Die Komplexbildung der Zitronensäure, II Komplexbildung zwischen Zitronensäure und Eisen(III)

The Formation of Complexes of Citric Acid, II The Formation of Complexes of Citric Acid with Iron(III)

JOSEF A. VEITH

Institut für Ökologie – Bodenkunde – der Technischen Universität Berlin

GÜNTHER WIESE

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **30b**, 575–581 [1975]; eingegangen am 15. Mai 1975)

Complex Formation, Fe(III) Citrate, Potentiometric Determination, Mathematical Analysis

Mixtures of citric acid (H_3Ci) and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ with variable molar ratios ($\text{H}_3\text{Ci}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ from 0 to 2.55) were titrated with NaOH. The change in pH and the occurring inflection points were registered with a potentiograph (Fig. 1). For each inflection point (I.P.) the existing $\text{H}_3\text{Ci}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ molar ratio was plotted against the $\text{NaOH}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ molar ratio which existed at the corresponding inflection point (at most three I.P. for each titration curve). The coefficients e_j , f_j and g_j for each dehydrated

Fe–Ci-complex $[\text{Fe}_j(\text{OH})_{g_j-3e_j}\text{Ci}_{e_j}]^{(g_j-3f_j)-}$, with $j = 1, 2, \dots$,

could be calculated from the points of intersection (P_j) in the x - y -diagram (Fig. 2). Thus, the following three Fe–Ci-complexes were calculated:

From the 1st I.P. $[\text{Fe}_{10}(\text{OH})_{18}\text{Ci}_5]^{3-}$ with its maximum at $\text{pH} \approx 4.3$.
From the 2nd I.P. $[\text{Fe}_5(\text{OH})_9\text{Ci}_4]^{6-}$ with its maximum at $\text{pH} \approx 8.0$.
From the 3rd I.P. $[\text{Fe}_4(\text{OH})_{11}\text{Ci}]^{2-}$ with its maximum at $\text{pH} \approx 10.1$.

The range of their existence as functions of $\text{H}_3\text{Ci}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ratios (Fig. 3 and 4) and pH (Fig. 4) is discussed.

Einleitung

Einfache bzw. substituierte Polycarbonsäuren spielen aufgrund ihrer Fähigkeit, die Löslichkeit verschiedener Minerale durch Komplexbildung mit Metallkationen erhöhen zu können, für Böden und Pflanzen eine große Rolle. In der folgenden Arbeit wird die Komplexbildung des Eisen(III) mit Zitronensäure untersucht, da es sich bei dieser einerseits um einen typischen Vertreter der an sich zahlreichen zur Komplexbildung fähigen Polycarbonsäuren handelt und sie andererseits selbst in Böden und Pflanzen auftritt. So wird beispielsweise bei Eisenmangel über die Wurzeln von Mais¹ und Sonnenblumen²

hauptsächlich Zitronensäure ausgeschieden, um u. a. festgelegtes Eisen zu mobilisieren. Auch werden dadurch Phosphate, die an Eisen und Aluminium gebunden waren, pflanzenverfügbar^{3–4}. Beim Abbau organischer Substanzen tritt die Zitronensäure in Böden⁵ auf und ist wahrscheinlich an Podzolierungsvorgängen, d. h. an der Verlagerung von Eisen und Aluminium beteiligt⁶. In der Bodenkunde wird die Zitronensäure teilweise bei der Vorbehandlung zur Identifizierung von chloritisierten Tonmineralen verwendet^{7–10}. Schließlich haben die Zitratkomplexe durch die in neuerer Zeit eingeführten Zitratzusätze zu verschiedenen Detergentien mit ihrem Einfluß auf das Lösungsgleichgewicht von Mineralen in Gewässern und der damit verbundenen Stoffmobilisierung eine aktuelle Bedeutung. Die Frage nach der Art der auftretenden Fe(III)-Zitrate blieb bislang

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. WIESE, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Fabeckstraße 34–36.

nur unvollständig beantwortet, da in vielen Fällen der Untersuchungen von einem festen Molverhältnis der an der Komplexbildung beteiligten Komponenten ausgegangen wurde und dieses feste Molverhältnis auch für den Komplex angenommen wurde, wenn eine Diskontinuität bei Variation z. B. des pH-Wertes gemessen wurde¹¹⁻¹².

Die Komplexbildung zwischen der Zitronensäure und Eisen(III) ist pH-abhängig. Als geeignetes Mittel zur Untersuchung solcher Dreikomponentenreaktionen hat sich die potentiometrische Indikation und die mathematische Analyse der Titrationskurven bewährt¹³. Diese Methode erlaubt nicht nur die Bestimmung der verschiedenen Fe(III)-Zitratkomplexe, sondern gibt auch Aufschluß über den Beständigkeitsbereich dieser Komplexe in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionskomponenten.

Durchführung der Messungen

Titriert man Lösungen mit konstantem Gehalt an Zitronensäure (Firma Merck, p. a., 0,01 und 0,1 m), aber unterschiedlichem Gehalt an $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Firma Merck, p. a.), d. h. Lösungen* mit unterschiedlich vorgelegtem Molverhältnis

$$y = \frac{\text{Zitronensäure}}{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3}$$

mit Natronlauge [Firma Merck, p. a., 0,1 m (Serie I), 1 m (Serie II und III)] und verfolgt die Reaktionen jeweils potentiometrisch (Potentiograph der Firma Metrohm, Titrationsgeschwindigkeit 1 ml bzw.

Abb. 1. Potentiometrischer Kurvenverlauf bei der Titration einer $\text{H}_3\text{Ci}-\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Mischlösung mit NaOH ($\text{H}_3\text{Ci}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 = 0,50$).

* In die Lösungen wurde ständig CO_2 -freie Luft eingeleitet.

0,2 ml NaOH pro min), dann erhält man Titrationskurven, die mehrere, z. T. sehr ausgeprägte Wendepunkte aufweisen (Abb. 1). Ermittelt man nun für die verschiedenen vorgelegten Molverhältnisse y die an den Wendepunkten herrschenden Molverhältnisse

$$x = \frac{\text{NaOH}}{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3},$$

dann liegen die sich jeweils entsprechenden Molverhältnisse (z. B. Molverhältnis am 1. Wendepunkt einer Meßkurve) in einem x - y -Diagramm auf Geraden bzw. Geradenpaaren (Abb. 2). Wie in frühe-

Abb. 2. Abhängigkeit der am 1., 2. bzw. 3. Wendepunkt herrschenden Molverhältnisse $\text{NaOH}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ vom jeweils vorgelegten $\text{H}_3\text{Ci}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Molverhältnis.

ren Veröffentlichungen mehrfach gezeigt¹³⁻¹⁴, lassen sich durch mathematische Auswertung dieser Geraden im x - y -Diagramm die für die Formulierung der Reaktionsgleichungen notwendigen Koeffizienten bestimmen.

Grundlagen zur Auswertung der Messungen

Das Auswertungsverfahren ist schon verschiedentlich beschrieben worden¹⁴, vor allem aber bei der Untersuchung der Komplexbildung zwischen Zitronensäure und Aluminium¹³. Im folgenden werden daher nur die für Auswertung und Verständnis notwendigen Reaktionsgleichungen und mathematischen Zusammenhänge zwischen den Koeffizienten

angegeben. Zitronensäure ($=\text{H}_3\text{Ci}$) dissoziiert in wäßriger Lösung als 3-basische Säure allgemein nach folgender Reaktionsgleichung:

Die Schreibweise H_3Ci soll die von den drei Carboxylgruppen dissoziierbaren H-Ionen andeuten; das vierte, an einer OH-Gruppe befindliche H^+ wird wegen seiner geringen Dissoziation nicht berücksichtigt.

Das $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ unterliegt in wäßriger Lösung, als Salz einer sehr schwachen Base, einer teilweisen Hydrolyse und Polymerisation:

Der Index i besagt, daß mehrere Dissoziations- bzw. Hydrolyseprodukte auftreten können.

Unter der Annahme, daß die Fe-Ci-Komplexbildung – zumindest formal – durch Reaktionen jeweils eines Dissoziations- bzw. Hydrolyseproduktes der Reaktion (1) und (2) zustande kommt, liefert die Kombination der Gleichungen (1) und (2) die Komplexbildungsgleichung der Fe-Ci-Komplexe:

Da auch in diesem Falle mehrere Komplexreaktionen neben- bzw. nacheinander ablaufen können, ist auch jetzt wieder eine Indizierung (j) notwendig. Die pH-Abhängigkeit der Reaktionen (1) und (2) und damit auch der Reaktion (3) läßt sich durch folgende Umformung der Gleichung (3) Rechnung tragen:

Die Gleichung (4) stellt das in dieser Arbeit untersuchte Dreikomponentensystem dar, bestehend aus den drei variablen Ausgangskomponenten $e_j\text{H}_3\text{Ci}$, $f_j\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und $g_j\text{NaOH}$.

Bei dem in dieser Arbeit angewandten mathematischen Auswertungsverfahren ist es nicht möglich, über den Neutralisationsgrad vom $\text{Al}(\text{OH}/\text{Al} = h_j/f_j$, Gl. (4)) bzw. $\text{Ci}(\text{H}/\text{Ci} = 3 - d_j$, Gl. (4)) im Komplex Aussagen zu machen. Aus diesem Grunde wird für

jeden Al-Ci-Komplex durch „mathematische“ Subtraktion von H_2O immer die „wasserärmste“ Form angegeben (Gl. (5)), wobei offen bleiben muß, wieviel von dem entzogenen H_2O im Komplex als OH^- und H^+ und/oder H_2O vorliegt. Gl. (4) nimmt damit folgendes Aussehen an:

Das folgende Auswertungsverfahren ermöglicht nun, für die in Gl. (5) beschriebenen Al-Ci-Komplexe die Kernigkeit, d. h. die Anzahl an $\text{Al}(f_j)$ und $\text{Ci}(e_j)$ die Ladung des Komplexes $-(g_j - 3f_j)$ sowie die Basizität b

$$(b = \text{OH} - \text{H}/\text{Al} + \text{Ci} = g_j - 3e_j/f_j + g_j)$$

zu bestimmen, da diese Größen durch die formale „Entwässerung“ nicht berührt werden.

Am Äquivalenzpunkt der Komplexbildungsreaktion nach Gl. (5) gilt also für die beiden Molverhältnisse:

$$y_j = \frac{\text{H}_3\text{Ci}}{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = \frac{e_j}{f_j} \text{ und } x_j = \frac{\text{NaOH}}{\text{Fe}(\text{NO}_3)_3} = \frac{g_j}{f_j}$$

Legt man daher unterschiedliche $\text{H}_3\text{Ci}-\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Mischungen vor und titriert mit NaOH , dann kann sich nur für den Fall $y = y_j$ beim Molverhältnis x_j der Komplex vollständig bilden, während bei allen übrigen Molverhältnissen y ($y \neq y_j$) immer nur ein, bezüglich der im Überschuß vorliegenden Komponente, entsprechender Bruchteil des Komplexes entsteht.

Wie in der I. Mitteilung ausführlich beschrieben¹³, lassen sich aus den graphisch ermittelten Schnittpunkten der einzelnen Geradenpaare die für die Formulierung der zugrunde liegenden Komplexbildungsgleichungen notwendigen Koeffizienten (e_j , f_j , g_j) ermitteln. Die zusätzliche Wahl jeweils eines weiteren Punktes auf den beiden Geraden eines Geradenpaares ermöglicht auch die Bestimmung der Überschußreaktionen, die neben der Komplexbildung ablaufen.

So gilt für den Fall $y < e_j/f_j$ und $x \leq g_j/f_j$:

In diesem Falle entsteht also, neben der Bildung eines Fe-Ci-Komplexes, ein Überschuß an $(f - f_j)\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Für den Fall $y > e_j/f_j$ und $x \geq g_j/f_j$ gilt:

Diesmal sind $(e - e_j)\text{H}_3\text{Ci}$ im Überschuß.

Für den Fall $y = e_j/f_j = y_j$ und $x = g_j/f_j = x_j$ gehen die beiden Gleichungen (5a) und (5b) in Gl. (5) über, so daß aus den Bedingungen für y_j und x_j die Koeffizienten e_j , f_j und g_j berechnet werden können.

Beim Auftreten der genannten Überschußreaktionen in Gl. (5a) und (5b) müssen in einem x - y -Diagramm (Abb. 2) Geradenpaare entstehen, die nach dem vorgenannten mathematischen Modell ausgewertet werden können. Der Indizierung (j) liegt die Abfolge der entsprechenden Wendepunkte (Abb. 1) zugrunde. Der den ersten Wendepunkt bedingende Fe(III)-Ci-Komplex wird als erster Komplex ($j=1$)-Komplex bezeichnet, der den zweiten Wendepunkt verursachende als zweiter ($j=2$) usw.

Die Auswertung der Abb. 2 liefert für die auftretenden Geraden folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} Y_{\text{GI}} &= X_{\text{GI}} - 2,80 \\ Y_{\text{GII}} &= 0,5 X_{\text{GII}} - 1,15 \\ Y_{\text{GIII}} &= 0,5714 X_{\text{GIII}} - 1,60 \\ Y_{\text{GIV}} &= 0,333 X_{\text{GIV}} - 0,60 \\ Y_{\text{GV}} &= 0,50 X_{\text{GV}} - 1,50 \\ Y_{\text{GVI}} &= 0,333 X_{\text{GVI}} - 0,9166 \end{aligned}$$

Die Bestimmung der Schnittpunkte sich entsprechender Geradenpaare liefert folgende Koordinatenpaare (Abb. 2): $P_1(3,30/0,50)$, $P_2(4,20/0,80)$ und $P_3(3,50/0,25)$. Demnach sind aus den vorliegenden Ergebnissen drei Fe(III)-Ci-Komplexe zu erwarten.

A. Auswertung des Geradenpaares GI und GII (Abb. 2)

Das Koordinatenpaar des ersten Schnittpunktes P_1 liefert nach Gl. (5) für:

$$\begin{aligned} y_1 &= 0,50 = e_1/f_1 = 5/10 \quad \text{und} \\ x_1 &= 3,30 = g_1/f_1 = 33/10. \end{aligned}$$

Die so berechneten, ganzzahligen Koeffizienten $e_1=5$, $f_1=10$ und $g_1=33$ liefern die Koeffizienten

zur Formulierung des ersten Fe(III)-Ci-Komplexes aus der zuständigen Komplexbildungsgleichung ($y = y_j$)

Titriert man also H_3Ci - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Mischlösungen mit NaOH und indiziert potentiometrisch, so ergibt die Auswertung der 1. Wendepunkte (Abb. 1) in den Titrationskurven die Bildung eines $18\text{OH}/5\text{Ci} + 10\text{Fe} = 1,2$ -basischen, dreifach negativ geladenen Komplexes der Zusammensetzung $[\text{Fe}_{10}(\text{OH})_{18}\text{Ci}_5]^{3-}$.

Die Überschußreaktionen ($y \neq y_1$), die im x - y -Diagramm die Geraden GI ($y < 0,5$) und GII ($y > 0,5$) bedingen, gewinnt man durch Wahl jeweils eines Punktes auf den entsprechenden Geraden.

GI mit dem Wahlpunkt $P_w(3,05/0,25)$ liefert nach Gl. (5a) für

$$\begin{aligned} y &= 0,25 = e_1/f = 5/20 \quad \text{und} \\ x &= 3,05 = g/f = 61/20 \end{aligned}$$

Die Koeffizienten $e = e_1 = 5$, $f = 20$ und $g = 61$, eingesetzt in die zuständige ($y < y_j$)-Überschußgleichung (5a) und unter Berücksichtigung der schon bekannten Komplexkoeffizienten e_1 , f_1 und g_1 ergeben:

Entsprechend erhält man für die Gerade GII mit dem Wahlpunkt $P_w(6,30/2,0)$ die für Gl. (5b) benötigten Koeffizienten aus:

$$\begin{aligned} y &= 2,0 = e/f_1 = 20/10 \quad \text{und} \\ x &= 6,3 = g/f_1 = 63/10. \end{aligned}$$

Durch Einsetzen dieser Koeffizienten, $e = 20$, $f = f_1 = 10$ und $g = 63$, in die zuständige Überschußgleichung ($y > y_j$) erhält man:

Die Geradenpaare GI und GII werden außerhalb ihres Schnittpunktes P_1 neben der Komplexbildung noch zusätzlich durch jeweils eine Überschußreaktion bedingt:

GI durch die Niederschlagsbildung von $\text{Fe}_5(\text{OH})_{14}(\text{NO}_3)^*$

aus dem überschüssigen $(f-f_1)\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, GII durch die Reaktion des überschüssigen $(e-e_1)\text{H}_3\text{Ci}$ zu Na_2HCl .

In den nun folgenden Kapiteln soll das hier ausführlich dargestellte Auswertungsverfahren entsprechend angewendet werden.

B. Auswertung des Geradenpaares GIII und GIV (Abb. 2)

Aus dem Schnittpunkt $P_2(4,20/0,80)$ berechnen sich die Koeffizienten des zweiten Komplexes ($j=2$) mit $e_2=4$, $f_2=5$ und $g_2=21$, die, eingesetzt in Gl. (5), den „entlang“ der Geraden GIII und GIV gebildeten Komplex liefern:

Titriert man also $\text{H}_3\text{Ci}-\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Mischlösungen mit NaOH , so ergibt die Auswertung der 2. Wendepunkte (Abb. 1) die Bildung eines $9_{\text{OH}}/4_{\text{Ci}} + 5_{\text{Fe}} = 1,0$ -basischen, sechsfach negativ geladenen Komplexes der Formulierung $[\text{Fe}_5(\text{OH})_9\text{Ci}_4]^{6-}$.

Die zwei Überschußreaktionen lauten unter Verwendung folgender Wahlpunkte:

$P_w(3,50/0,40)$ auf der Geraden GIII mit $e=e_2=4$, $f=10$ und $g=35$ (Gl. (5a))

$P_w(7,80/2,0)$ auf der Geraden GIV mit $e=10$, $f=f_2=5$ und $g=39$ (Gl. (5b))

Beiden Geraden GIII und GIV ist die Bildung des Komplexes $[\text{Fe}_5(\text{OH})_9\text{Ci}_4]^{6-}$ gemeinsam und sie unterscheiden sich durch die zusätzliche Bildung von $(f-5)\text{Fe}_5(\text{OH})_{14}\text{NO}_3$ (GIII) bzw. $(e-4)\text{H}_3\text{Ci}$ (GIV).

* Die Schreibweise ist rein mathematisch und besagt nichts über den Polymerisationsgrad des Eisens und über den Entwässerungsgrad.

C. Auswertung des Geradenpaares GV und GVI (Abb. 2)

Das Geradenpaar GV und GVI schneidet sich bei $P_3(3,50/0,25)$, wie aus Abb. 4 hervorgeht. Die den beiden Geraden zugrundeliegende Komplexbildungsreaktion ergibt sich aus den in Gl. (5) einzusetzenden Koeffizienten $e_3=1$, $f_3=4$ und $g_3=14$.

Durch Titration von $\text{H}_3\text{Ci}-\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Mischlösungen mit NaOH bildet sich am 3. Wendepunkt ein $11_{\text{OH}}/1_{\text{Ci}} + 4_{\text{Fe}} = 2,2$ -basischer $\text{Fe}(\text{III})$ -Ci-Komplex. Die jeweilige Überschußreaktion „entlang“ GV und GVI stellt sich an den nachstehenden Wahlpunkten wie folgt dar:

$P_w(3,25/0,125)$ für Gerade GV, mit $e=e_3=1$, $f=8$ und $g=26$ (Gl. (5a))

$P_w(8,75/2,0)$ für Gerade GVI, mit $e=8$, $f=f_3=4$ und $g=35$ (Gl. (5b))

Bei den Geraden GV und GVI ist die Komplexbildung gemeinsam; sie unterscheiden sich durch die zusätzliche Bildung von $(f-4)\text{Fe}(\text{OH})_3^*$ (GV) bzw. $(e-1)\text{Na}_3\text{Ci}$ (GVI).

Die geringfügige Abweichung der Meßpunkte von der Geraden GVI ist wahrscheinlich durch die bei $\text{pH} \sim 11$ bedingte OH -Ionenaktivität der Lösung bedingt.

Existenzbereiche der Fe-Ci-Komplexe und ihre Basizität

Die Geraden im x - y -Diagramm gestatten nicht nur die Bestimmung der in Abhängigkeit von der OH^- -Konzentration gebildeten verschiedenen Fe-Ci-Komplexe, sondern stellen gleichzeitig Begrenzungen für die Existenz dieser Verbindungen dar:

* Die Schreibweise ist formal und sagt nichts über den Grad der Entwässerung aus.

Bereich nach (Abb. 3)	$[\text{Fe}_{10}(\text{OH})_{18}\text{Ci}_5]^{3-}$	$[\text{Fe}_5(\text{OH})_9\text{Ci}_4]^{6-}$	$[\text{Fe}_4(\text{OH})_{11}\text{Ci}]^{2-}$
A	■		
B	■	■	
C		■	■
D			■

Das Existenzmaximum liegt jeweils auf den Geraden (Abb. 3).

Abb. 3. Existenzbereiche der nachgewiesenen Fe(III)-Ci-Komplexe dargestellt im Diagramm: Molverhältnis $\text{H}_3\text{Ci}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ zu $\text{NaOH}/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

In Abb. 4 ist der Existenzbereich der einzelnen Reaktionsprodukte in Beziehung zum pH gesetzt. Selbstverständlich befindet sich auch hier das Existenzmaximum der entsprechenden Fe(III)-Ci-Komplexe auf den jeweils gültigen Kurven.

In den Kapiteln A bis C wurden die Reaktionsprodukte der Kombinationen $e_j\text{H}_3\text{Ci} + f_j\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 +$

Abb. 4. Abhängigkeit der in dieser Arbeit ermittelten Reaktionsprodukte vom Molverhältnis $e:f$ ($=\text{H}_3\text{Ci}:\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) und vom pH-Wert.

Die Kurven werden durch jeweils folgende Reaktionsgleichungen beschrieben:

$g_j\text{NaOH}$ (Gln. (5), (5a) und (5b)) durch die Analyse von Schnitt- und Wahlpunkten aus den Geraden (Abb. 2) nur für die betreffenden Punkte quantitativ beschrieben. Für die übrigen Punkte der Kurven konnten bisher nur qualitative Aussagen gemacht werden. Die so berechneten Komplexe, Überschuß- und Nebenprodukte sind nun in den allgemeinen Gleichungen in Abb. 4 für jeden Punkt der betreffenden Kurven quantitativ erfaßt. Aus diesen Gleichungen können also die Molverhältnisse der schon bekannten Reaktionsprodukte an jeder beliebigen Stelle der Kurven berechnet werden. Dazu

sind auf der Abszisse die Quotienten e/f $H_3Ci/Fe-(NO_3)_3$ aufgetragen, aus denen die ganzzahligen Koeffizienten e , f , wie bekannt, berechnet werden können. Auch hier gehen, wie zu erwarten, an den Schnittpunkten P_1 , P_2 und P_3 die zugehörigen Überschußgleichungen ineinander über und bilden an dieser Stelle die in Gl. (5) formulierte Komplexbildungsgleichung.

Noch kurz folgende Bemerkungen zu Abb. 4:

a) Der pH-Abfall (GI) bzw. pH-Anstieg (GIII und GV) kommt durch die relative Konzentrationszunahme der Fe(III)-Ci-Komplexe gegenüber den Fe(III)-hydroxo-Niederschlägen zustande. An den Schnittpunkten P_1 , P_2 und P_3 liegen – abgesehen von den Neutralsalzen – ausschließlich die jeweiligen Komplexe vor, an denen auch die Komplexmaxima vermutet werden müssen. Die pH-Werte waren: $pH_{P_1} \approx 4,3$; $pH_{P_2} \approx 8,0$ und $pH_{P_3} \approx 10,0$. Durch Desorptionsversuche an phosphathaltigem Goethit mit Zitrat wurde bei pH 4,25 das Desorptionsmaximum gefunden, das mit dem in Abb. 4 gemessenen Wert von $pH_{P_1} \approx 4,3$ gut übereinstimmt und auf das Bildungsmaximum des ersten Komplexes $[Fe_{10}(OH)_{18}Ci_5]^{3-}$ hindeutet.

b) Der anfänglich stärkere pH-Anstieg von GII, GIV und GVI und der nachfolgend sich abflachende Bereich wird durch das $H_3Ci/NaOH$ -bedingte Puffervermögen hervorgerufen.

Vergleicht man die Basizität der gebildeten Fe-Ci-Komplexe sowohl untereinander als auch mit der der Al-Ci-Komplexe¹³, dann fällt auf, daß die Basizität der Fe-Ci-Komplexe

- 1) sich nicht kontinuierlich in der Reihenfolge ihrer Bildung ändert und
- 2) insgesamt wesentlich höher liegt.

		Ci/Fe	b
1. Komplex	$[Fe_{10}(OH)_{18}Ci_5]^{3-}$	0,5	1,2
2. Komplex	$[Fe_5(OH)_9Ci_4]^{6-}$	0,8	1,0
3. Komplex	$[Fe_4(OH)_{11}Ci]^{2-}$	0,25	2,2
		Ci/Al	b
1. Komplex	$[Al_3(OH)Ci_3]^{1-}$	1,0	0,167
2. Komplex	$[Al_3(OH)_4Ci_2]^{1-}$	0,67	0,80
3. Komplex	$[Al_{10}(OH)_{15}Ci_6]^{3-}$	0,60	0,94

Ursache dafür ist die wesentlich größere Hydrolyse des Eisens ($pK_1=2,4^{15}$) im Verhältnis zum Aluminium ($pK_1=5,0^{16}$). Da offensichtlich nicht die reinen Metallionen Fe^{3+} bzw. Al^{3+} an der Komplexbildung teilnehmen, sondern deren Hydrolyseprodukte, ist zur Verstärkung der Hydrolyse ein unterschiedlicher OH-Überschuß notwendig. Die Diskontinuität in der Basizität der Fe(III)-Ci-Komplexe beruht wahrscheinlich einerseits auf dem zusätzlichen Einfluß der Zitronensäure, andererseits auf einer unterschiedlichen Stabilität der verschiedenen Fe(III)-Ci-Komplexe. Die Beobachtung der Farb- und Trübungsänderung während der Titration läßt darauf schließen, daß die Gerade III wahrscheinlich im Bereich $0,5 > y > 0,25$ noch eine weitere Gerade schneidet. Aufgrund der Meßgenauigkeit ist es aber z. Z. nicht möglich, die Lage dieses Schnittpunktes und damit die Zusammensetzung des zugrundeliegenden Komplexes genau zu bestimmen. Die Basizität des in diesem Bereich vermuteten Komplexes entspricht aber der erwarteten Reihenfolge in der Basizität (b) der Komplexe, die sich im Gleichgewicht mit der festen Phase (z.B. Eisenhydroxid, bei $y < y_j$) befinden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹ J. C. BROWN u. J. E. AMBLER, Soil Sci. Soc. Amer. Proceedings **34**, 249 [1970].

² K. VENKAT RAJU, H. MARSHNER u. V. RÖMHELD, Z. Pflanzenernähr. Bodenkunde **132**, 177 [1972].

³ R. M. SWENSON, C. V. COLE u. D. H. SIELING, Soil Sci. **67**, 3 [1949].

⁴ S. NAGARAJAH, A. M. POSNER u. J. P. QUIRK, Nature **228**, 83 [1970].

⁵ J. W. MUIR, J. LOGAN u. C. J. BOWN, J. Soil. Sci. **15**, 226 [1964].

⁶ W. R. FISCHER u. J. C. G. OTTOW, Z. Pflanzenernähr. Bodenkunde **131**, 243 [1972].

⁷ T. TAMURA, J. Soil Sci. **9**, 141 [1958].

⁸ R. M. QUIGLEY u. R. T. MARTIN, 10th Nat. Conf. Clays and Clays Min. **10**, 107 [1961].

⁹ S. B. WEED u. L. A. NELSON, Soil Sci. Soc. Amer. Proceedings **26**, 393 [1962].

¹⁰ D. J. GREENLAND u. J. M. OADES, 9th Intern. Congr. Soil Sci. I, 657 [1968].

¹¹ R. C. WARNER u. I. WEBER, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5086 [1953].

¹² E. R. HAMM, C. M. SHULL (Jr.) u. D. M. GRANT, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 211 [1954].

¹³ G. WIESE u. J. A. VEITH, Z. Naturforsch. **30b**, 446 [1975].

¹⁴ K. F. JAHR, J. FUCHS u. G. WIESE, Z. Naturforsch. **21b**, 11 [1966].

¹⁵ R. M. MILBURN u. W. C. VOSBURGH, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1352 [1955].

¹⁶ R. K. SCHOFIELD u. A. W. TAYLOR, J. Chem. Soc. **18**, 4445 [1954].