

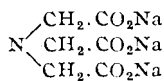
# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

75 Jahrg. Nr. 1. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1—114. — 7. Januar.

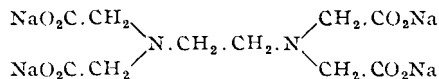
## 1. Paul Pfeiffer und Willy Offermann: Calcium- und Kupfer-Komplexsalze von Trilon A und B.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn a. Rh.]  
(Eingegangen am 27. Oktober 1941.)

Vor einigen Jahren sind von der I. G. Farbenindustrie A.-G. zwei Produkte, Trilon A und B, in den Handel gebracht worden, die ausgezeichnete Wasserenthärtungsmittel sind<sup>1)</sup>. Trilon A ist das Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure, Trilon B das Natriumsalz der Äthylen-bis-iminodiessigsäure.



Trilon A.



Trilon B.

Die gleichen Produkte, vor allem Trilon B, können nach Angabe der I. G. Farbenindustrie A.-G. auch dazu dienen, Garne und Gewebe zu entkupfern. Diese Entkupferung spielt eine große Rolle beim Gummieren von Stoffen. Kautschuk wird nämlich in dünnen Folien, in Gegenwart von Licht und Feuchtigkeit, unter dem katalytischen Einfluß von Kupfer durch den Luftsauerstoff oxydativ zerstört. Man muß den Kupfergehalt unter 0.002% herabdrücken, wenn man die Oxydation verhindern will. Dazu soll eben Trilon dienen.

Die Annahme lag nahe, daß das Enthärten des Wassers und das Entkupfern der Gewebe durch die Trilone auf der Entstehung innerer Komplexsalze beruht; diese Idee ist auch schon mehrfach ausgesprochen worden.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es nun, diese inneren Komplexsalze näher kennenzulernen. Vor allem interessierten uns dabei die komplexen Calciumsalze, da wir über die Komplexchemie der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium noch recht wenig wissen.

Wir beginnen mit der Beschreibung der neu dargestellten innerkomplexen Kupfersalze, die sich eng an schon bekannte Verbindungen anschließen. Dann wollen wir erst die innerkomplexen Calciumsalze von Trilon A und B

<sup>1)</sup> Aufgefunden im Werk Mainkur der I. G. Farbenindustrie A.-G.; vergl. Engl. Pat. 474518 (C. 1938 I, 2650); Schweiz. Pat. 190986 (C. 1937 II, 4475); Franz. Pat. 811938 (C. 1937 II, 2050); siehe auch W. Ender, Fette u. Seifen 45, 144 [1938].

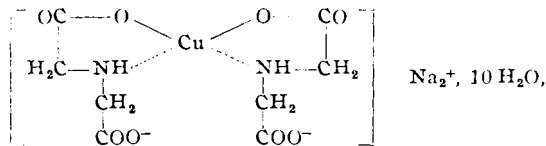
kennenlernen, die, wie wir sehen werden, in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften ganz den Kupfer-Komplexen der beiden Aminosäuren entsprechen<sup>2)</sup>.

#### Kupferverbindungen.

Aus den Formeln von Trilon A und B ersieht man, daß diese beiden Verbindungen durch das iminodiessigsäure Natrium aufs engste mit dem Glykokoll verknüpft sind; es war also zu erwarten, daß die Kupfer-Komplexsalze der beiden Trilone sich konstitutionell auf das Glykokollkupfer beziehen lassen würden. Das ist in der Tat der Fall.

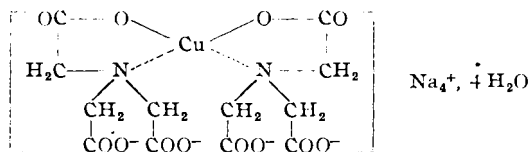
Wir begannen mit der Untersuchung des Zwischengliedes, des iminodiessigsäuren Natriums.

Erwärmt man eine wäßrige Lösung dieses Salzes mit Kupferhydroxyd, so bildet sich das in hellblauen Nadeln kristallisierende Kupfersalz der Formel:



dessen Farbe im wasserfreien Zustand violettstichig blau ist. Als typischer Kupfer-Komplex gibt die Verbindung mit Natronlauge keinen Niederschlag von Kupferhydroxyd. Wie die Messung der Zersetzungsspannungen wäßriger Lösungen des Komplexsalzes an der Quecksilbertropfkathode mit Hilfe des Polarographen zeigt, ist der vorliegende Komplex etwas stabiler als Glykokollkupfer. Der Ersatz je eines Wasserstoffatoms der Aminogruppen des Glykokollkupfers durch den Rest  $-\text{CH}_2\text{COONa}$  übt also keinen wesentlichen Einfluß auf die Stabilität des Komplexes aus<sup>3)</sup>.

Dem Kupfer-Komplexsalz der Iminodiessigsäure schließt sich nach Darstellung und Eigenschaften ganz die Kupfer-Natrium-Verbindung der Nitrilotriessigsäure an. Zu ihrer Darstellung erwärmt man die wäßrige Lösung von Trilon A mit Kupferhydroxyd, filtriert und versetzt das Filtrat mit Alkohol. Sie bildet hellblaue Prismen, denen die Formel



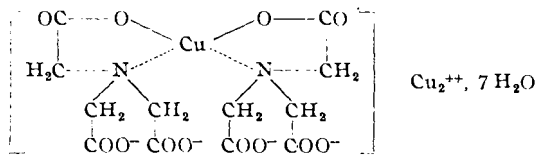
zukommt.

Die Stabilität dieser Verbindung ist nach der polarographischen Untersuchung von der gleichen Größenordnung wie die Stabilität des Natriumsalzes der Kupferiminodiessigsäure.

<sup>2)</sup> Die für diese Untersuchung notwendigen Substanzen wurden uns in freundlicher Weise von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Mainkur, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

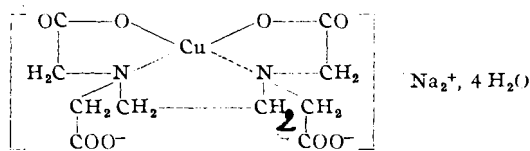
<sup>3)</sup> Die polarographischen Untersuchungen der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen sind von Hrn. Doz. Dr. H. J. Antweiler ausgeführt worden, dem wir für seine Mithilfe bei unseren Untersuchungen herzlichst danken. Er wird später über seine Messungen ausführlicher berichten.

Von der Nitrilotriessigsäure leitet sich auch ein natriumfreies Kupfersalz ab<sup>4)</sup>, welches wir als das Kupfersalz der Kupfer-nitrilotriessigsäure



auffassen müssen. Im Gegensatz zum Natriumsalz der Kupfernitrilotriessigsäure gibt diese Kupferverbindung mit Natronlauge sofort einen Niederschlag von Kupferhydroxyd, dessen Filtrat, welches das Natriumsalz der Kupfer-Komplexsäure enthält, schön blau gefärbt ist.

Ebenso wie aus Trilon A läßt sich auch aus Trilon B ein Kupfer-Komplexsalz darstellen. Man erwärmt die wäßrige Lösung von Trilon B mit Kupferhydroxyd. Es werden dann von den vier Natriumatomen des Trilons B zwei durch ein Kupferatom ausgetauscht, so daß die Verbindung

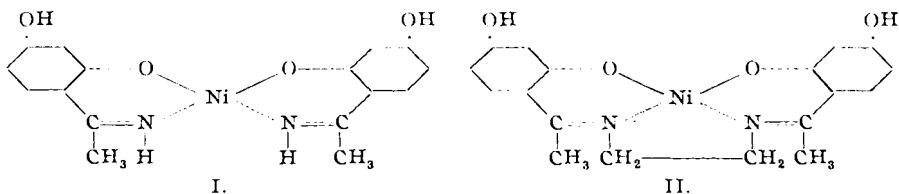


entsteht; sie ist aus dem Dinatriumsalz der Äthylen-bis-iminodiessigsäure ebenfalls leicht zugänglich (Ersatz zweier H-Atome durch ein Kupferatom).

Das Komplexsalz ist bläulich-grün und löst sich leicht mit blauer Farbe und alkalischer Reaktion in Wasser. Alkalien fällen kein Kupferhydroxyd aus. Nach den polarographischen Messungen ist in dieser Verbindung das Kupfer ganz besonders fest gebunden, fester als in den bisher besprochenen Kupfer-Komplexsalzen, so daß es begreiflich erscheint, daß sich gerade Trilon B besonders gut zur Entkupferung von Geweben eignet.

Diese besonders große Stabilität des aus Trilon B dargestellten Komplexsalzes muß darauf zurückgeführt werden, daß in ihm eine Äthylenbrücke vorhanden ist. Diese Äthylenbrücke bedingt, daß das Kupferatom in 3 Nebervalenzringen verankert ist, und zwar in 2 Nebervalenzringen erster Art und 1 Nebervalenzring zweiter Art.

Bei den inneren Komplexsalzen der Schiffschen Basen stoßen wir auf die gleiche stabilisierende Wirkung der Äthylenbrücke. Während das ziegelrote Komplexsalz I beim Erwärmen mit  $n/5$ -KOH schnell unter Abscheidung



<sup>4)</sup> Über seine Darstellung siehe auch V. Dubsky u. M. Spritzmann, Journ. prakt. Chem. [2] **96**, 121 [1917].

von Nickelhydroxyd zersetzt wird, kann man das orangerote Komplexsalz II stundenlang auf dem Wasserbad mit  $n/5$ -KOH erwärmen, ohne daß die Substanz zerstört wird (nur Spuren von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Abscheidung)<sup>5)</sup>.

Läßt man Kupferhydroxyd auf die dem Trilon B zugrunde liegende freie Äthylen-bis-iminodiessigsäure einwirken, so erhält man das Kupfersalz unserer Kupfer-Komplexsäure, welches in violettstichig blauen Nadeln kristallisiert, die vier Moleküle Wasser enthalten. Seine wäßrige Lösung gibt mit Natronlauge sofort einen Niederschlag von Kupferhydroxyd, dessen Filtrat blau gefärbt ist; dieses enthält das Natriumsalz der Kupfer-Komplexsäure.

### Calciumverbindungen.

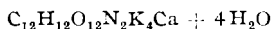
Von den Calciumverbindungen der Aminosäuren ist das Glykokollcalcium bereits bekannt. Es hat keinen Komplexcharakter, unterscheidet sich also wesentlich vom Glykokollkupfer. Sein Polarogramm entspricht ganz dem normaler Calciumsalze; auch entsteht mit Ammoniumoxalat sofort der charakteristische Niederschlag von Calciumoxalat.

Unsere Bemühungen, ein reines Calcium-Kaliumsalz der Iminodiessigsäure darzustellen, vergleichbar dem oben beschriebenen Kupfer-Natriumsalz, hatten keinen Erfolg. Nach den polarographischen Messungen leitet sich von der Iminodiessigsäure überhaupt keine komplexe Calciumverbindung ab, wenigstens keine, deren Komplexcharakter einigermaßen ausgeprägt ist.

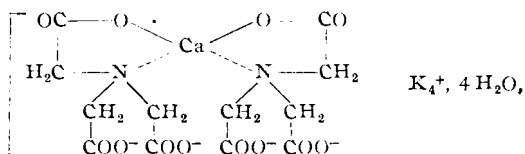
Wesentlich günstiger verliefen unsere Versuche mit der Nitrilotriessigsäure, der Grundverbindung des Trilons A, und ihren Alkalisalzen, von denen sich zur Reindarstellung der gesuchten Komplexverbindung am besten die Kaliumsalze eignen<sup>6)</sup>.

Man geht zur Darstellung des Komplexsalzes entweder von der wäßrigen Lösung des Dikaliumsalzes oder von der des Trikaliumsalzes der Nitrilotriessigsäure aus und kocht die Lösungen mit Calciumcarbonat. Im ersteren Falle wird das saure Wasserstoffatom des Salzes durch  $\frac{1}{2}\text{Ca}$  ersetzt, im letzteren Falle aber 1 Kaliumatom durch  $\frac{1}{2}\text{Ca}$ , so daß  $\frac{1}{2}\text{CaCO}_3$  unter Bildung von  $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{CO}_3$  in Lösung geht; ein untrügliches Kennzeichen dafür, daß sich ein Komplexsalz bildet.

Dem aus seiner wäßrigen Lösung auf Zusatz von Alkohol auskristallisierten Komplexsalz, welches schöne, farblose Blättchen bildet, kommt die empirische Formel:



zu, die wir in Analogie zur Formel des Natriumsalzes der Kupfer-nitrilotriessigsäure folgendermaßen konstitutionell auflösen wollen:



<sup>5)</sup> P. Pfeiffer u. Mitarb., A. 503, 95 [1933].

<sup>6)</sup> Bei der Darstellung des Calcium-Komplexsalzes aus der Äthylen-bis-iminodiessigsäure wurde ebenfalls vom Kaliumsalz der Säure ausgegangen. Bei den technischen Produkten Trilon A und B handelt es sich um die Natriumsalze der Säuren.

wobei es durchaus möglich ist, daß sich wegen der großen Affinität des Calciums zum Sauerstoff auch noch die Gruppen  $\text{COO}^-$ , wenigstens zum Teil, an der Komplexbildung beteiligen, wodurch dann das Calciumatom vollständig von Stickstoff- und Sauerstoffatomen eingeschlossen wäre. Durch diese Annahme ließe sich vielleicht die unerwartet große Stabilität des Calciumkomplexes erklären. Doch sind zur endgültigen Entscheidung dieser Frage noch weitere Untersuchungen notwendig.

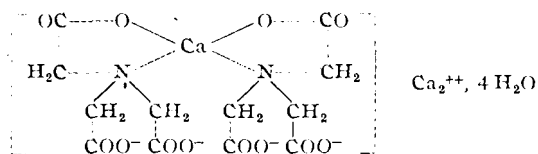
In seinem Buch „Textilhilfsmittel“ hat Chwala<sup>7)</sup> für die Formulierung des Natriumsalzes der Calcium-Komplexsäure bereits das gleiche Konstitutionsprinzip wie wir angewandt; doch scheint er das Salz nicht isoliert zu haben.

Die wäßrige Lösung des Komplexsalzes reagiert alkalisch und gibt mit Ammoniumoxalat zunächst keine Fällung; erst nach einigen Stunden tritt Trübung ein, dann setzt sich allmählich der charakteristische Niederschlag von Calciumoxalat ab. Auch auf Zusatz einer wäßrigen Lösung von Natriumstearat oder einer gewöhnlichen Seifenlösung bleibt die Komplexsalzlösung zunächst klar; ganz allmählich bildet sich eine schwache Trübung, aus der sich nach und nach ein geringfügiger Niederschlag von Kalkseife absetzt.

Diese rein chemischen Ergebnisse über die Komplexnatur unserer Calciumverbindung werden durch die polarographische Analyse bestätigt und erweitert. Hiernach liegt ein recht stabiler Komplex vor, der nur eine geringe Zerfallsgeschwindigkeit hat, indem nach Wegnahme der im Gleichgewicht mit dem Komplex befindlichen Calcium-Ionen diese nur langsam nachgebildet werden.

Gegen Säuren ist das Komplexsalz sehr empfindlich; es wird bereits durch Essigsäure zersetzt.

Genauer untersucht wurde auch das Calciumsalz der Calcium-Komplexsäure, dem die Formel

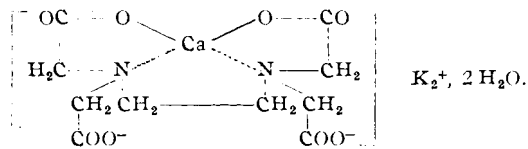


zukommt. Daß in diesem Salz, entsprechend unserer Formulierung,  $\frac{1}{3}$  des Calciums komplex,  $\frac{2}{3}$  aber ionogen gebunden sind, geht aus folgendem hervor: Gibt man zur wäßrigen Lösung des Salzes pro Mol. 1 Mol. Ammoniumoxalat hinzu, so bildet sich sofort eine reichliche Fällung von Calciumoxalat. Das Filtrat dieser Fällung gibt unter Zusatz eines weiteren Mol. Ammoniumoxalat wiederum einen Niederschlag von Calciumoxalat. Eine solche Fällung bleibt aber aus, wenn man zum nunmehrigen Filtrat wiederum Ammoniumoxalat fügt; erst nach längerem Stehenlassen bildet sich in diesem Falle der charakteristische Calciumoxalat-Niederschlag.

Ganz besonders beständig gebaut ist das Komplexsalz, das man aus dem Tetrakaliumsalz der Äthylen-bis-iminodiessigsäure (das Natriumsalz dieser Säure ist Trilon B) beim Kochen mit Calciumcarbonat durch Austausch

<sup>7)</sup> Textilhilfsmittel, Wien 1939, S. 81.

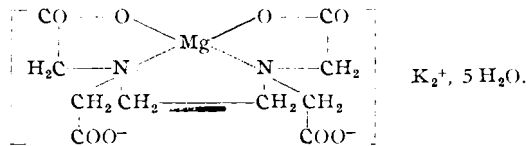
zweier Kaliumatome durch ein Calciumatom erhält. Es kommt ihm die folgende Konstitutionsformel zu<sup>8)</sup>:



Das Calciumatom ist in diesem Komplexsalz derart fest verankert, daß seine wäßrige Lösung weder mit Natriumstearat noch mit Ammoniumoxalat eine Fällung gibt. Die betreffenden Lösungen bleiben selbst nach stundenlangem Stehenlassen völlig klar. Auch nach der polarographischen Analyse liegt in dieser Calciumverbindung ein ganz besonders stabiler Komplex mit geringer Zerfallsgeschwindigkeit vor, der noch beständiger ist als das Kaliumsalz der Calcium-nitrilotriessigsäure<sup>9)</sup>.

Wie beim entsprechenden Kupfersalz wirkt also auch hier der Einbau des Calciums in drei Nebervalenzringe beständigkeiterhöhend.

Ein recht beständiges Komplexsalz gibt auch Magnesium mit der Äthylen-bis-iminodiessigsäure. Man erhält es durch Kochen der wäßrigen Lösung des Tetrakaliumsalzes der Säure mit Magnesiumcarbonat. Seine Formel ist die folgende:

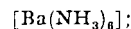


Es bildet große, kompakte, farblose, durchsichtige Krystalle, deren wäßrige Lösung mit Natriumphosphat + Ammoniak keine Fällung von Ammoniummagnesiumphosphat gibt; diese tritt aber sofort nach Zerstörung des Komplexes durch Essigsäure auf.

Damit ist die günstige Wirkung von Trilon A und B bei der Enthärtung des Wassers weitgehend aufgeklärt. Darüber hinaus aber ergibt sich nunmehr die Möglichkeit, die bisher sehr vernachlässigte Komplexchemie der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium und Barium weitgehend auszubauen. Vorläufige Versuche mit dem Polarographen haben uns schon gezeigt, daß sich Barium komplexchemisch ganz dem Calcium an die Seite stellt. Weitere Versuche, vor allem auch mit Lithium, sind in Aussicht genommen.

Über die stickstoffhaltigen Komplexverbindungen der Erdalkalimetalle und ihrer Salze ist, soweit es sich um isolierte Substanzen handelt, im wesentlichen folgendes bekannt.

Die Erdalkalimetalle selbst geben mit Ammoniak die tiefenfarbigen Hexammoniakate



<sup>8)</sup> Auch hier ist die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß sich die COO<sup>-</sup>-Gruppen an der Ausbildung des Komplexes beteiligen.

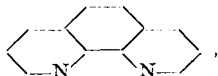
<sup>9)</sup> Durch Säuren wird aber auch dieses Komplexsalz leicht zersetzt.

ihre Halogenide addieren nach Hüttig<sup>10)</sup> im Maximum 8 Moleküle Ammoniak, wobei die Komplexsalze

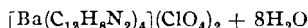
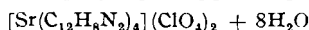
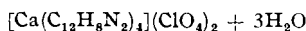


entstehen, die nur aus den wasserfreien Halogeniden mit trockenem Ammoniak zugänglich sind und mit Wasser wieder in ihre Komponenten zerfallen.

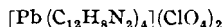
Erheblich beständiger sind die von P. Pfeiffer und W. Christeleit<sup>11)</sup> entdeckten Verbindungen der Perchlorate der Erdalkalimetalle mit  $\alpha$ -Phenanthrolin



es kommen ihnen die Formeln



zu; ihnen schließt sich die ganz analog zusammengesetzte Bleiverbindung



an. Sie alle lassen sich aus wäßriger bzw. wäßrig-alkoholischer Lösung umkrystallisieren, werden aber an Beständigkeit weit von den Calciumverbindungen der Trilonreihe übertroffen; somit eignet sich  $\alpha$ -Phenanthrolin nicht zum Enthärten von Wasser.

Soweit man aus diesem recht spärlichen Material, zu dem noch die Komplexverbindungen der Trilonreihe kommen, ersehen kann, besitzen die Erdalkalimetalle die Koordinationszahlen 4, 6 und 8. Die Koordinationszahlen 6 und 8 sind auch mehrfach bei Krystallstrukturen aufgefunden worden. So hat Calcium im Calcit und Calciumcarbid die Koordinationszahl 6, im Fluorit die Koordinationszahl 8.

### Beschreibung der Versuche.

#### A) Ausgangsstoffe.

1) Natriumsalz der Iminodiessigsäure: Das uns von dem I. G.-Werk Mainkur zur Verfügung gestellte Präparat war das Dinatriumsalz der Iminodiessigsäure. Es ist spielend leicht löslich in Wasser und krystallisiert aus Wasser als Hexahydrat vom Schmp. 71—72°.

56.198 mg Sbst. verloren bei 110° im Vak. 21.308 mg H<sub>2</sub>O. — 36.892 mg Sbst.: 18.290 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>NNa<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O. Ber. Na 16.14, H<sub>2</sub>O 37.92. Gef. Na 16.05, H<sub>2</sub>O 37.90.

2) Natriumsalz der Nitrilotriessigsäure: Man löst 1.91 g Nitrilotriessigsäure (Präparat von Mainkur) und 1.5 g Natriumhydroxyd in etwa 30 ccm Wasser, dampft die Lösung bis auf ein geringes Volumen ein und versetzt sie unter Rühren mit Alkohol. Es scheiden sich dann nach und nach farblose Krystalle aus, die nochmals aus wäßr. Lösung mit Alkohol umgefällt werden. Es liegt hier das Trinatriumsalz der Nitrilotriessigsäure vor. Zur Analyse bei 110° im Vak. trocknen.

<sup>10)</sup> G. F. Hüttig, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **123**, 31 [1922]; **124**, 322 [1922]; G. F. Hüttig u. W. Martin, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **125**, 269 [1922].

<sup>11)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **239**, 133 [1938].

13.226 mg Sbst.: 14.86 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{NNa}_3$ . Ber. Na 26.85. Gef. Na 26.41.

3) Kaliumsalz der Nitrilotriessigsäure: Man engt die filtrierte wäbr. Lösung von 1 Mol. Nitrilotriessigsäure und 1 Mol. wasserfreiem Kaliumcarbonat bis auf ein geringes Volumen ein und versetzt unter Rühren mit Alkohol. Nach einiger Zeit krystallisieren lange, farblose Nadeln aus, die in Wasser mit schwach saurer Reaktion leicht löslich sind. Es liegt das Dikaliumsalz der Säure vor, das schon von W. Lüddecke<sup>12)</sup> beschrieben worden ist. Es gelang uns ebenso wenig wie Lüddecke, ein Trikaliumsalz der Säure zu erhalten, auch dann nicht, als wir einen Überschuß an  $\text{CO}_2$ -freiem Kaliumhydroxyd anwandten.

Luft-trockne Substanz: 114.79 mg Sbst. verloren bei 100° im Vak. 7.052 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Monohydrat. Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  6.32. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  6.14.

Wasserfreies Salz: 33.584 mg Sbst.: 17.402 mg  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{NK}_2$ . Ber. K 29.28. Gef. K 29.32.

## B) Kupferverbindungen.

1) Natriumsalz der Kupfer-iminodiessigsäure: Man erhitzt eine Lösung von 1 g des Dinatriumsalzes der Iminodiessigsäure in 50 ccm Wasser etwa 15 Min. am Rückflußkühler auf dem Wasserbad mit 0.5 g alkali-freiem Kupferhydroxyd<sup>13)</sup>, filtriert heiß und engt das blaue Filtrat auf dem Wasserbad weitgehend ein. Es hinterbleibt ein blauer, sirupöser Rückstand, der beim Verreiben mit Alkohol ein blaues Pulver gibt. Man löst das blaue Pulver in wenig Wasser und versetzt die Lösung vorsichtig bis zur bleibenden Trübung mit Alkohol. Nach einigem Stehenlassen scheiden sich hellblaue Nadeln aus, die mit Alkohol und Äther gewaschen werden.

Das Salz beginnt bei 70° zu sintern und schmilzt unter Zers. bei 117°. Es liegt ein Dekahydrat vor, welches durch vorsichtiges Trocknen, zunächst bei relativ niedriger Temperatur, schließlich bei 110° im Vak. seinen Wassergehalt verliert, wobei die Farbe violettstichig blau wird. Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch.

In Wasser ist die Verbindung spielend leicht mit blauer Farbe löslich. Die wäbr. Lösung reagiert schwach alkalisch, auf Zusatz von Natronlauge tritt keine Fällung von Kupferhydroxyd ein, doch vertieft sich die Lösungs-farbe etwas nach Violett hin.

Hydrat: 23.458 mg Sbst. verloren bei vorsichtigem Trocknen, zuletzt bei 110° im Vak., 7.542 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{Cu} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  32.64. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$ . 32.15.

Wasserfreies Salz: Zur Kupfer- und Natrium-Bestimmung abrauchen der Substanz im Platintiegel mit methylalkohol. Schwefelsäure, Aufnehmen des Rückstands mit verd. wäbr. Schwefelsäure, elektrolytische Abscheidung des Kupfers, Einengen und abrauchen des Filtrats im Platintiegel bis zur Entstehung von wasserfreiem Natriumsulfat.

55.178 mg Sbst.: 9.384 mg Cu, 21.764 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . -- 2.422 mg Sbst.: 0.160 ccm N (19°, 754 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{Cu}$ . Ber. Cu 17.10, Na 12.38, N 7.54. Gef. Cu 17.01, Na 12.77, N 7.67.

<sup>12)</sup> A. 147, 274 [1868].

<sup>13)</sup> Darstellung des Kupferhydroxyds siehe Böttger, Journ. prakt. Chem. [1] 73, 491 [1858].



2) Natriumsalz der Kupfer-nitrilotriessigsäure: Man erwärmt eine wäßr. Lösung des Trinatriumsalzes der Nitrilotriessigsäure etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbad mit einem Überschuß von alkalifreiem Kupferhydroxyd und filtriert von überschüssigem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ab. Da sich das klare, tiefblaue Filtrat beim Einengen auf dem Wasserbad unter Abscheidung von metallischem Kupfer zersetzt, engt man die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur im Vak. auf ein geringes Volumen ein und versetzt sie unter Rühren mit Alkohol. Es krystallisieren dann allmählich hellblaue Prismen aus, die auf Ton an der Luft getrocknet werden.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. Sie gibt mit Natronlauge zunächst keine Fällung, doch tritt Farbvertiefung ein; erst nach und nach zersetzt sich die Lösung; beim Erwärmen erfolgt die Zersetzung sofort. Beim Erhitzen auf  $110^\circ$  verliert das Salz seinen Wassergehalt, wobei die Farbe von Hellblau in Graugrün übergeht. Das wasserfreie Salz ist äußerst hygroskopisch.

Luft-trocknes Salz: 150.799 mg Sbst. verloren im Vak. bei  $110^\circ$  17.915 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 --- 82.334 mg Sbst.: 8.650 mg Cu, 39.472 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . --- 4.226 mg Sbst.: 0.172 ccm N ( $21^\circ$ , 763 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{Na}_4\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cu 10.53, Na 15.22, N 4.64,  $\text{H}_2\text{O}$  11.94.  
 Gef. „ 10.50, „ 15.53, „ 4.73, „ 11.88.

3) Kupfersalz der Kupfer-nitrilotriessigsäure<sup>4)</sup>: Eine Lösung von 1 g freier Nitrilotriessigsäure (unkrystallisiert aus Wasser; kleine, prismatische, wasserfreie Nadeln) in etwa 40 ccm heißem Wasser wird mit 1.5 g Kupferhydroxyd gekocht; dann wird heiß filtriert und das klare Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingengt. Es scheiden sich allmählich glänzende, himmelblaue, zu Krystalldrüsen vereinigte Nadeln aus, die sich bei etwa  $222^\circ$  zersetzen. Das Salz besitzt die Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{Cu}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ ; von den 7 Mol. Wasser lassen sich durch Erwärmen 6 entfernen, wobei die Farbe des Salzes von Himmelblau in Grasgrün übergeht. Die wäßr. Lösung des Salzes hat die Farbe einer Kupfervitriollösung. Auf Zusatz von Natronlauge bildet sich sofort ein Niederschlag von Kupferhydroxyd; das Filtrat ist schön blau gefärbt.

Heptahydrat: 56.758 mg Sbst. verloren bei  $150^\circ$  im Vak. 8.944 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{Cu}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Ber. für  $7\text{H}_2\text{O}$  15.59. Gef. für  $\text{H}_2\text{O}$  15.76.

Monohydrat: 27.758 mg Sbst.: 11.442 mg  $\text{CuO}$ . --- 12.728 mg Sbst.: 0.518 ccm N ( $19^\circ$ , 764.5 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{Cu}_3 + 1\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cu 32.61, N 4.78. Gef. Cu 32.92, N 4.79.

4) Natriumsalz der Kupfer-äthylen-bis-iminodiessigsäure: Man gibt zu einer Lösung von 2.92 g Äthylen-bis-iminodiessigsäure und 0.8 g Natriumhydroxyd (Mol.-Verhältnis 1:2) in 20 ccm Wasser 1.0 g alkalifreies Kupferhydroxyd, erwärmt etwa 15 Min. zum Sieden und filtriert vom nicht umgesetzten Kupferhydroxyd ab. Dann fügt man zum tiefblauen Filtrat viel Alkohol hinzu und läßt zur Krystallisation stehen. Nach 24 Stdn. haben sich blautichig-grüne Krystalle abgeschieden, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Sie lösen sich mit blauer Farbe und alkal. Reaktion in Wasser; auf Zusatz von Natronlauge zur wäßr. Lösung tritt keine Fällung von Kupferhydroxyd ein, auch nicht nach längerer Zeit. Trocknet man das Salz im Vak. bei  $135^\circ$ , so verliert es seinen Wassergehalt, wobei die Farbe in Graugrün übergeht.

Luft-trocknes Salz: 0.3684 g Sbst. verloren bei 135° im Vak. 0.0560 g H<sub>2</sub>O. — 87.434 mg Sbst.: 12.031 mg Cu, 27.300 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 3.320 mg Sbst.: 0.174 ccm N (22.5°, 756 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>Cu · 4H<sub>2</sub>O. Ber. Cu 13.53, Na 9.79, N 5.96, H<sub>2</sub>O 15.34.  
Gef. „ 13.76, „ 10.11, „ 6.02, „ 15.22.

Man kann zur Darstellung des Komplexsalzes auch so vorgehen, daß man eine Lösung von 2.92 g der Säure in 20 ccm Wasser mit genau 1.6 g NaOH versetzt<sup>14)</sup> (Mol.-Verhältnis 1:4), dann 1.0 g Kupferhydroxyd zugibt und das Ganze einige Zeit erwärmt. Aus der filtrierten, tiefblauen Lösung läßt sich das Komplexsalz mit Alkohol ausfällen. Ein Überschuß an NaOH ist zu vermeiden, da sich dann mit Alkohol ein blaues Öl abscheidet, das nicht kristallisiert.

4.774 mg Sbst.: 0.249 ccm N (24°, 761 mm).

Gef. N 5.96. Ber. N 6.00.

5) Kupfersalz der Kupfer-äthylen-bis-iminodiessigsäure: Man gibt zu einer Lösung von 1.5 g Äthylen-bis-iminodiessigsäure in 20 ccm Wasser 2 g alkalifreies Kupferhydroxyd und erwärmt auf dem Wasserbad. Das Kupferhydroxyd geht mit tiefblauer Farbe völlig in Lösung; dann scheidet sich aus der heißen Flüssigkeit das Kupfersalz der Komplexsäure in violettstichig blauen Krystallnadeln aus. Das Salz ist in Wasser, auch in der Wärme, sehr schwer löslich; in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Schüttelt man die wäßr. Aufschlammung des Salzes mit Natronlauge, so bildet sich ein Niederschlag von Kupferhydroxyd; das Filtrat der Fällung ist blau gefärbt. Beim Erwärmen verliert das Salz seinen Wassergehalt, wobei die Farbe rein blau wird.

0.895 g Sbst. verloren bei 135° im Vak. 0.133 g H<sub>2</sub>O. — 0.2364 g Sbst.: 0.0774 g CuO. — 3.200 mg Sbst.: 0.157 ccm N (22°, 756 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O. Ber. Cu 26.10, N 5.75, H<sub>2</sub>O 14.79.  
Gef. „ 26.16, „ 5.65, „ 14.86.

### C) Calciumverbindungen.

1) Calciumsalz des Glykokolls<sup>15)</sup>: Eine wäßr. Lösung von Glykokoll wird einige Zeit mit einem Überschuß an Calciumhydroxyd erwärmt, dann wird filtriert und das Filtrat mit Alkohol versetzt. Nach längerem Stehenlassen scheidet sich ein farbloser, durchsichtiger Sirup ab, der bald kristallinisch erstarrt. Die Krystalle werden mit Alkohol gewaschen. Sie lösen sich mit alkalischer Reaktion klar in Wasser; beim Erwärmen trübt sich die Lösung. Ammoniumoxalat fällt aus der wäßr. Lösung sofort Calciumoxalat aus.

Luft-trockne Substanz: 0.1230 g Sbst. verloren im Vak. bei 135° 0.0116 g H<sub>2</sub>O. — 0.2133 g Sbst.: 0.1378 g CaSO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Ca + H<sub>2</sub>O. Ber. Ca 19.45, H<sub>2</sub>O 8.74. Gef. Ca 19.02, H<sub>2</sub>O 9.43.

Es gelang bisher nicht, ein reines Komplexsalz der Iminodiessigsäure darzustellen.

2) Kaliumsalz der Calcium-nitrilotriessigsäure: Man erhitzt eine Lösung von 1.5 g des Dikaliumsalzes der Nitrilotriessigsäure in 50 ccm Wasser einige Zeit mit 0.1 g Calciumcarbonat zum Sieden, filtriert heiß und versetzt das Filtrat nach dem Erkalten mit Alkohol. Es scheiden sich

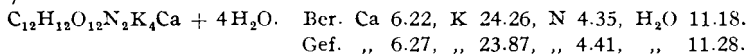
<sup>14)</sup> Entsprechend der vierbasischen Natur der Säure.

<sup>15)</sup> Siehe hierzu K. Kraut, A. **266**, 302 [1891].

dann nach und nach die farblosen Blättchen des Komplexsalzes aus, die abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet werden.

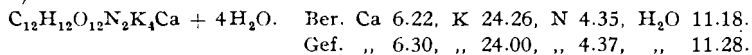
Die Verbindung löst sich in Wasser leicht mit alkal. Reaktion, in Alkohol und Äther ist sie unlöslich. Versetzt man die wäßr. Lösung des Salzes mit einer Lösung von Ammoniumoxalat, so bleibt sie zunächst klar; erst nach einigen Stunden tritt Trübung ein, die allmählich in einen krystallinischen Niederschlag übergeht. Versetzt man die wäßr. Lösung des Komplexsalzes mit einer wäßr. Lösung von Natriumstearat, die 3 g Salz in 1 l Wasser enthält, so bildet sich allmählich eine schwache Trübung, die erst nach längerem Stehenlassen eine geringfügige Abscheidung von Kalkseife gibt. Eine wäßr. Lösung von Calciumchlorid gibt bei gleichen Konzentrationsverhältnissen sofort quantitativ Calciumoxalat bzw. Calciumstearat.

Luft-trocknes Salz: 46.698 mg Sbst. verloren im Vak. bei 135° 5.266 mg H<sub>2</sub>O. — 0.3762 g Sbst.: 0.0801 g CaSO<sub>4</sub>, 0.2001 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 3.842 mg Sbst.: 0.146 ccm N (20°, 756 mm).



Ein zweites Verfahren zur Darstellung des Komplexsalzes ist das folgende: Man versetzt zur Überführung des Dikaliumsalzes der Nitrilotriessigsäure in das Trikaliumsalz eine Lösung von 0.571 g Dikaliumsalz in 10 ccm Wasser mit einer wäßr. Lösung von 0.12 g KOH in 20 ccm Wasser, gibt 0.15 g Calciumcarbonat hinzu, erhitzt einige Zeit zum Sieden und filtriert. Auf dem Filter bleiben etwa 0.055 g CaCO<sub>3</sub> zurück, etwas mehr als die berechnete Menge. Dann versetzt man das Filtrat mit Alkohol, worauf sich das Komplexsalz nach und nach in farblosen, glänzenden Blättchen ausscheidet. Ausb. 0.57 g.

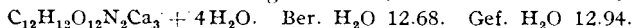
Luft-trocknes Salz: 56.7 mg Sbst. verloren bei 135° im Vak. 6.4 mg H<sub>2</sub>O. — 0.2506 g Sbst.: 0.0536 g CaSO<sub>4</sub>, 0.1340 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 3.062 mg Sbst.: 0.116 ccm N (22°, 758 mm).



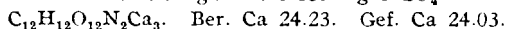
3) Calciumsalz der Calcium-nitrilotriessigsäure: Man kocht eine wäßr. Lösung der Nitrilotriessigsäure einige Zeit mit einem Überschuß an Calciumcarbonat, filtriert heiß und engt die klare Lösung bis zur beginnenden Krystallisation ein. Es scheiden sich farblose Krystalle ab, die auf Ton an der Luft getrocknet werden. Das Calciumsalz läßt sich aus seiner wäßr. Lösung auch mit Alkohol ausfällen.

Gibt man zur wäßr. Lösung des Calciumsalzes pro Mol. zunächst 1 Mol. Ammoniumoxalat in wäßr. Lösung, so scheidet sich ein reichlicher Niederschlag von krystallisiertem Calciumoxalat ab; fügt man zum Filtrat ein zweites Mol. Ammoniumoxalat, so bildet sich wiederum eine reichliche Fällung von Calciumoxalat. Das nunmehrige Filtrat bleibt auf Zusatz von Ammoniumoxalat längere Zeit klar; doch tritt die Fällung von Calciumoxalat sofort ein, wenn man die klare Lösung mit 1 bis 2 Tropfen Essigsäure ansäuert.

Luft-trocknes Salz: 25.444 mg Sbst. verloren bei 135° im Vak. 3.292 mg H<sub>2</sub>O.



Wasserfreies Salz: 7.152 mg Sbst.: 5.839 mg CaSO<sub>4</sub>.



4) Kaliumsalz der Calcium-äthylen-bis-iminodiessigsäure: Man gibt zu einer wäßr. Lösung von 2.9 g Äthylen-bis-iminodiessig-

säure ( $\frac{1}{100}$  Mol) eine wäbr. Lösung von 2.3 g Kaliumhydroxyd ( $\frac{1}{100}$  Mol), fügt 1.2 g Calciumcarbonat (also einen Überschuß) hinzu und kocht das Reaktionsgemisch etwa 15 Minuten. Dann läßt man erkalten, filtriert und gibt zu dem klaren Filtrat viel Alkohol. Nach kurzem, kräftigem Umschütteln scheiden sich kleine, farblose Prismen aus, die abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet werden. Von der angewandten Calciumcarbonatmenge gehen, entsprechend der Theorie, 1.05 g, also etwa  $\frac{1}{100}$  Mol in Lösung.

Das Komplexsalz löst sich spielend leicht mit alkal. Reaktion in Wasser; es ist auch gut löslich in Methylalkohol, aus dem es mit Äther wieder ausgefällt werden kann. Äther löst nicht. Die wäbr. Lösung des Salzes gibt mit Ammoniumoxalat auch nach 24 Stdn. keine Fällung; eine solche tritt aber sofort auf, wenn man einen Tropfen Essigsäure zugibt. Eine wäbr. Lösung von Natriumstearat, die 3 g Salz im Liter enthält, wird durch das Komplexsalz nicht gefällt, die Lösung bleibt, auch nach mehrtägigem Stehenlassen, völlig klar. Das gleiche gilt für eine gewöhnliche Seifenlösung (5 g Seife im Liter). Es scheidet sich keine Kalkseife aus.

Luft-trocknes Salz: 0.1012 g Sbst. verloren bei vorsichtigem Trocknen, bei dem die Temperatur allmählich auf  $110^\circ$  gesteigert wurde, 0.0155 g  $H_2O$ .

0.3743 g Sbst.: 0.1028 g  $CaSO_4$ , 0.1380 g  $K_2SO_4$ . — 7.406 mg Sbst.: 0.391 ccm N ( $24^\circ$ , 748 mm).

$C_{10}H_{12}O_8N_2K_2Ca + 4H_2O$ . Ber. Ca 8.38, K 16.34, N 5.86,  $H_2O$  15.06.  
Gef. „ 8.08, „ 16.54, „ 5.97, „ 15.31.

#### D) Magnesiumsalz.

Kaliumsalz der Magnesium-äthylen-bis-iminodiessigsäure: Man gibt zu einer wäbr. Lösung von 2.9 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) Äthylen-bis-iminodiessigsäure eine wäbr. Lösung von 2.3 g Kaliumhydroxyd ( $\frac{1}{100}$  Mol), fügt 1 g Magnesiumcarbonat (etwas mehr als  $\frac{1}{100}$  Mol) hinzu und erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stde. zum Sieden; dabei geht der größte Teil des Magnesiumcarbonats in Lösung (es wird  $\frac{1}{100}$  Mol verbraucht). Man filtriert, engt das Filtrat bis fast zur sirupösen Konsistenz auf dem Wasserbad ein und überläßt den Sirup sich selbst. Nach etwa 24-stdg. Stehenlassen hat sich dann das Komplexsalz in großen, kompakten, farblosen, durchsichtigen Krystallen abgeschieden, die auf Ton an der Luft getrocknet werden.

Die Verbindung löst sich leicht mit alkal. Reaktion klar in Wasser. Auf Zusatz einer wäbr. Lösung von Natriumphosphat + Ammoniak fällt kein Magnesiumammoniumphosphat aus, die Lösung bleibt völlig klar. Zerstört man aber den Komplex durch Zusatz von etwas Essigsäure, so entsteht sofort der charakteristische Phosphatniederschlag.

Während auf Zusatz von Magnesiumacetat zur wäbr. Lösung von Natriumstearat sofort die Magnesiumseife ausfällt, gibt das Magnesium-Komplexsalz mit Natriumstearat keine Fällung; diese bildet sich aber sofort auf Zusatz von etwas Essigsäure.

Luft-trocknes Salz: 0.4960 g Sbst. verloren bei vorsichtigem Erwärmen im Vak., zuletzt auf  $110^\circ$ , 0.0939 g  $H_2O$ . — 0.6470 g Sbst.: 0.1593 g  $Mg_2P_2O_7$ . — 23.021 mg Sbst.: 1.200 ccm N ( $25^\circ$ , 755 mm).

$C_{10}H_{12}O_8N_2K_2Mg + 5H_2O$ . Ber. Mg 5.06, N 5.83,  $H_2O$  18.74.  
Gef. „ 5.38, „ 5.93, „ 18.93.