
Die pH-Messungen wurden mittels eines batteriebetriebenen Tischmodell-pH-Meters (Cambridge) mit Hilfe von Standard-Glas- und Kalomel-elektroden durchgeführt. Vor Gebrauch wurde das Instrument mit 0,05*M*-Kaliumhydrogenphthalatlösung auf einen pH-Wert von 4 geeicht.

Elektrometrische Untersuchungen an den Systemen

$\text{Fe(III)}\text{---NTA}\text{---}B$ ($B = \text{Ox}$, Tiron, *CS* und *HQS*):

Die folgenden Lösungen wurden für jedes der oben angeführten Systeme bei konstantgehaltener Ionenstärke ($J \cong 0,1\text{M-KNO}_3$) und konstantem Gesamtvolumen (50 cm^3) mit 0,1*N*- KOH titriert. Jede Titration wurde zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit dreifach ausgeführt.

- a) 10 cm^3 0,025*M*-Eisen(III)nitrat
- b) 10 cm^3 0,025*M*- Na_2NTA
- c) 10 cm^3 0,025*M*-zweizähliger Ligand *B*
- d) 10 cm^3 0,025*M*-Eisen(III)nitrat +
10 cm^3 0,025*M*- Na_2NTA [$\text{Fe(III)} : \text{Na}_2\text{NTA} = 1 : 1$]
- e) 10 cm^3 0,025*M*-Eisen(III)nitrat +
10 cm^3 0,025*M*-*B* [$\text{Fe(III)} : B = 1 : 1$]



Elektrometrische Titrationsen der Systeme Fe(III)—NTA—Ox/Tiron/CS/HQS. — Kennzeichnung für die Kurven der Systeme Fe(III)—NTA—Ox/CS in Abb. 1 bzw. 2; Kennzeichnung für die Kurven der Systeme Fe(III)—NTA—Tiron/HQS in Abb. 1 bzw. 2; — Auftreten eines Niederschlags.

Abb. 1. a = Fe(III); b = NTA; c = Ox; c' = Tiron; d = 1 : 1 Fe(III)—NTA; e = 1 : 1 Fe(III)—Ox; e' = 1 : 1 Fe(III)—Tiron; f = 1 : 1 : 1 Fe(III)—NTA—Ox; f' = 1 : 1 : 1 Fe(III)—NTA—Tiron

Abb. 2. c = CS; c' = HQS; d = Fe(III)—NTA; e = 1 : 1 Fe(III)—CS; e' = 1 : 1 Fe(III)—HQS; f = 1 : 1 : 1 Fe(III)—NTA—CS; f' = 1 : 1 : 1 Fe(III)—NTA—HQS

f) 10 cm³ 0,025M-Eisen(III)nitrat +
 10 cm³ 0,025M-Na₂NTA +
 10 cm³ 0,025M-zweizähliger Ligand B [Fe(III) : Na₂NTA : B =
 = 1 : 1 : 1].

Die Kurven a, b und d veranschaulichen den Verlauf der Titrationsen von i) Fe(NO₃)₃, ii) Na₂NTA bzw. iii) der 1 : 1 Fe(NO₃)₃—Na₂NTA-Mischung. Die Kurven c/c', e/e' und f/f' in Abb. 1 beziehen sich auf die Systeme

i) $Ox/Tiron$, ii) $1 : 1 Fe(III)-Ox/1 : 1 Fe(III)-Tiron$, bzw. iii) $1 : 1 : 1 Fe(III)-Na_2NTA-Ox/1 : 1 : 1 Fe(III)-Na_2NTA-Tiron$. Die Kurven c/c' , e/e' und f/f' in Abb. 2 zeigen in analoger Weise den Verlauf der Titration der Systeme CS/HQS , $1 : 1 Fe(III)-CS/HQS$ (binär) bzw. $1 : 1 : 1 Fe(III)-Na_2NTA-CS/HQS$ (ternär).

Diskussion*

A. Die in den Abb. 1 und 2, Kurve a, dargestellte Titration von $Fe(NO_3)_3$ zeigt einen Wendepunkt bei $m = 3$; sie verläuft unter Bildung von $Fe(OH)_3$, wie sich durch das Auftreten einer Trübung bei $m \approx 1$ erkennen läßt. Ein schlecht definierter Wendepunkt bei $m \approx 1$ ($pH \approx 10$) in der Kurve b in Abb. 1 weist auf das Stattfinden eines Ersatzes von Protonen des Na_2NTA hin.

B Ein scharfer Wendepunkt in Kurve c, Abb. 1, bei $m \approx 2$ spricht dafür, daß die Titration der beiden Carboxyl-Protonen von Ox gleichzeitig erfolgt. Im Falle von $Tiron$ und von CS (Kurven c und c' in den Abb. 1 und 2) weist der gut ausgeprägte Wendepunkt bei $m = 1$ darauf hin, daß lediglich ein phenolisches Proton titriert wird; das zweite wird nur bei Chelatbildung labilisiert. Das phenolische Proton des Kaliumsalzes von HQS , das erst bei hohem pH titriert wird, gibt lediglich Anlaß zu einem schwach ausgebildeten Wendepunkt bei $m \approx 1$, der in Abb. 2 nicht mehr enthalten ist.

C. $Fe(III)-Na_2NTA$

Die Wendepunkte bei $m = 2$ und $m \approx 3$ in Kurve d in den Abb. 1 und 2 lassen sich auf die Bildung eines $1 : 1 Fe(III)-NTA$ -monohydroxo-⁵ bzw. $1 : 1 Fe(III)-NTA$ -dihydroxo-Komplexes^{6, 7} zurückführen. Der letztere zerfällt jedoch bei hohem pH unter Bildung von $Fe(OH)_3$ und gelöstem NTA^{3-} . Die dabei auftretende Farbvertiefung von hellgelb nach dunkelgelb ($m > 1$) und schließlich nach orange-gelb ($m > 2$) steht möglicherweise in Zusammenhang mit der Entstehung der obgenannten Species.

$Fe(III)-B$

Die Titrationskurven e und e' in den Abb. 1 und 2 beziehen sich auf die binären $1 : 1$ -Systeme $Fe(III)-Ox/Tiron$ bzw. $Fe(III)-CS/HQS$. Das Entstehen eines gelblichroten Niederschlags bei $m \approx 3$ im Falle $Fe(III)-Ox$ und ein Wendepunkt bei $m \approx 3$ in Kurve e', Abb. 1, beim System $Fe(III)-Tiron$ läßt sich der Ausbildung von $Fe(III)-Ox/Tiron$ -monohydroxo-Species zuschreiben. Diese unterliegen bei der Hydrolyse einer Polymerisation; möglicherweise entstehen dabei über $1 : 1 Fe(III)-B$ -dihydroxo-Komplexe⁸ als Zwischenkörper komplexierte zweikernige

* Die Abkürzungen (z. B. NTA) gelten auch für die Anionen, z. B. NTA^{2-} .

Systeme⁹. Der bei den Kurven *e* und *e'* bei $m \approx 4$ in Abb. 1 auftretende Wendepunkt läßt sich mit einem derartigen Mechanismus in Einklang bringen. Zusätzliche Wendepunkte bei $m \approx 5$ in Kurve *e* [Fe(III)—*Ox*] und bei $m \approx 2$ in Kurve *e'* [Fe(III)—Tiron] in Abb. 1 sind möglicherweise Folge einer Weiterhydrolyse der zweikernigen Fe(III)—*Ox*-Species bzw. Resultat der Bildung eines hydrolysenempfindlichen 1 : 1 Fe(III)—Tiron-Komplexes.

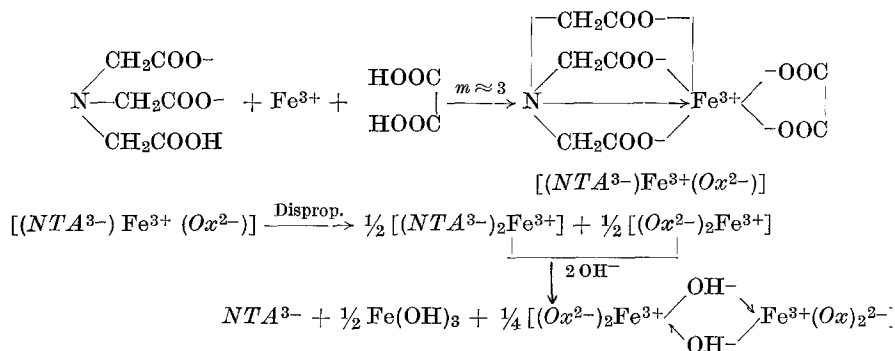
Der scharfe Wendepunkt bei $m = 3$ in Kurve *e'*, Abb. 2, läßt sich wahrscheinlich in analoger Weise mit der Bildung eines 1 : 1 Fe(III)—*HQS*-dihydroxo-Komplexes erklären, der einer Polymerisation zu einer zweikernigen Species unterliegt.

Die Wendepunkte bei $m \approx 1$ (unterer pH-Bereich) und $m = 4$ (pH ≈ 9) in Kurve *e'*, Abb. 2, sind möglicherweise der Bildung eines einfach protonierten 1 : 1 Fe(III)—*CS*-Komplexes bzw. der Disproportionierung eines als Zwischenprodukt auftretenden 1 : 1 Fe(III)—*CS*-Komplexes in einen 1 : 3 Fe(III)—*CS*-Komplex⁵ unter Ausfällung eines Teils des Metalls als Hydroxid zuzuschreiben. Eine Stütze für diese Annahme besteht in dem während der Titration erfolgenden Farbwechsel von tiefgrün nach gelblichbraun und in der Bildung von kolloidalem Fe(OH)₃ bei pH > 7. Für das System 1 : 1 Fe(III)—Tiron läßt sich ein solcher Disproportionierungsmechanismus ausschließen, da in diesem Fall bei der Titration kein Niederschlag auftrat.

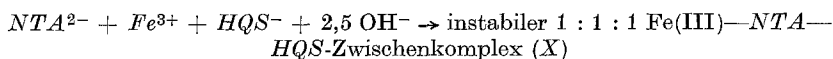
D. Fe(III)—*NTA*—*B*

Der Verlauf der an den ternären Mischsystemen ausgeführten elektrometrischen Titrationskurven ist in den Kurven *f* und *f'* in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Mit Ausnahme des Systems Fe(III)—*NTA*—*HQS* liegt in allen Fällen ein einziger Wendepunkt bei $m \approx 3$ vor, der sich auf die Ausbildung einer Biligandenspecies durch gleichzeitige Addition der reagierenden Liganden an das Metallion zurückführen läßt. Die so entstehenden ternären Formen dürften eine ausgeprägte Tendenz zu Disproportionierungs-⁵ und hydrolytischen Polymerisationsreaktionen^{8,9} besitzen. Die schwach ausgeprägten Wendepunkte sowie der wenig differenzierte Charakter der Kurven *f* und *f'* stehen wahrscheinlich mit der Hydrolysenempfindlichkeit der ternären Species in Zusammenhang. Für das Entstehen gemischter Komplexe in diesen Systemen spricht auch das Auftreten charakteristischer Färbungen (deutlich verschieden von den in den binären Systemen vorliegenden) während der Titration sowie das Ausbleiben der Bildung einer festen Phase in dem pH-Bereich, in dem die gemischten Komplexe auftreten. Die während der Titration im Bereich um $m \approx 3$ in den Systemen Fe(III)—*NTA*—*Ox* (von hellgelb nach tiefgelb), Fe(III)—*NTA*—Tiron (von blau nach tief-violett-blau) und Fe(III)—*NTA*—*CS* (von grün nach intensiv grün) auftretenden Farbänderungen sind überaus deutlich und unverkennbar. Die

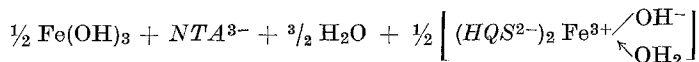
dabei entstehenden Mischligandenkomplexe, welche Disproportionierungs- und Hydrolysenreaktionen unterliegen, bilden dabei vermutlich lösliche zweikernige Species mit charakteristischen Färbungen, wobei ein Teil des Eisens bei $m > 5$ als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausfällt. Die Entstehung eines Biliganden-Komplexes im System $\text{Fe}(\text{III})\text{—NTA—Ox}$ sowie seine Disproportionierungs- und Hydrolysenreaktionen lassen sich durch die folgenden Gleichungen beschreiben:



Im System $\text{Fe}(\text{III})\text{—NTA—HQS}$ kommt es wahrscheinlich zur Bildung eines extrem instabilen ternären Körpers, X , der einer Disproportionierung und hydrolytischen Polymerisation unterliegt, die in der oben angeführten Weise unter Ausfällen von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zum Entstehen einer löslichen komplexen zweikernigen Species führt. Das Auftreten eines einzigen scharfen Wendepunkts bei $m = 2,5$ läßt sich über den folgenden Mechanismus erklären:



Durch Disproportionierung und hydrolytische Polymerisation wird aus X eine zweikernige Species:



Der Mechanismus der Bildung der ternären Komplexe und ihre anschließende, zu vielkernigen Formen führende Disproportionierung und Hydrolyse, die in allen übrigen Systemen auf identische Art und Weise verläuft, ist um der Kürze willen hier nicht gesondert aufgeführt.

Aus der obigen Diskussion geht hervor, daß konkrete Hinweise für die Ausbildung ternärer Komplexe durch gleichzeitige Addition beider Liganden an das Metallion bestehen. Die Mischliganden-Komplexe sind aber extrem hydrolysenempfindlich und gehen in der Folge Disproportionierungs- und Polymerisationsreaktionen ein.

Die Verfasser sind Herrn Prof. *R. C. Mehrotra* (Dr. phil. [Alld.], Ph. D., D. Sc. [London], F.N.I.), University of Rajasthan, für die Erlaubnis zur Benutzung aller notwendigen Einrichtungen sowie für die permanente Ermutigung während der Durchführung der Untersuchungen sehr zu Dank verpflichtet. Dank gebührt weiters der U.G.C. für die Gewährung einer finanziellen Unterstützung an einen von uns (*G. K. C.*), sowie auch den Behörden des Agra College, Agra, für die Erlaubnis zur Benutzung der Laboratorien.

Literatur

- ¹ *J. J. Lingane*, Chem. Revs. **29**, 1 (1941).
- ² *L. L. Merritt, jr.*, und *J. K. Walker*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **16**, 387 (1944); Chem. Abstr. **38**, 3921.
- ³ *L. L. Merritt*, Record Chem. Progress (Kresge-Hocker Sci. Lib.), **10**, 59 (1949).
- ⁴ *M. Krishnamurthy*, *K. B. Morris* und *P. Hembright*, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 565 (1970).
- ⁵ *R. C. Courtney*, *R. L. Gustafson*, *S. Chaberek, jr.*, und *A. E. Martell*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2121 (1958).
- ⁶ *G. Schwarzenbach* et al., Helv. Chim. Acta **31**, 331 (1948).
- ⁷ *G. Schwarzenbach* et al., *ibid.*, **28**, 828 (1945).
- ⁸ *Y. Murakami*, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 679 (1962).
- ⁹ *C. F. Richard*, *R. L. Gustafson* und *A. E. Martell*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1033 (1952).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. J. P. Tandon
Chemical Laboratories
University of Rajasthan
IND-302004 Jaipur
India