

Die Sonderstellung des Wasserstoffions

Von G. SCHWARZENBACH

Chemisches Institut der Universität Zürich

Redoxvorgänge und Komplexreaktionen

Die Valenzlehre versucht eine Antwort auf die Frage nach den bestandfähigen Atomverbänden zu geben. Nur bei den leichtesten Elementen gelingt es ihr, diese mit Hilfe einfacher Regeln aus dem elektronischen Aufbau der beteiligten Atome abzuleiten. Bei der großen Mehrzahl der Grundstoffe, die vor allem die anorganischen Verbindungen aufbauen, ist dieses jedoch nicht möglich, so daß wir empirische Wertigkeitszahlen nicht entbehren können. Als derartige empirische Zahlen benötigen wir die stöchiometrische Wertigkeit (eine Ladungszahl mit Vorzeichen, auch Oxydationsstufe oder elektrochemische Wertigkeit genannt) und die Koordinationszahl. Die erstere dieser Zahlen regelt die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindungen und die zweite macht eine Aussage über die Struktur, indem sie angibt, wie viele nächste Nachbarn das betreffende Atom besitzt¹.

Die Valenzlehre hat sich fast immer nur mit der Ordnung der Stoffe und fast nie mit der Klassifikation chemischer Vorgänge befaßt. Es ist aber naheliegend, die beiden folgenden großen Gruppen von Reaktionen zu unterscheiden:

1. Redoxvorgänge, bei denen sich die stöchiometrische Wertigkeit der beteiligten Atome ändert.
2. Komplexreaktionen, bei denen sich die koordinativen Verhältnisse ändern, also die Koordinationszahl der beteiligten Atome (Komplexbildung und Komplexzerfall) oder die koordinierten Partner (Substitution).

Bei näherem Zusehen findet man allerdings, daß sich bei sehr vielen Reaktionen sowohl die Wertigkeit als auch die koordinativen Verhältnisse ändern, so daß man nur die einzelnen Schritte einer Gesamtreaktion klassifizieren kann. Typische Vertreter der beiden Reaktionsarten sind aber so auffallend voneinander verschieden, daß sich ihre Trennung geradezu aufdrängt, was denn auch schon sehr lange geschehen ist. So finden wir, daß zu Beginn der phlogistischen Epoche Verbrennungsprozesse und ihre Umkehr einerseits und Reaktionen zwischen Säuren und Ba-

sen andererseits voneinander unterschieden werden². Es ist selbstverständlich, daß die erste dieser Reaktionsarten mit den oben definierten Redoxprozessen identifiziert werden kann. Daß Reaktionen zwischen Säuren und Basen als Komplexreaktionen bezeichnet werden können und jede Komplexreaktion eine Art Neutralisation zwischen einem sauren und einem basischen Partner ist, soll in diesem Artikel gezeigt werden.

Saure und basische Komplexpartner

Es ist das Kennzeichen der von BOYLE eingeleiteten Epoche, daß man ähnliche Eigenschaften mit einem die betreffende Eigenschaft bedingenden Inhaltsstoff erklärte. Genau so wie die Eigenschaft «verbrennlich» mit einem Gehalt an Phlogiston erklärt wurde, sollten alle sauren Stoffe eine Ursäure enthalten. LAVOISIER glaubte später, daß der Sauerstoff diese Ursäure sei, also sämtliche Säuren Sauerstoff enthalten würden. Schließlich erhob LIEBIG den Wasserstoff in diese Sonderstellung. Seitdem hat man sich daran gewöhnt, stets eine besondere Art von Wasserstoff als für die Eigenschaft «sauer» verantwortlich zu halten, nämlich den beweglichen Wasserstoff (LIEBIG), das Wasserstoffion (ARRHENIUS-OSTWALD) und das Proton (BRÖNSTED-LOWRY). In den Vorschlägen von BRÖNSTED hat die Theorie der auf Wasserstoff zurückzuführenden Azidität wohl die endgültige Form erreicht³. Darnach sind sämtliche Reaktionen zwischen Säuren und Basen Protonenübertragungen von der sauren Partikel auf die basische Partikel.

Im dritten und vierten Jahrzehnt unseres Jahrhunderts wurden Vorgänge in nichtwässrigen Lösungsmitteln gefunden, welche alle Merkmale von Reaktionen zwischen Säuren und Basen besitzen, an denen aber der Wasserstoff sicher keinen Anteil hat. So kann man Thionylchlorid in einer Lösung von Schwefeldioxyd mit Sulfit neutralisieren⁴



oder Aluminiumchlorid in Phosgenlösung mit Alkali-chlorid⁵



³ KOPP, Geschichte der Chemie, Braunschweig 1843, Band I, 146 und Band II, 13-27.

⁴ BRÖNSTED, Chem. Rev. 5, 232 (1928).

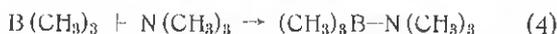
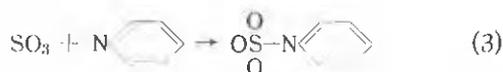
⁵ JANDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 77, 698 (1945), Z. physik. Chem. 183, 255 (1945), und frühere Arbeiten.

⁶ GERMANN, Amer. Chem. Soc. 47, 2275, 2461 (1925).

¹ Nach einem Vortrag, gehalten vor der Basler Chemischen Gesellschaft am 11. November 1948.

² SCHWARZENBACH, Allgemeine und anorganische Chemie, Stuttgart 1948.

In ätherischer oder benzolischer Lösung lassen sich mit Schwefeltrioxyd, Bortrifluorid oder Trialkylbor fast beliebige Aminbasen neutralisieren⁷:



Die «säureanalogen» Partikeln SOCl_2 , AlCl_3 , SO_3 und BF_3 reagieren mit vielen von denselben Indikatoren wie die Protonsäuren und lassen sich mit vielen der nämlichen Basen scharf titrieren. Sie wirken weiter für viele Reaktionen ebenso als Katalysatoren wie die Protonsäuren.

Es ist von G. N. LEWIS 1923⁸ angedeutet und 1938⁹ näher ausgeführt worden, daß das gemeinsame Merkmal aller dieser «säureanalogen» Partikeln ein Atom mit einer Elektronenlücke ist, während alle basischen Partikeln ein Atom mit einsamen Elektronenpaar aufweisen. Neutralisationsreaktionen sollen allgemein darin bestehen, daß das einsame Elektronenpaar der basischen Partikel die Elektronenlücke der sauren Partikel ausfüllt. Bei den obigen Beispielen finden wir das Atom mit der Elektronenlücke im S des hypothetischen Ions SO^{+2} (aus SOCl_2), im C des hypothetischen Ions CO^{+2} (entstanden aus Phosgen nach $\text{COCl}_2 + 2 \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{CO}^{+2} + 2 [\text{AlCl}_4]$), im S der SO_3 -Molekel, die nur mit einfachen Bindungen geschrieben wird, und schließlich im B des BF_3 .

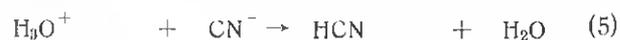
G. N. LEWIS machte deshalb den Vorschlag, alle Stoffe, die Atome mit Elektronenlücken aufweisen oder liefern, Säuren zu nennen. Seither unterscheidet man neben den Protonsäuren BRÖNSTEDS die sog. LEWIS-Säuren. Die Reihe der Basen von LEWIS stimmt hingegen mit der Basenreihe BRÖNSTEDS überein, da ja sämtliche Stoffe mit einsamen Elektronenpaaren auch ein Proton anlagern können und somit Protonenakzeptoren sind.

Ich glaube nun, daß es unzweckmäßig ist, mit LEWIS die wichtigen Eigenschaften «sauer» und «basisch» mit Hilfe von hypothetischen Vorstellungen zu definieren. Das Vorhandensein von Elektronenlücken oder einsamen Elektronenpaaren kann ja nicht eindeutig festgestellt werden, ohne daß man sich eben auf die Phänomene der Neutralisation bezieht. Bei den von LEWIS angegebenen Beispielen ist man zwar kaum im Zweifel, daß die azide Natur der betreffenden Stoffe wirklich auf eine elektronische Ungesättigtheit zurückgeht. Wir haben nun aber gefunden, daß fast sämtliche Metallkationen, auch in wässriger Lösung und auch diejenigen mit einer

edelgasartigen Elektronenhülle, wie Ca^{+2} , Mg^{+2} , Li^+ und Na^+ , Eigenschaften zeigen, welche sie zu Säuren im Sinne von LEWIS' phänomenologischer Definition stempeln. Man kann nämlich diese Kationen mit geeignet ausgewählten Basen ebenso scharf neutralisieren wie Wasserstoffionen. Weiter gibt es Indikatoren, welche auf die Metallionen in genau gleicher Weise ansprechen wie auf Wasserstoffionen. Schließlich ist jüngst eindeutig gezeigt worden, daß die meisten Metallionen auch katalytisch wirksam sein können, und zwar für die nämlichen Reaktionen, die der bekannten Katalyse durch Protonendonatoren unterliegen. Es geht aber wohl kaum an, Li^+ oder Mg^{+2} als mit einer Elektronenlücke behaftet zu bezeichnen. Auch die Behauptung, diese Ionen seien elektronisch ungesättigt, ist kaum beweisbar. Man denkt bei Komplexen derartiger Ionen doch viel eher an eine rein elektrostatische Bindung zwischen Metallion und Ligand als an die Ausbildung gemeinsamer Elektronenpaare.

Um die Begriffe Azidität und Basizität nicht mit hypothetischen Vorstellungen über die Natur der chemischen Bindung zu belasten, möchte ich sie auf eine koordinative Ungesättigtheit zurückführen. Jede Komplexreaktion ist eine Art Neutralisation zwischen einem sauren und einem basischen Komplexpartner. Welches der saure und welches der basische Partner ist, kann man leicht experimentell feststellen, indem der saure Partner mit einer typischen Base (z. B. OH^- -Ion) und der basische mit einer typischen Säure (z. B. dem Proton) reagieren muß. Praktisch kann das Resultat einer solchen Untersuchung aber immer vorhergesagt werden, indem von den beiden Atomen, welche durch die Komplexreaktion miteinander verbunden werden, das metallischere dem sauren und das weniger metallische dem basischen Partner zugehört. Die freie Energie der Komplexreaktion scheint übrigens um so größer zu sein, je geringer die Gegensätzlichkeit der zu verbindenden Elemente in bezug auf den metallischen Charakter ist.

Damit verlieren die Protonendonatoren ihre Sonderstellung. Für wässrige Lösungen, denen wir uns nun ausschließlich zuwenden wollen, wird der wichtigste Protonendonator, das Wasserstoffion H_3O^+ , in eine große Gruppe anderer saurer Komplexpartner eingegliedert, deren Azidität nicht auf dem Gehalt an Wasserstoff beruht, nämlich den hydratisierten Metallionen. Z. B. wollen wir die beiden folgenden Reaktionen (5) und (6) als wesensgleich betrachten:



In beiden Reaktionen verschwindet sowohl eine saure als auch eine basisch reagierende Partikel, indem ein Assoziat entsteht, nämlich ein «Protonkomplex» und ein Metallkomplex. Es erhebt sich nun die Frage, weshalb die beiden Reaktionen (5) und (6) bisher stets

⁷ BROWN, Amer. Chem. Soc. **64**, 325 (1942), und spätere Artikel bis Amer. Chem. Soc. **70**, 2878 (1948).

⁸ G. N. LEWIS, Valence and Structure of Atoms and Molecules, New York 1923.

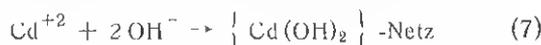
⁹ G. N. LEWIS, J. Franklin Institute **226**, 293 (1938); s. auch LUDER und ZUFFANTI, The Electron Theory of Acids and Bases, New York 1946.

als wesensverschieden empfunden worden sind, ob-
schon sie unzweifelhaft rein formal betrachtet zu-
sammengehören. Die Antwort auf diese Frage lau-
tet: Weil Metallionen und Protonen sich in der Ko-
ordinationszahl voneinander unterscheiden, und die
freie Energie bei der Bildung von Metallkomplexen
im allgemeinen geringer ist als bei der Bildung von
«Protonkomplexen». Beide Ursachen bedingen, daß,
äußerlich betrachtet, die Phänomene bei der Neutrali-
sation von Protonsäuren oft wesentlich anders aus-
sehen als bei der Metallkomplexbildung.

Komplexgleichgewichte

Die Unterschiede, die bei der Bildung von Proton-
und Metallkomplexen zutage treten, kann man sehr
gut verstehen, wenn man die betreffenden Ionen-
gleichgewichte betrachtet. Wir wollen uns dabei auf
wässrige Lösungen beschränken, da nur für dieses
Lösungsmittel die Gleichgewichtskonstanten in ge-
nüglicher Auswahl bekannt sind. Wässrige Lösun-
gen sind natürlich auch analytisch besonders wich-
tig. Gewöhnlich wird sonst die Wirkungsweise von
«LEWIS-Säuren» vor allem in nichtwässrigen Lö-
sungen behandelt, da die meisten dieser Stoffe (z. B.
BF₃, SO₃, AlCl₃ usw.) beim Einbringen in Wasser in
gewöhnliche Protonsäuren übergehen. Aus diesem
Grunde sind die Gedankengänge von LEWIS für die
Analytik auch nicht sehr fruchtbar geworden.

Während das Proton, abgesehen von den Wasser-
stoffbrücken, welche in der Chemie der wässrigen
Lösungen ohne Bedeutung sind, die Koordinations-
zahl 1 betätigt, haben sämtliche Metallionen eine Ko-
ordinationszahl von mindestens 2. Da nun auch die
meisten Basen Koordinationszahlen von über 1 be-
sitzen (man kann ja mehrere Protonen an dieselben
anlagern: OH⁻ → H₂O → H₃O⁺, CN⁻ → HCN →
→ HCNH⁺), so kommt es sehr oft beim Zusammen-
bringen von Metallionen und Basen zur Ausbildung
endloser Gitterverbände, d. h. zu Fällungen, wie z. B.
bei der Reaktion mit der bekanntesten Base:



Die auffallende Erscheinung der Fällungsbildung hat
sicher vor allem dazu geführt, die Reaktionen zwi-
schen Basen und Metallionen von denjenigen zwi-
schen Basen und Wasserstoffionen zu trennen. Wir
können diese Fällungsreaktionen hier nicht näher
betrachten, möchten aber die Tatsache erwähnen,
daß fast alle starken Anionbasen, d. h. alle Anionen,
welche Protonen kräftig zu binden vermögen, im all-
gemeinen mit mehrwertigen Metallkationen Fällun-
gen erzeugen, wie S⁻², PO₄⁻³, CO₃⁻², BO₂⁻, F⁻,
CrO₄⁻², SO₃⁻², CN⁻, Oxalat⁻², Citrat⁻² usw., was
darauf hinweist, daß die Reaktion mit Protonen und
diejenige mit Metallionen miteinander verwandt sind.

Betrachten wir nun eine Metallkomplexbildung,
welche in homogener Lösung ohne Niederschlag-

bildung vor sich geht. Auch hier unterscheiden sich
die Reaktionen mit Metallionen von denjenigen mit
Wasserstoffionen, indem die ersteren fast stets
schleppende Reaktionen ohne deutlich ausgeprägten
Endpunkt sind. Das wird durch die beiden Kurven

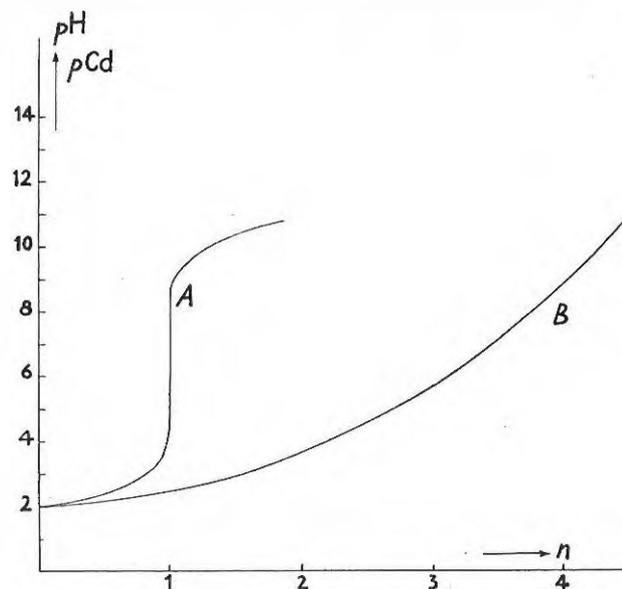


Abb. 1. Neutralisationskurven von Wasserstoffionen
(Kurve A) und Cadmiumionen (Kurve B) mit Cyanionen.
Ordinate: $-\lg(\text{H}^+)$ bzw. $-\lg(\text{Cd}^{+2})$. Abszisse: Mole CN⁻

der Abb. 1 illustriert. Kurve A zeigt den Verlauf der
Reaktion (5), nämlich die Titrationskurve von star-
ker Säure mit Cyanid als Maßlösung. Der Verlauf
dieser Kurve vermittelt den Eindruck einer typischen
Neutralisation durch den scharf ausgeprägten pH-
Sprung beim Äquivalenzpunkt, da die Lösung bis
kurz vor das Ende sauer reagiert, um dann schlag-
artig alkalisch zu werden. Die Kurve B ist das Äqui-
valent hier der Reaktion (6). Dem pH-Wert ent-
spricht hier der Wert von $-\lg(\text{Cd}^{+2})$ als Ordinate.
Es tritt bei B kein deutlich ausgeprägter Sprung auf,
so daß nicht der Eindruck des Neutralisiertwerdens
entsteht, da die Cd-Ionen ganz allmählich aus der
Lösung verschwinden. Genau so ist es mit dem pH-
Wert der Lösung, der ebenfalls langsam ansteigt,
weil sich die Konzentration der basischen Ionen CN⁻
innerhalb der Lösung nicht sprunghaft, sondern all-
mählich erhöht.

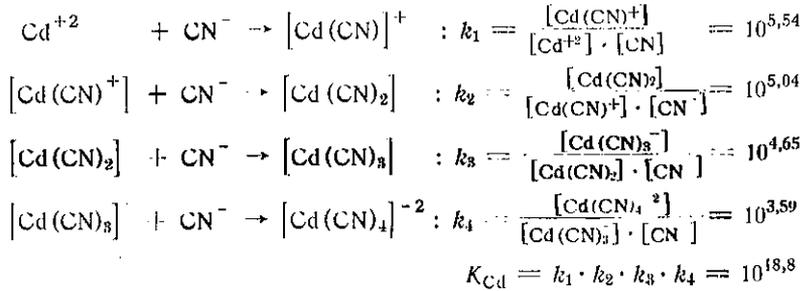
Der auffallende Unterschied der beiden Kurven A
und B hat zwei Ursachen, auf die schon oben hin-
gewiesen wurde:

1. Ein einzelnes Cyanion wird durch das Cadmium
weniger kräftig gebunden als durch ein Proton, was
in den Gleichgewichtskonstanten zum Ausdruck
kommt. Wir müssen dabei die Basizitätskonstante
des Cyanions (mit K_{H} bezeichnet) mit der 4. Wurzel
der Bruttobildungskonstanten K_{Cd} von $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{-2}$
vergleichen, da der Logarithmus dieser Größe pro-
portional der freien Bindungsenergie eines einzelnen

CN-Ions¹⁰ ist: $K_{H1} = 10^{+9,14}$, $\sqrt{K_{Cd}} = 10^{+4,7}$, wobei

$$K_{Cd} = \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{[Cd^{+2}] \cdot [CN^-]^4}$$

2. Die Bildung des Tetracyanocadmiumkomplexes verläuft nicht in einem einzigen Schritt, sondern in Stufen, indem eines um das andere der Wassermolekeln der Hydrathülle durch CN⁻ ersetzt wird. Wenn wir die Hydrathülle als Bestandteil des Lösungsmittels in der Formulierung weglassen, so bekommen wir



Die Bedeutung der stufenweisen Bildung von Metallkomplexen für die Form von Titrationskurven soll in der Abb. 2 illustriert werden. Die Linien gelten allgemein für die Bildung eines Komplexes MA₄, mit dem Metall M und dem Liganden A. Die Ladungen der Partikeln, die im Prinzip beliebig sein können, sind weggelassen worden. Die Bruttobildungskonstante des Komplexes soll stets 10²⁰ betragen, also etwa so viel wie beim Tetracyanocadmium. Weiter ist die Annahme gemacht worden, das Verhältnis aller aufeinanderfolgenden Einzelkonstanten *q* sei von derselben Größe, was beim Cyanocadmium nur annähernd zutrifft:

$$k_1/k_2 = k_2/k_3 = k_3/k_4 = q$$

Die Zahl *q* bestimmt, um wieviel die einzelnen Schritte bei der Komplexbildung auseinanderliegen.

Ist der Quotient *q* = 0, so treten keine Zwischenstufen auf, d. h. der Komplex MA₄ bildet sich in einem einzigen Schritt. Die Titrationskurve verläuft in einem solchen Fall besonders flach und der Äquivalenzpunkt bei *n* = 4 Mole A pro M ist durch einen deutlichen Sprung ausgezeichnet. Mit ansteigendem *q* wird die Kurve im Puffergebiet steiler und der Sprung beim Äquivalenzpunkt immer undeutlicher, um schließlich ganz zu verschwinden. Die fett ausgezogene Kurve gibt ungefähr die Verhältnisse des Tetracyanocadmiums wieder mit einem *q*-Wert von etwa 10. Bei *q*-Werten von 100 und darüber wird die Titrationskurve schließlich zu einer Wellenlinie, indem bei *a* = 1, 2 und 3 Inflexionsstellen aufzutreten beginnen.

¹⁰ LEDEN, Svensk Kem. Tidskr. 56, 31 (1944).

In der Abb. 2 ist als Ordinate nicht -lg(M), sondern lg(A) aufgetragen worden. Deshalb sind die Linien nicht streng vergleichbar mit der Kurve B der Abb. 1. Es herrscht aber eine enge Beziehung zwischen lg(A) und lg(M), nämlich:

$$\frac{d \lg(M)}{dn} = -g \cdot \frac{d \lg(A)}{dn}$$

Jedem Sprung in lg(M) entspricht also ein Sprung in umgekehrter Richtung im Wert lg(A). Der Proportionalitätsfaktor ist der sogenannte wahre Neutralisationsgrad *g*¹¹, der angibt, wie viele Mole A pro M gebunden sind. Natürlich nimmt *g* während der Titration von 0 auf den maximalen Wert 4 zu. Den Zusammenhang zwischen dem wahren Neutralisationsgrad *g* und dem scheinbaren Neutralisationsgrad *n* (die pro Mol M zugefügte Molzahl A) liefert die folgende Beziehung:

$$n = g + \frac{[A]}{[M]_t}$$

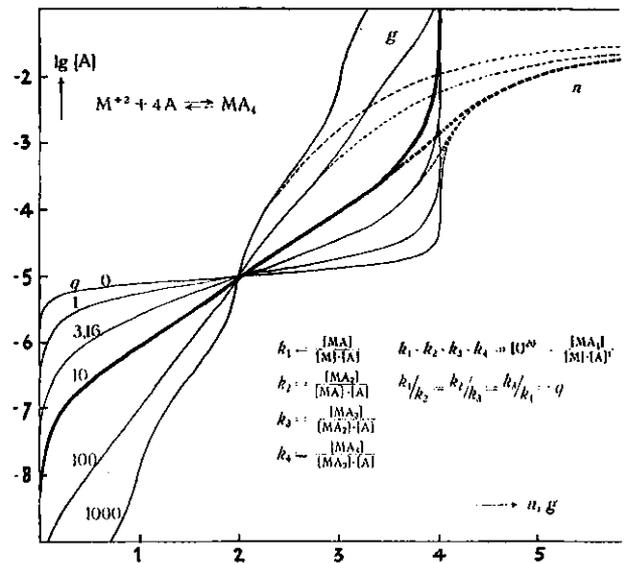


Abb. 2. Stufenweise Komplexbildung von M mit dem Liganden A. Ordinate: lg[A]. Abszisse: *n* = zugegebene Mole A pro M bzw. *g* = die pro M gebundene Anzahl Mole A. $[M]_t$ = totale Metallkonzentration = 10⁻²

Die Abb. 2 macht es deutlich, daß die Form der Titrationskurve eines sauren Partners mit einem basischen Partner von der Bildungskonstante des Assoziates und dem *q*-Wert abhängt. Möglichst große Werte von *K* und möglichst kleine Werte von *q* sind günstig für eine maßanalytische Bestimmung mit Hilfe der Komplexbildung. Abgesehen vom Wasserstoffion (azidimetrische und alkalimetrische Titra-

¹¹ J. BJERRUM verwendet für dieselbe Größe den Buchstaben *n* und die Bezeichnung *Formation Function*.

Tab. 1*

Die Zahlen bedeuten $\frac{\lg(K_M)}{z}$, wobei $K_M = \frac{[MA_z]}{[M] \cdot [A]^z}$ die Bildungskonstante des Komplexes $[MA_z]$ ist, der aus dem sauren (metallischen) Partner M mit der Koordinationszahl z und dem einfachen basischen Partner A zusammengesetzt ist

Saurer Partner	Basischer Partner					
	Cl ⁻	OH ⁻	CN ⁻	NH ₃	Pyridin	CH ₃ COO ⁻
H ⁺	-5	15,8	9,4	9,2	5,2	4,8
Ag ⁺	3,0	2,1	9,3	3,6	2,1	0,4
Zn ⁺²	0	3,9	4,8	2,4	0,2	0,0
Cd ⁺²	0,6	2,5	4,7	1,9	0,5	0,5
Hg ⁺²	7,0	11,4	17,5	8,8	5,0	?
Cu ⁺²	-1,1	4,1	?	3,3	1,5	0,9
Ni ⁺²	?	?	3,0	1,4	0,0	?
Co ⁺²	?	?	3,2	0,9	-0,6	?
Co ⁺³	?	?	10,7	5,9	?	?

* Die Zahlen dieser Tabelle sind von Prof. Jannik Bjerrum, Kopenhagen, zusammengestellt worden (Privatmitteilung).

tionen) liegen die Verhältnisse einzig bei Silberion und Quecksilber(II)-ion einigermaßen günstig. Diese beiden Metalle betätigen vor allem die außergewöhnlich kleine Koordinationszahl 2, und die Tab. 1 zeigt, daß die Komplexbildungskonstanten sehr groß sind. Deshalb ist es begreiflich, daß eine ganze Reihe maßanalytischer Methoden existieren, die auf der komplexen Bindung von Ag⁺ bzw. Hg⁺² beruhen¹².

Bei allen übrigen Metallen sind die Bildungskonstanten der Komplexe mit einfachen Liganden von ungenügender Größe (s. Tab. 1). Weiter bilden sich die Assoziate — diese Erkenntnis verdanken wir vor allem JANNIK BJERRUM¹³ — über Zwischenstufen, wie es anhand des Tetracyanocadmiates erläutert worden ist, was die Reaktionen schleppend werden läßt.

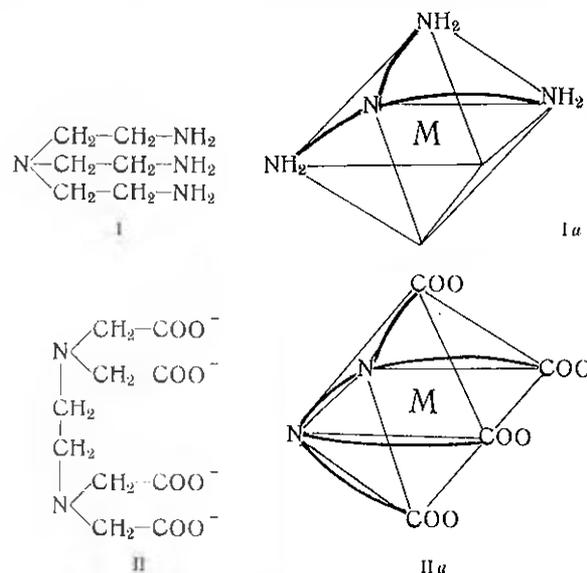
Chelatkomplexe

Man kann nun dadurch zu günstigeren Verhältnissen für die Maßanalyse kommen, daß man als basischen Komplexpartner eine größere organische Partikel (Molekel oder Ion) verwendet, welche mehrere zur Koordination befähigte Atome (O oder N) in solcher Stellung zueinander trägt, daß sie ohne sterische Behinderung gleichzeitig demselben Metallkation zur Verfügung gestellt werden können. Als Beispiele seien das Tris-aminoäthyl-amin I und das Anion der Äthylendiamintetraessigsäure II erwähnt. Diese Partikeln enthalten 4 bzw. 6 Gruppen, die als Koordinationspartner dienen können, wobei sich

¹² KOLTHOFF und STENGER, Volumetric Analysis II, 331, New York 1947.

¹³ J. BJERRUM, Thesis, Kopenhagen 1941.

5gliedrige Ringe bilden, wie die Formeln I a und II a zeigen, in welchen die Ligandatome in die Ecken eines Koordinationsoktaeders gesetzt worden sind.



Bezeichnen wir einen derartigen mehrwertigen basischen Komplexpartner mit Z, so verläuft nun die Komplexbildung nach der einfachen Gleichung:



Der saure und der basische Partner treten also im Verhältnis von 1 : 1 zusammen, so daß der Vorgang nicht durch Stufenbildung auseinandergezogen sein kann. Da Z im Komplex mit mehreren Ligandatomen am Metall haftet, ist auch die Bildungskonstante gegenüber einfachen Komplexpartnern vergrößert.

Den Übergang von einem einfachen basischen Partner zu mehrwertigen Partnern zeigt die Tab. 2. Hier sind die Bildungskonstanten der Komplexe von Zinkion mit Ammoniak, Äthylendiamin, Bis-(aminoäthyl)-amin und Tris-(aminoäthyl)-amin einerseits und von Glykollat, Iminodiacetat, Nitrilotriacetat und Äthylendiamintetraacetat andererseits zusammengestellt. Die Komplexbildungskonstanten erfahren durch die sukzessive Substitution der Wasserstoffe der Ammoniakmolekel durch —CH₂—CH₂—NH₂ einerseits und durch —CH₂—COO⁻ andererseits eine kräftige Vergrößerung. Weiter verringert natürlich jede Substitution die Zahl der Einzelstufen, weil ja der Substituent eine zur Koordination befähigte Gruppe (NH₂ oder —COO⁻) in den basischen Partner einführt. Sind mehrere Stufen vorhanden, so liegen sie nun weiter auseinander als beim NH₃. Das Endglied jeder Reihe, nämlich die Partikeln I und II, bildet nur noch einen einzigen Komplex mit dem Zinkion, so daß die Reaktion äußerst einfach geworden ist¹⁴.

¹⁴ SCHWARZENBACH und Mitarbeiter, Helv. Chim. Acta 28, 828 (1945); 31, 1029 (1948).

T a b. 2
Bildungskonstanten der Zinkkomplexe

Basische Partner		
NH_3^{15}	$k_1 = 10^{2,37}$ $k_2 = 10^{2,44}$	* }
	$k_3 = 10^{2,50}$ $k_4 = 10^{2,15}$	
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2^{16}$	$k_1 = 10^{5,92}$ $k_2 = 10^{5,15}$	** }
	$k_3 = 10^{1,86}$	
$\text{NH}(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2^{18}$	$k_1 = 10^{9,00}$ $k_2 = 10^{5,36}$	o }
$\text{N}(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_3^{18}$	$k_1 = 10^{14,62}$	o }
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-^{16}$	$k_1 = 10^{4,80}$ $k_2 = 10^{4,14}$	* }
	$k_3 = 10^{2,56}$	
$\text{NH}(\text{-CH}_2\text{-COO}^-)_2^{17}$	$k_1 = 10^{7,75}$ $k_2 = 10^{5,70}$	o }
$\text{N}(\text{CH}_2\text{-COO}^-)_3^{18}$	$k_1 = 10^{10,49}$ $k_2 = 10^{3,0}$	o }
$\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2^{18}$	$k_1 = 10^{16,58}$	o }
$(\text{CH}_2)_2$		
$\text{N}(\text{-CH}_2\text{COO}^-)_2$		

o Gültig für 20° und 0,1 n-KCl als Lösungsmittel

* Gültig für 30° und 2 n-NH₄NO₃ als Lösungsmittel

** Gültig für 25° und n-KNO₃ als Lösungsmittel

• Gültig für 20° und 0,5 n-KNO₃ als Lösungsmittel

Mit derartigen mehrwertigen Komplexpartnern lassen sich fast sämtliche Metallionen in ähnlicher Weise binden, wie man Wasserstoffionen durch das OH⁻ binden kann. Der Einfachheit der Reaktion (8) entspricht die Einfachheit der Titrationskurve beim Zugeben des basischen Partners Z zum Metallion M, die genau so aussieht wie die Titrationskurven in der Alkalimetrie (s. Kurve A, Abb. 1). Auf derartige Reaktionen lassen sich maßanalytische Bestimmungen gründen, welche komplexometrische Titrations genannt worden sind. Methoden sind ausgearbeitet worden für die Titration von Li⁺, Mg⁺², Ca⁺², Sr⁺², Ba⁺², Mn⁺², Fe⁺², Ni⁺², Co⁺², Cu⁺², Zn⁺², Cd⁺², Hg⁺², Fe⁺³, La⁺³ und die seltenen Erdmetalle¹⁹.

Es gibt verschiedene Arten der komplexometrischen Titration. Man kann den mehrwertigen basischen Komplexpartner als Maßlösung zugeben oder man kann ihn in der zu titrierenden Lösung selbst erzeugen mit Hilfe von NaOH als Maßlösung²⁰. Weiter kann man die Verhältnisse so wählen, daß am Äquivalenzpunkt ein pH-Sprung auftritt, der von einem pH-Indikator angezeigt wird. Das ist deshalb

¹⁵ J. BJERRUM und ANDERSEN, Kgl. Danske Videnskabernes Selskab **12**, Nr. 7.

¹⁶ FLOOD und LORDS, Tidsskrift for Kemi, Bergvesen og Metallurgi **6**, 83 (1945).

¹⁷ Nach unveröffentlichten Messungen von P. RUCKSTUHL.

¹⁸ Nach unveröffentlichten Messungen von H. ACKERMANN und J. E. PRUE.

¹⁹ SCHWARZENBACH, Schweiz. Chem.-Ztg. **28**, 377 (1945).

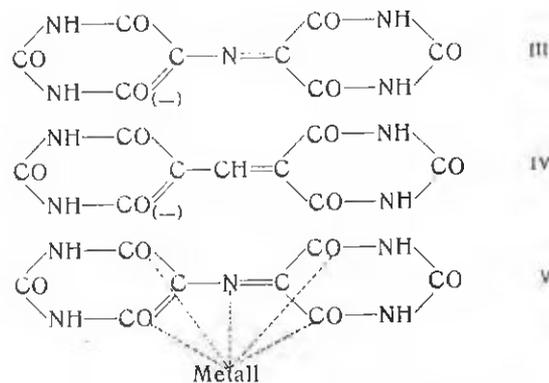
²⁰ SCHWARZENBACH und BIEDERMANN, Helv. Chim. Acta **31**, 331, 457, 459 (1948).

möglich, weil beim Endpunkt die Konzentration des basischen Komplexpartners sprunghaft ansteigt und dieser ja auch ein Protonenakzeptor ist, so daß gleichzeitig die Konzentration der Wasserstoffionen sprunghaft absinkt. Man kann aber auch in einer gut gepufferten Lösung bei konstant gehaltenem pH-Wert titrieren und muß dann einen Indikator verwenden, welcher auf die Metallionen selbst anspricht²¹. Solche Stoffe nennen wir Metallindikatoren.

Metallindikatoren und Metallpuffer

Die Metallindikatoren sollen gleicherweise auf die Metallionenkonzentration ansprechen wie die üblichen Indikatoren auf den pH-Wert. Man kann also mit ihnen den Wert $-\lg(M) = pM$ messen. Es handelt sich wiederum um basische Komplexpartner, welche mehrere Ligandatome tragen, aber nun gefärbt sein müssen. Ein solcher basischer Komplexpartner wird in vielen Fällen bei der Komplexbildung mit dem Metall die Farbe wechseln.

Über den Mechanismus des Farbumschlages kann natürlich nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Wir dürfen aber annehmen, daß er ähnlich sein wird wie bei den bekannteren pH-Indikatoren, wo vom Proton jeweils ein Elektronenpaar, welches der die Lichtabsorption bedingenden Elektronenwolke des Resonanzsystems angehört, blockiert wird. Die Abb. 3 (links) zeigt die Extinktion des Purpureations(III) im sichtbaren Teil des Spektrums²². Dieses Ion ist ein ausgezeichnete Indikator für Ca⁺² und einige andere Kationen²³. Bei der Komplexbildung verschiebt sich die Lage der langwelligsten Baude nach Violett, was aus den Extinktionskurven des Ca- und des Zn-Komplexes deutlich ersichtlich ist (Kurven B und C der Abb. 3). Wahrscheinlich ist diese Verschiebung auf die Blockierung des einsamen Elektronenpaares des zentralen N-Atoms durch das Metall zurückzuführen. Man kann das der Tatsache entnehmen, daß das Methindibarbituration (IV), bei welchem die



²¹ BIEDERMANN und SCHWARZENBACH, Chimia **2**, 56 (1948).

²² Nach unveröffentlichten Messungen von H. GYSLING.

²³ SCHWARZENBACH, BIEDERMANN und BANGERTER, Helv. Chim. Acta **29**, 812 (1946).

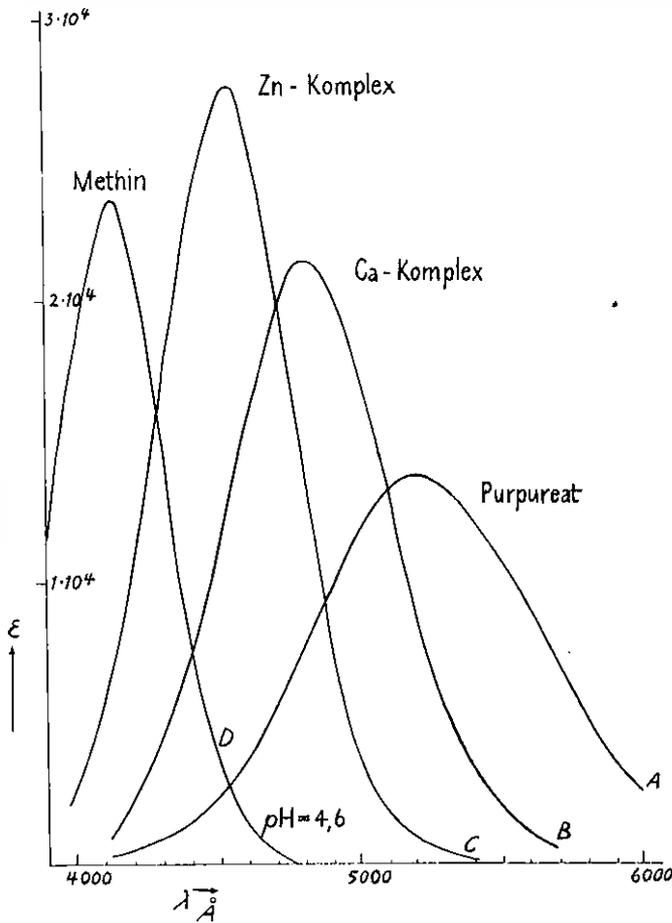
zentrale Azingruppe $=N-$ durch Methin $=CH-$ ersetzt ist, ebenfalls eine schmale Absorptionsbande im Violett aufweist (Kurve *D*). Der Übergang vom Farbstoff III zu IV entspricht der völligen Wegnahme des einsamen Elektronenpaares der Zentralgruppe, während offenbar bei den Metallkomplexen (Formel V) die Wirkung dieses Elektronenpaares weniger vollständig aufgehoben wird.

Von den vielen analytischen Reagenzien, die mit Metallionen Farbreaktionen geben, und den vielen Beizenfarbstoffen, mit denen man auf Fasern Farblacke erzeugt, eignen sich nur sehr wenige als Metallindikatoren, da ein solcher keine Fällung mit dem Metall geben soll. Weiter müssen wir verlangen, daß die Reaktion zwischen Metall und Indikator rasch ins Gleichgewicht kommt. Die Zahl der heute bekannten guten Metallindikatoren ist noch viel zu gering, um den Bedürfnissen einigermaßen zu genügen.

Genau so wie *pH*-Indikatoren, sind auch die Metallindikatoren durch ihr Umschlagsintervall zu charakterisieren, d. h. durch die beiden *pM*-Werte, zwischen welchen der Farbwechsel stattfindet. Am günstigsten ist es, wenn der Indikator als Komplex-

partner mehrere Ligandatome trägt, wie z. B. das Purpureation III, bei welchem außer dem Azinstickstoff auch die Carbonylsauerstoffe dem Metall als Liganden dienen. In solchen Fällen verläuft der Farbumschlag nach einer ebenso einfachen Reaktion wie die Komplexbildung (8), und es bilden sich keine Zwischenstufen, d. h. es sind nur zwei farbige Partikel miteinander im Gleichgewicht. Dementsprechend gibt es auch nur eine einzige Komplexbildungskonstante $K_f = \frac{[MF]}{[M] \cdot [F]}$, deren Kenntnis uns die Beziehung zwischen dem *pM*-Wert und dem Farbverhältnis $[MF] / [F]$ liefert. Solche Umschlagkonstanten werden in der Regel noch vom *pH*-Wert der Lösung abhängig sein, wie es die Abb. 4 zeigt, da sowohl die Partikel F (der Farbstoff) als auch MF (der Komplex) Protonenakzeptoren und Protonendonatoren sein werden. Beim Purpureation hat z. B. die Bildungskonstante des Ca-Komplexes in neutraler Lösung die Größe von etwa 200 und steigt dann beim Erhöhen des *pH*-Wertes an, um bei *pH* = 12 den Wert 10^5 zu erreichen (s. Abb. 4).

Um die Indikatorkonstante K_f zu messen, benötigt man Lösungen mit bestimmten Werten von sowohl *pM* als auch von *pH*. Beide Konzentrationen, sowohl diejenige des Wasserstoffions als auch diejenige des Metallions, müssen abgepuffert sein, da es sich um sehr kleine Größen handeln wird, die man nicht einfach durch Verdünnen herstellen darf. Lösungen mit



Extinktion des Purpureations (Kurve A), und seines Ca- und Zn-Komplexes (Kurven B und C); Kurve D: Methindihydroarbitursäure; alle in einer Lösung vom *pH*-Wert 4,6

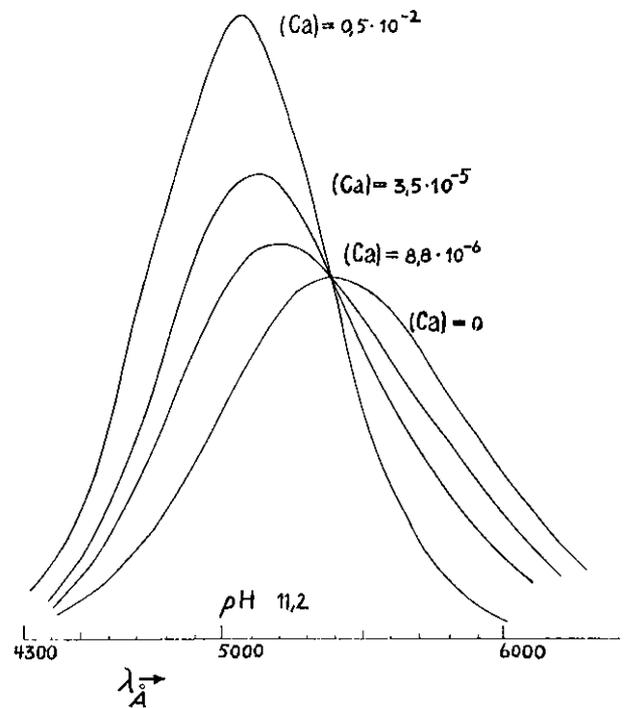


Abb. 3

Extinktion des Purpureations in Lösungen vom *pH*-Wert 11,2 und *pCa*-Werten von 2,3, 4,45, 5,06 und unendlich

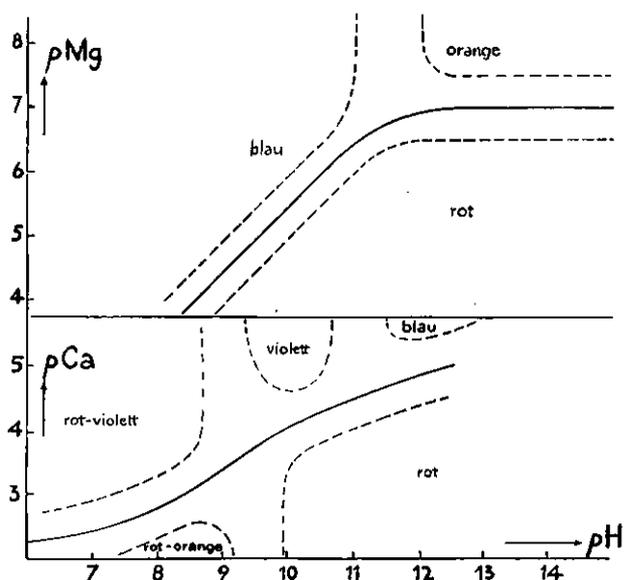


Abb. 4. Metallindikatoren. Oberes Bild: Eriochromschwarz T als Indikator für Mg-Ionen. Unteres Bild: Purpureat als Indikator für Ca-Ionen. Im Gebiet zwischen den gestrichelten Linien findet der Farbwechsel statt

einer bestimmten, sehr kleinen, aber trotzdem stabilen Metallionenkonzentration wollen wir Metallpuffer nennen. Man erhält sie durch Mischen irgendeines Metallkomplexes MZ mit überschüssigem basischem Komplexpartner Z , genau so wie man einen pH -Puffer durch Mischen einer Protonensäure (= Protonkomplex) mit ihrer korrespondierenden Base erhält. Bei Metallpuffern hängt die Metallaktivität fast stets auch vom pH -Wert des Puffers ab, wie es die Abb. 5 für einige Beispiele zeigt.

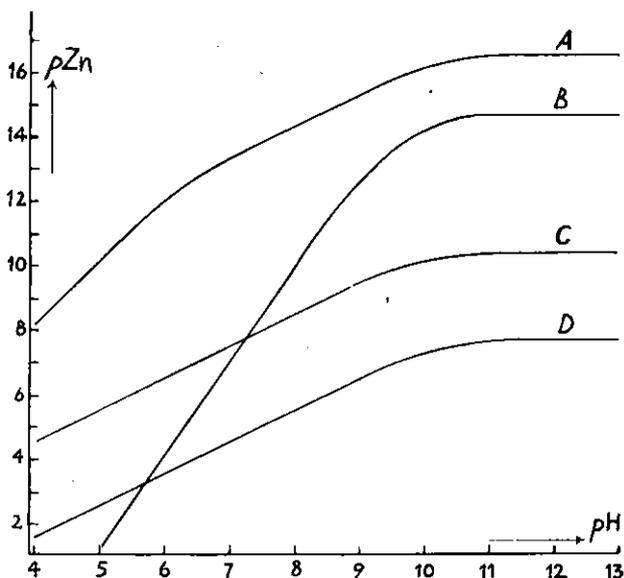


Abb. 5. Metallpuffer. Lösungen mit äquimolekularen Mengen eines Zinkkomplexes ZnZ und des dazugehörenden Komplexpartners Z , die eine stabile Zinkionenaktivität enthalten ($\lg [Zn^{+2}] = -pZn$). Kurve A: $Z =$ Äthylendiamintetracetat; B: $Z =$ Tris-(aminoäthyl)-amin; C: $Z =$ Nitrilotriacetat; D: $Z =$ Iminodiacetat

Mit derartigen Metallpuffern (Gemische des Ca-Komplexes von Anthranilsäurediacetat mit überschüssigem Komplexbildner) sind die Kurven der Abb. 3 (rechts) aufgenommen worden. Dieses Bild zeigt deutlich, daß es sich beim Farbwechsel des Purpureates, der beim Erhöhen der Ca-Ionen-Konzentration eintritt (blau-violett \rightarrow rot), um den Übergang von einer farbigen Partikel in eine zweite handelt, da sonst keine isobestischen Punkte entstehen könnten. Man erhält also ganz genau dasselbe Bild wie beim Farbwechsel eines pH -Indikators, sofern nur der pM -Wert, nicht aber zugleich der pH -Wert ändert.

Metallionen als «saure» Katalysatoren

Wir haben in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt, daß sich die Metallionen in bezug auf Neutralisierbarkeit und Ansprechen auf Indikatoren in nichts von den Wasserstoffionen prinzipiell unterscheiden, sobald man ihnen die richtigen basischen Komplexpartner anbietet. Hier sei nun noch die letzte wichtige Eigenschaft der Wasserstoffionen erwähnt, der die pH -Messungen auf den verschiedensten Gebieten eigentlich die große Bedeutung verdanken, nämlich die katalytische Aktivität.

Es sind eine große Zahl von Schwermetallkatalysen bekannt, die aber alle offensichtlich darauf beruhen, daß das Schwermetall in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten und sich somit als Elektronenüberträger bei Redoxprozessen betätigen kann. Solche Schwermetallionen bringen Katalysen zustande, zu welchen die Wasserstoffionen unfähig sind. Um derartige Schwermetallkatalysen handelt es sich hier nicht, sondern wir möchten zeigen, daß Metallionen auch infolge ihrer Natur als saure Komplexpartner in gleicher Weise wie Wasserstoffionen Reaktionen beschleunigen können. Zu derartigen Katalysen sind naturgemäß auch solche Metalle fähig, die nicht in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten können.

Bei der Beschäftigung mit den Farbstoffen vom Typus des Murexides haben wir die katalytische Aktivität des Ca^{+2} bei der hydrolytischen Spaltung des gelben Methindiharbiturates IV bemerkt und eindeutig beweisen können. In der Literatur ist der erste Fall einer derartigen Katalyse von K. J. PEDERSEN beschrieben worden, der zeigte, daß Cu^{+2} die Geschwindigkeit der Bromierung von Acetessigester infolge leichter Komplexbildung mit dem Substrat erhöht²⁴. Noch schöner ist der Fall der Bromierung von Carbäthoxy-cyclopentanon, die sowohl durch Wasserstoffionen als auch durch eine große Zahl verschiedener Metallionen beschleunigt wird²⁵. Es ist somit wohl kein Zweifel mehr möglich, daß die Metallionen auch in bezug auf katalytische Aktivität sich nicht von den Wasserstoffionen unterscheiden.

²⁴ K. J. PEDERSEN, Scand. Chim. Acta 2, 253 (1948).

²⁵ Privatmitteilung PEDERSEN.

Es wäre merkwürdig, wenn bei vielen Lebensprozessen derartige Katalysen durch die verschiedensten Metallionen keine Rolle spielen würden. Es gibt auch bereits eine Reihe von Anhaltspunkten, daß dem wirklich so ist²⁶. Bei der zukünftigen Betrachtung

²⁶ E. BAMANN, Naturwiss. **28**, 142, 252, 535 (1940); Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1263 (1937); Biochem. Z. **293**, 1 (1937); ROCHE, Helv. Chim. Acta **29**, 1253 (1946).

derartiger Vorgänge sollte man deshalb nicht immer nur dem pH die alleinige Aufmerksamkeit schenken, sondern auch an die pM -Werte denken. Heute stehen die Methoden teilweise schon zur Verfügung, derartige pM -Werte zu messen, und die Schaffung von Metallpuffern ermöglicht es, biologisch wichtige Prozesse nicht nur bei konstanten pH -Werten, sondern auch bei konstant gehaltenen pM -Werten zu untersuchen.