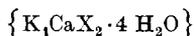


Die Komplexbildung von Trilon A und B mit den verschiedensten Metallen ist von *Pfeiffer*¹⁾ und *Brintzinger*²⁾ und deren Mitarbeitern mit Hilfe der gewolinten präparativen Methoden studiert worden. Es wurde dabei gefunden, dass in den festen Salzen auf jedes Metallatom mindestens zwei Imino-diacetatreste kommen. Von der Nitrilo-triessigsäure z. B., deren Formel mit H_3X angedeutet sei, ist von *Pfeiffer* und *Offermann* das Calciumkomplexsalz



beschrieben worden, welches offenbar als Tetrakalium-di-nitrilocalciat bezeichnet werden muss, wenn wir für Nitrilo-triacetat den kürzeren Ausdruck „nitrilo“ verwenden.

Seit einer Reihe von Jahren haben wir uns ebenfalls mit Derivaten der Imino-diessigsäure beschäftigt und deren Komplexbildung studiert. In einer Serie von Artikeln sollen vorerst die Theorie der Komplexbildung und sodann eine reiche analytische Verwendung beschrieben werden. Die Komplexbildner seien dabei Komplexone genannt. In diesem ersten Artikel sei das Prinzip unserer Untersuchungsmethode an Hand der Nitrilo-triessigsäure erläutert.

Die Figg. 1 und 2 enthalten Neutralisationskurven der Nitrilo-triessigsäure. Auf der Ordinate sind die mit Hilfe der Wasserstoffelektrode gemessenen p_H -Werte und auf der Abszisse die Äquivalente zugegebener Base aufgetragen. Als solche diente Tetramethylammoniumhydroxyd, weil sich im Laufe der Untersuchung herausstellte, dass es Komplexone gibt (vor allem die Uramil-diessigsäure), welche sogar mit den Alkalimetallen stabile Komplexe zu liefern vermögen. Eine Komplexbildung mit dem Kation $[(CH_3)_4N]^+$ ist nach den heutigen Kenntnissen hingegen ausserordentlich unwahrscheinlich, so dass man bei der Neutralisation mit Tetramethylammoniumhydroxyd die Bildung der freien Carboxylationen H_2X' , HX'' , X''' studieren kann. Aus den Neutralisationskurven, die bei Gegenwart von Salzen verschiedener Metalle aufgenommen wurden, kann man dann die Natur der sich abspielenden Komplexbildungsvorgänge ersehen, sowie deren Gleichgewichte ableiten.

A stellt die Neutralisationskurve ohne jeglichen Zusatz dar. Man erkennt daraus, dass die Nitrilo-triessigsäure zwei stark saure Protonen enthält, während das dritte erst etwa bei $p_H = 10$ abgegeben wird. Die rechnerische Auswertung (s. S. 837, Zeile 7) ergibt die fol-

¹⁾ *P. Pfeiffer* und *W. Offermann*, B. **75**, 1 (1942); *P. Pfeiffer* und *H. Simons*, B. **76**, 847 (1943).

²⁾ *H. Brintzinger* und *G. Hesse*, Z. anorg. Chem. **249**, 113, 299 (1942); *H. Brintzinger*, *H. Thiele* und *U. Müller*, Z. anorg. Chem. **251**, 285 (1943); vgl. ferner: *W. Klemm* und *K. H. Raddatz*, Z. anorg. Chem. **250**, 204 (1942); *W. Klemm*, Z. anorg. Chem. **252**, 225 (1944).

genden Werte für die negativen Logarithmen der thermodynamischen Aciditätskonstanten:

$$p_{K_1} = 3,03,$$

$$p_{K_2} = 3,07,$$

$$p_{K_3} = 10,70$$

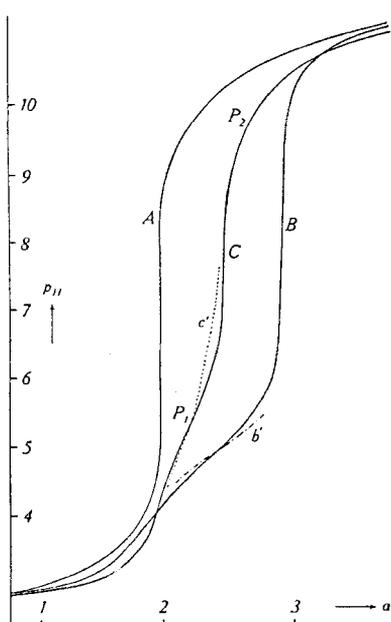


Fig. 1.

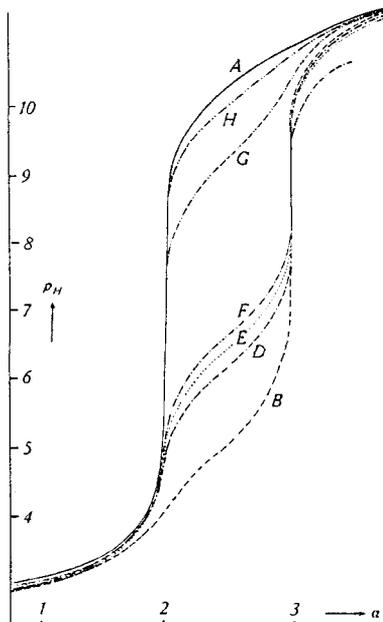


Fig. 2.

Neutralisationskurven der Nitrilo-triessigsäure, aufgenommen mit 0,1-n-Tetramethylammoniumhydroxyd als Titrationsflüssigkeit. a = Anzahl Äquivalente Base pro Formelgewicht Nitrilo-triessigsäure. Säurekonzentration $c_s = 2,1 \times 10^{-3}$. Kurve A: ohne Zusatz. Kurven B, D, E, F, G, H: unter Zusatz von Ca-, Mg-, Sr-, Ba-, Li-, Na-Chlorid in einer Konzentration von $c = 1,7 \times 10^{-2}$. Kurve C: unter Zusatz von CaCl_2 $c = 1,05 \times 10^{-3}$.

Diese Zahlen teilen uns etwas über die Struktur der Nitrilo-triessigsäure und ihrer Ionen mit. Vorerst ist es bemerkenswert, dass die beiden ersten Konstanten von fast derselben Grösse sind. Die beiden Konstanten einer zweiprotonigen Säure sollten sich um einen Faktor voneinander unterscheiden der mindestens 4 beträgt¹⁾, d. h. die Differenz $p_{K_2} - p_{K_1}$ sollte mindestens 0,6 sein. Man kann die Nitrilo-triessigsäure mit der Glutarsäure vergleichen, bei welcher ebenfalls zwei Carboxylgruppen durch eine Atomkette von drei Gliedern voneinander getrennt sind. Bei dieser beträgt der Unterschied der beiden p_{K_2} -Werte 1,14 Einheiten²⁾. Unser Befund, dass die beiden ersten Aciditätskonstanten der Nitrilo-triessigsäure von derselben Grösse sind, kann nur dadurch erklärt werden, dass wir an-

¹⁾ N. Bjerrum, Z. physikal. Ch. **106**, 219 (1923); G. Schwarzenbach, Z. physikal. Ch. [A] **176**, 133 (1936).

²⁾ G. Schwarzenbach, Helv. **16**, 522 (1933).

nehmen, dass der Verlust des ersten Protons eine Strukturänderung des zurückbleibenden Ions zur Folge hat, indem zugleich ein zweites Proton den Platz wechselt, wobei es von der Carboxylgruppe an das einsame Elektronenpaar des zentralen Stickstoffatoms übersiedelt (s. Reaktionsgleichung a). Ein analoger Platzwechsel mit ähnlicher Ursache ist früher bei der schwefligen Säure angetroffen worden¹⁾. Er rührt davon her, dass die Carboxylgruppe einen acidifizierenden, die ionogene Carboxylatgruppe hingegen den umgekehrten Einfluss ausübt. So wird die Basizität des Stickstoffatoms durch den Verlust des ersten Protons so stark erhöht, dass der Platzwechsel des Protons möglich wird. Durch diesen wird aber umgekehrt die dritte noch verbleibende Carboxylgruppe des Ions H_2X' acidifiziert, so dass diese von derselben Säurestärke wird wie eine der Carboxylgruppen der ursprünglichen Säure H_3X . Der Verlust des zweiten Protons $H_2X' \rightarrow HX''$) hat dann natürlich eine nochmalige Basizitätssteigerung des zentralen Stickstoffs zur Folge, was sich darin ausdrückt, dass das dort sitzende Proton schliesslich sehr fest haftet und somit der Wert von p_K , sehr klein wird. Die Nitrilo-triessigsäure ist also in erster Linie eine recht starke zweiprotonige Säure, die sich mit Methylrot als Indikator scharf titrieren lässt. Die dritte Säurestufe ist derart schwach ausgeprägt, dass das Tri-tetramethylammoniumsalz, und auch die Tri-alkalisalze, stark alkalisch reagieren.

Nimmt man die Aufnahme der Neutralisationskurven bei Gegenwart solcher Fremdsalze vor, deren Kation mit Imino-diacetaten Komplexe zu bilden vermag, so ändert sich ihre Gestalt vollkommen. Die Kurve B ist in Gegenwart überschüssigen Calciumchlorides aufgenommen worden. Während der im sauren Gebiet verlaufende Teil der Neutralisationskurve der beiden ersten Äquivalente Base durch die Gegenwart des Erdalkalisalzes nur wenig beeinflusst wird, tritt das dritte Proton nun nicht mehr bei $p_H = 10$, sondern bereits bei $p_H = 5$ aus. Man kann diesen starken Salzeffekt sehr schön demonstrieren, indem man zur Nitrilo-triessigsäure etwa 2,5 Äquivalente $\{KOH\}$ oder $\{NaOH\}$ zugibt und zugleich einen Universalindikator. Ein Zusatz von Calciumchlorid ruft nun in der Flüssigkeit eine sehr starke Farbänderung hervor, indem der p_H -Wert um etwa 5 Einheiten absinkt.

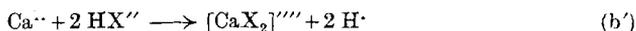
Diese Erscheinung ist natürlich damit zu erklären, dass die neutral reagierenden Erdalkalitionen die starke Base X''' unter Komplexbildung binden, so dass sie aus der Lösung verschwindet. Gemäss der Zusammensetzung der von Pfeiffer²⁾ isolierten Komplexsalze, wäre dieser Vorgang offenbar folgendermassen zu formulieren:



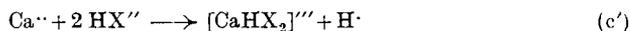
¹⁾ G. Schwarzenbach, Helv. 19, 1043 (1936).

²⁾ P. Pfeiffer und W. Offermann, B. 75, 1 (1942); P. Pfeiffer und H. Simons, B. 76, 847 (1943).

und der Vorgang der Entstehung der Wasserstoffionen zwischen den Abszissenpunkten 2 und 3 der Kurve B müsste lauten:

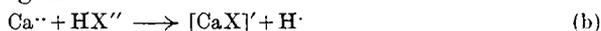


Die Anwendung des M. W. G. auf den Vorgang (b') (s. S. 838, Zeile 7) ergibt nun aber eine Funktion, welche keineswegs mit dem wirklichen Verlauf der Neutralisationskurve B übereinstimmt, nämlich die gestrichelt eingezeichnete Kurve b'. Dass die Gleichung (b') nicht den sich abspielenden Komplexbildungsvorgang beschreibt, geht auch aus der experimentellen Kurve C hervor. Diese ist dadurch entstanden, dass pro Mol Nitrilo-triessigsäure nur ein Zusatz von $\frac{1}{2}$ Formelgewicht Calciumchlorid gemacht wurde. Man erkennt aus C sofort, dass zunächst durch diesen Zusatz pro Calcium zwischen p_{H} 5 und 6 (Pkt. P₁) nur ein Proton freigemacht wird, und nicht deren zwei, wie es von Gleichung (b') verlangt wird. Das zweite der beiden Protonen von (b') tritt erst bei $p_{\text{H}} = 9-10$ (Pkt. P₂) aus, was anzeigt, dass erst in diesem alkalischen Gebiet das Komplexion $[\text{CaX}_2]''''$ aufzutreten beginnt. Man könnte auch daran denken, bei P₁ zunächst die Bildung eines sauren Komplexions anzunehmen und zu schreiben:

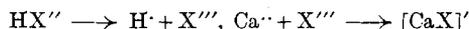


Auch diese Möglichkeit kann aber durch die Berechnung der p_{H} -Funktion nach Reaktionsgleichung (c') als nicht dem wirklichen Vorgang entsprechend ausgeschlossen werden. Diese Berechnung (s. S. 838, Zeile 17) liefert nämlich die Kurve c' der Fig. 1.

Man kann aber den wirklichen Verlauf der experimentellen Kurven B und C, erstere zwischen den Abszissenpunkten 2 und 3 und letztere zwischen 2 und $2\frac{1}{2}$, richtig voraus berechnen, wenn man die Komplexbildung folgendermassen formuliert:



Die Reaktion (b) ist somit der sich im p_{H} -Gebiet zwischen 5 und 6 abspielende Komplexbildungsvorgang. Er besteht einfach im Ersatz eines Protons durch ein Ca-Ion und lässt sich in die beiden folgenden Teile zerlegen:



Das Gleichgewicht des ersten dieser Teile ist durch p_{K} gegeben, und so kann man mit Hilfe dieses Wertes aus Punkten der Kurven B und C auch die Komplexbildungskonstante K_{k} berechnen:

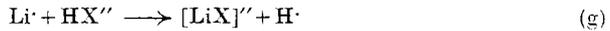
$$K_{\text{k}} = \frac{(\text{CaX}')}{(\text{Ca}^{..}) \cdot (\text{X}''')} = 1,5 \times 10^{+8}$$

Die der Kurve B entsprechenden Neutralisationskurven, die unter Zusatz von Mg-, Sr-, Ba-, Li- und Na-Chlorid erhalten wurden, befinden sich in der Fig. 2. Aus ihnen wurde gleicherweise die Komplexbildungskonstante K_{k} berechnet und die Ergebnisse in Tabelle I zusammengestellt. Für die Details der Berechnung s. S. 838, Zeile 13 v. unten.

Tabelle I.

Thermodynamische Gleichgewichtskonstanten K_k des Komplexvorganges: $Me^{+z} + X^{-3} \longrightarrow [MeX]^{z-3}$, gültig für 20° , $X^{-3} = \text{Nitrilo-triacetat}$						
Metallion	Mg $\cdot\cdot$	Ca $\cdot\cdot$	Sr $\cdot\cdot$	Ba $\cdot\cdot$	Li \cdot	Na \cdot
K_k . . .	$1,0 \times 10^{+7}$	$1,5 \times 10^{+8}$	$5,4 \times 10^{+6}$	$2,6 \times 10^{+6}$	$1,9 \times 10^{+3}$	$1,4 \times 10^{+2}$

Die Tabelle I enthält auch die beiden Alkalimetalle Li und Na. Bei Lithium ist die Komplexbildung so stark, dass es leicht gelingt nachzuweisen, dass sich auch hier das Metallion an die Stelle des Protons setzt:



indem durch Anwendung des M.W.G. andere Möglichkeiten mit Sicherheit ausgeschlossen werden können.

Bei Natrium ist die Komplexbildung weniger sicher nachzuweisen. Der Mittelpunkt des Puffergebietes der Kurve H liegt nur 0,27 p_H -Einheiten unter demjenigen der Kurve A. Dem entspricht eine Komplexbildungskonstante von nur etwas über 100, so dass bei den angewandten Konzentrationen der Komplex schon weitgehend zerfallen ist. Trotzdem sind wir überzeugt, dass die Erniedrigung der Kurve H gegenüber A auf die Bildung eines Natriates zurückzuführen ist, und nicht nur auf der Erniedrigung der Aktivitätskoeffizienten durch den Salzzusatz beruht. Sowohl die Berechnung mit Hilfe des *Debye-Hückel'schen* Grenzgesetzes, als auch bei Gegenwart von Kaliumchlorid aufgenommene Neutralisationskurven, zeigen, dass der Einfluss des Salzzusatzes auf die Ionenaktivitäten einen wesentlich kleineren Effekt verursacht. Dann haben wir aber weiter in der Uramil-diessigsäure eine Substanz kennen gelernt, deren Komplexbildung mit Natrium über allen Zweifel erhaben ist.

Bekanntlich benötigt man zur Berechnung thermodynamischer Gleichgewichtskonstanten von Ionenreaktionen Aktivitätskoeffizienten, welche nicht hypothesenfrei gewonnen werden können. Deshalb werden bei den Dissoziationskonstanten von Säuren häufig nicht die thermodynamischen Werte, sondern die sog. Konzentrationskonstanten K^c angegeben, in deren Definitionsgleichung lauter Messwerte eingehen. Auch unsere Messwerte an der Komplexbildung kann man durch eine derartige Grösse beschreiben, die wir mit dem Zeichen $K_{ac \cdot k}^c$ bezeichnen wollen, da es sich um eine gemischte Komplexbildungs-Aciditätskonstante handelt. Im Fall des Calciums ist es einfach die Konzentrations-Gleichgewichtskonstante der Reaktion (b) von folgender Bedeutung:

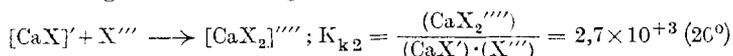
$$K_{ac \cdot k}^c = (H) \cdot \frac{[CaX']}{[Ca\cdot\cdot] \cdot [HX'']} = 5,96 \times 10^{-7} \quad (20^\circ, c = 1,7 \times 10^{-2})$$

Sie unterrichtet uns über die Acidität (H^+) des Nitrilo-triacetations HX'' bei Gegenwart eines Überschusses eines Salzes mit einem komplexbildenden Kation von der Konzentration c . Die Werte dieser Konstanten, welche leicht aus den Kurven der Fig. 2 entnommen werden können, sind in der Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Konzentrations-Komplex-Aciditäts-Konstanten $K_{ac \cdot k}^c$, gültig für 20° und eine Konzentration des Salzes mit dem komplexbildenden Ion von $c = 1,7 \times 10^{-2}$						
Metallion	Mg $\cdot\cdot$	Ca $\cdot\cdot$	Sr $\cdot\cdot$	Ba $\cdot\cdot$	Li \cdot	Na \cdot
$K_{ac \cdot k}^c$	$4,02 \times 10^{-5}$	$5,96 \times 10^{-4}$	$2,16 \times 10^{-5}$	$1,43 \times 10^{-5}$	$3,68 \times 10^{-8}$	$6,25 \times 10^{-9}$

Die Kurve C der Fig. 1 zeigt weiter, dass das Calcium in Gegenwart von überschüssigem Nitrilo-triacetat noch einen höhern Komplex bildet und folgendes Gleichgewicht besteht:



Man erkennt dies daraus, dass der Pkt. P_2 der Kurve C um 0,49 p_H = Einheiten tiefer liegt als der Mittelpunkt des Puffergebietes der Kurve A. Es gelingt aus dieser Differenz, wiederum unter Anwendung des *Debye-Hückel'schen* Grenzgesetzes zur Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten, auch die Gleichgewichtskonstante K_{k2} dieser höhern Komplexbildung zu berechnen (s. S. 839, Zeile 8). Diese Konstante hat bei 20° einen Wert von $2,7 \times 10^{+3}$, und ist somit rund 10000 mal kleiner als die erste Komplexbildungskonstante K_k .

Die Komplexionen $[CaX_2]''''$ sind offenbar identisch mit denen, welche in den von *Pfeiffer*¹⁾ und *Offermann* dargestellten Salzen vorkommen. Wie diese Autoren angeben, lösen sich diese Komplexsalze in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. Eine Überschlagsrechnung mit Hilfe der hier angegebenen Konstanten K_3 und K_{k2} zeigt, dass in einer Lösung, welche 10^{-3} Formelgewichte des Komplexsalzes $\{K_4CaX_2\}$ im Liter enthält, das Ion $[CaX_2]''''$ bereits zur Hälfte zerfallen ist und die Lösung wegen der Hydrolyse des Ions X''' einen p_H -Wert von 10,4 aufweist.

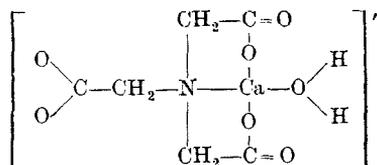
Diese Komplexbildung ist also gegenüber der ersten, die zu dem Ion $[CaX]'$ führt, überaus schwach, und es ist deshalb merkwürdig, dass bisher keine Salze mit diesem einfacheren Ion beschrieben worden sind. *Pfeiffer* hat seine Salze aus stark alkalischer Lösung erhalten. Es ist uns nun leicht gelungen, unter etwas andern Versuchsbedingungen, die Salze von der folgenden Zusammensetzung zu erhalten: $\{KCaX \cdot H_2O\}$, $\{NaCaX \cdot H_2O\}$, $\{KMgX \cdot H_2O\}$, $\{NaMgX \cdot H_2O\}$.

¹⁾ *P. Pfeiffer* und *W. Offermann*, B. 75, 1 (1942); *P. Pfeiffer* und *H. Simons*, B. 76, 847 (1943).

Das gut lösliche Kaliumcalciat zeigt in Lösung nur noch ganz schwach alkalische Reaktion, entsprechend einem p_H -Wert von etwa 8, wie es der festeren Bindung des basischen Ions X''' entspricht. Die Lösungen der beiden Magnesiats besitzen einen p_H -Wert von etwa 9,5.

Von besonderem Interesse unter diesen neuen Salzen ist das Natrium-nitrilo-calciat, weil es recht schwerlöslich ist, so dass es sich vielleicht für einen Natriumnachweis oder eine Natriumbestimmung eignet. In einem der Artikel von *Pfeiffer* wird angegeben, dass sich zur Herstellung der Calciumkomplexe der Nitrilo-triessigsäure vor allem die Kaliumsalze eignen würden. In der Tat bilden sich beim Zusammengeben von Calciumsalzen mit Nitrilo-triacetat in Gegenwart von Natrium stets schwerlösliche amorphe Fällungen. Es erwies sich, dass diese aus Natrium-mononitrilo-calciat bestehen, welches aus saurer Lösung auch ausgezeichnet krystallisiert erhalten werden kann.

Weiter muss auf den Wassergehalt der Mono-nitrilo-komplexe hingewiesen werden. Alle vier Salze halten ein Mol Wasser sogar bei 100° im Vakuum einer guten Wasserstrahlpumpe zurück. Das Wasser des Natriumcalciates wurde sogar bei 100° im Hochvakuum nicht abgegeben. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass dieses Mol Wasser zur Koordinations-Sphäre des Erdalkalions gehört, so dass wir die folgende Struktur mit der Koordinationszahl 4 erhalten:



Experimenteller und rechnerischer Teil.

A. Präparate.

Nitrilo-triessigsäure ist nach der alten Methode von *Eschweiler*¹⁾ über ihr Trinitril hergestellt worden. Aus 100 g 38-proz. Formaldehydlösung und 82 g $\{ \text{KCN} \}$ entstanden 11 g reine Triglykolamidsäure. Alle verwendeten Präparate sind dann viermal aus heissem Wasser umkrystallisiert worden. Nach mehrstündigem Trocknen bei 100° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe entsprach das Produkt genau der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$.

Kalium-nitrilo-magnesiats $\{ \text{KMgX} \cdot \text{H}_2\text{O} \}$. 2 g Nitrilo-triessigsäure wurden mit 2 g basischen Magnesiumcarbonat und 20 cm^3 Wasser gekocht und vom Überschuss des Carbonats abfiltriert. Wenn man nun das Filtrat mit Alkohol versetzt, fällt das Magnesiumsalz $\{ \text{Mg}_3\text{X}_2 \}$ als Öl aus. Zu diesem wurde, nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit, eine Lösung von nochmals 1 g Nitrilo-triessigsäure in 15 cm^3 n. KOH zugegeben, und die klare Mischung auf dem Wasserbad auf 10 cm^3 eingedampft. Bei Zufügen von Alkohol fallen nun wohl ausgebildete Nadeln, welche zweimal aus wenig Wasser umkrystallisiert und dann im Vakuum bei 100° getrocknet wurden.

$\{ \text{KMgC}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O} \}$	Ber. K 15,2	Mg 9,5	Nitrilo-triessigsäure	70,8%
	Gef. „ 14,8	„ 9,5	„	70,0%

¹⁾ *H. Eschweiler, A. 278, 233 (1893).*

K und Mg wurden nach dem Veraschen gravimetrisch ermittelt. Zur Bestimmung des Gehaltes an Nitrilo-triessigsäure, wurde eine Einwaage von 30 mg mit 3 cm³ 0,1-n. HCl und 2 cm³ m. MgCl₂ versetzt und dann mit $\{(\text{CH}_3)_4\text{NOH}\}$ an der H₂-Elektrode titriert. Man erhält so Kurve D, aus der der Nitriilosäuregehalt aus der zwischen den beiden Steilgebieten verbrauchten Menge Base berechnet werden kann.

Natrium-nitrilo-magnesiats $\{\text{NaMgX}\cdot\text{H}_2\text{O}\}$. Hier wurde genau so vorgegangen wie bei der Herstellung des Kaliumsalzes, nur dass die Lösung von $\{\text{Mg}_3\text{X}_2\}$ mit dem Trinatriumsalz der H₃X versetzt wurde. Mit Alkohol fallen ebenfalls gut ausgebildete Nadeln. Umkrystallisiert aus Wasser-Alkohol, getrocknet bei 100° im Vakuum.

$\{\text{NaMgC}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N}\cdot\text{H}_2\text{O}\}$	Ber. Na 9,17	Mg 9,70	Nitrilo-triessigsäure 75,2%
	Gef. „ 9,10	„ 9,45	„ 75,0%

Beide Magnesiats lösen sich leicht in Wasser, wobei die Lösung (ca. 0,001-m.) etwa $p_{\text{H}} = 9,5$ annimmt. Aus der Lösung fällt NaOH das Hydroxyd, Phosphat und Ammoniak $\{\text{NH}_4\text{MgPO}_4\}$, wogegen Soda keinen Niederschlag liefert.

Kalium-nitrilo-calciats $\{\text{KCaX}\cdot\text{H}_2\text{O}\}$. 6 g Nitrilo-triessigsäure (0,0315 Mol) wurden in 200 cm³ Wasser gelöst, 4 g Calciumcarbonat zugegeben und 1 Stunde gekocht. Es gehen dabei 0,3 g in Lösung, so dass das Salz $\{\text{CaHX}\}$ entsteht. Nun wurden 0,031 Mole $\{\text{KOH}\}$ zugegeben und die leicht trübe Lösung vom p_{H} -Wert 9 filtriert. Mit Alkohol entsteht sehr langsam ein feiner Niederschlag, der schlecht filtriert und schlecht krystallin ist. Auch durch Umfällen kann keine gute Krystallisation erreicht werden. Das Pulver wurde schliesslich im Vakuum bei 100° getrocknet und hatte dann folgende Zusammensetzung:

$\{\text{KCaX}\cdot\text{H}_2\text{O}\}$	Ber. K 13,7	Ca 14,05%
	Gef. „ 14,2	„ 14,5%

Das Salz löst sich leicht in Wasser. Mit Oxalat, Phosphat und nach längerem Stehen auch mit Carbonat können Niederschläge erhalten werden. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit den angegebenen Komplexbildungskonstanten. Auch Kochsalz erzeugt einen Niederschlag, nämlich $\{\text{NaCaX}\cdot\text{H}_2\text{O}\}$.

Natrium-nitrilo-calciats $\{\text{NaCaX}\cdot\text{H}_2\text{O}\}$. 3 g Nitrilo-triessigsäure wurden in 200 cm³ Wasser gelöst, mit 2 g CaCO₃ versetzt, eine Stunde gekocht und die Lösung filtriert. Es waren dabei 1,6 g des Carbonates in Lösung gegangen. Zu der klaren Lösung, die einen p_{H} -Wert von etwa 4 hatte, wurden 2 g $\{\text{NaCl}\}$ zugefügt und hierauf 10 cm³ 25-proz. NH₃. Im Laufe einiger Stunden scheidet sich beim Stehen in der Kälte ein feinpulveriger, krystalliner Niederschlag aus, der in Wasser recht schwer löslich ist. Es wurde wiederum im Vakuum bei 100° getrocknet.

$\{\text{NaCaX}\cdot\text{H}_2\text{O}\}$	Ber. Na 8,54	Ca 14,88%
	Gef. „ 8,65	„ 15,0%

Bei 1stündigem Erwärmen auf 100° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe trat kein Gewichtsverlust ein.

B. Messungen.

Die Neutralisationskurven wurden mit Hilfe der Wasserstoffelektrode in einem Raumthermostaten bei 20° aufgenommen. Als Vergleichselektroden dienten Silber-Silberchlorid- und Kalomel-elektroden, welche mit einem $\{\text{KCl}\}$ -haltigen Agar-Agar-Heber mit der Titrationsflüssigkeit verbunden waren. Um das Einzelpotential der Vergleichselektrode zusammen mit den Flüssigkeitspotentialen der verschiedenen Grenzflächen zu ermitteln, wurden fast jeden Tag auch Titrationskurven von Essigsäure aufgenommen, und die p_{H} -Werte in deren Puffergebiet nach *McInnes*¹⁾ berechnet. Alle unsere p_{H} -Messungen sind somit auf die von *Harned* und *Ehlers*²⁾ angegebene Dissoziationskonstante der Essigsäure bezogen.

¹⁾ *McInnes, Belcher und Shedlowski, Am. Soc. 60, 1070 (1938).*

²⁾ *Harned und Ehlers, Am. Soc. 54, 130 (1932).*

Die 0,1-n. Lösung von Tetramethylammoniumhydroxyd, welche als Masslösung diente, wurde durch Schütteln von Silberoxyd mit 0,1-n. Tetramethylammoniumbromid hergestellt. Sie lässt sich leichter als Alkalihydroxydlösungen vollkommen CO₂-frei gewinnen, und erwies sich auch als gut beständig, indem sich der Titer im Laufe eines Monats nicht merklich änderte.

C. Berechnungen.

1. Die Gewinnung von p_{K1} und p_{K2} aus Kurve A. Zur Ermittlung der beiden ersten Aciditätskonstanten diente eine Neutralisationskurve, welche bei einer Säurekonzentration von c_s = 8,7 × 10⁻⁴ aufgenommen worden war, und zwar vor allem der Anfangspunkt mit dem Abszissenwert a = 0 und der Punkt nach Zugabe von einem Äquivalent Base, a = 1. Die p_H-Werte betragen an diesen beiden Stellen 3,075 und 3,382. Für jeden dieser Punkte gelten nun die folgenden sechs Gleichungen:

$$\text{I. } [\text{H}_3\text{X}] + [\text{H}_2\text{X}'] + [\text{HX}''] = c_s; \quad \text{II. } [\text{H}_2\text{X}'] + 2[\text{HX}'''] = \frac{(\text{H}^+)}{f_1} + a \cdot c_s;$$

$$\text{III. } \frac{[\text{H}_2\text{X}']}{[\text{H}_3\text{X}]} = \frac{K_1}{(\text{H}^+) \cdot f_1}; \quad \text{IV. } \frac{[\text{HX}''']}{[\text{H}_2\text{X}']} = \frac{K_2 \cdot f_1}{(\text{H}^+) \cdot f_2}$$

$$\text{V. } -\lg f_1 = 0,354 \cdot \sqrt{2 \cdot [\text{H}_2\text{X}'] + 6 \cdot [\text{HX}''']}; \quad \text{VI. } \lg f_2 = 4 \lg f_1$$

f₁ und f₂ bedeuten dabei die Aktivitätskoeffizienten für ein- und zweiwertige Ionen. Für beide Punkte zusammen stehen also 12 Gleichungen zur Verfügung, mit denen sich die 12 Unbekannten berechnen lassen, nämlich die drei Konzentrationen [H₃X], [H₂X'], [HX'''] bei a = 0 und die entsprechenden Grössen bei a = 1, weiter f₁ und f₂ sowohl bei a = 0 als auch bei a = 1 und schliesslich die beiden Konstanten K₁ und K₂. Die Lösungen wurden durch Näherungsmethoden angestrebt und schliesslich die folgenden Zahlen gefunden, welche den Gleichungen genügen. Die Konzentrationen in der 2., 3. und 4. Rubrik sind dabei noch mit dem Faktor 10⁻⁴ zu multiplizieren.

	[H ₃ X]	[H ₂ X']	[HX''']	f ₁	f ₂	
bei a = 0 . .	3,04	2,50	3,12	0,96	0,85	K ₁ = 9,4 × 10 ⁻⁴ , K ₂ = 8,4 × 10 ⁻⁴
bei a = 1 . .	0,95	2,31	5,40	0,93	0,80	

Auch andern Punkten der experimentellen Kurve zwischen a = 0 und a = 2 genügen die beiden angegebenen Werte von K₁ und K₂ innerhalb der erzielten Genauigkeit.

2. Zur Berechnung von p_{K3}- dienten die Punkte zwischen den Abszissenwerten 2 und 3, vor allem a = 2,5 und a = 2,75. In jedem dieser Punkte ist die ionale Stärke mit genügender Genauigkeit bekannt, so dass die Aktivitätskoeffizienten für 1-, 2- und 3-wertige Ionen berechnet werden können. Nun erhält man mit Hilfe von f₁ aus dem p_H-Wert die Hydroxylionenkonzentration, und dann können die folgenden Gleichungen angewandt werden:

$$\text{I. } [\text{HX}'''] + [\text{X}'''] = c_s; \quad \text{II. } [\text{X}'''] + [\text{OH}'] = (a-2) \cdot c_s$$

a	c _s	p _H	f ₁	f ₂	f ₃	[OH']	[HX''']	[X''']	K ₃	
2,50	22,0	10,27	0,89	0,64	0,36	2,10	13,1	8,9	2,00 × 10 ⁻¹¹	1,92 × 10 ⁻¹¹
2,75	22,0	10,58	0,89	0,62	0,34	4,3	9,6	12,4	1,84 × 10 ⁻¹¹	

Aus dem Punkt $a = 2,25$ wurde für K_3 der etwas höhere Wert, nämlich $2,90 \times 10^{-11}$ erhalten. Jedoch kommt diesem weniger Gewicht zu, da bei $a = 2,75$ wegen der starken Hydrolyse das Verhältnis von (X''') : (HX'') bereits den ungünstig kleinen Wert von 0,17 annimmt, so dass K_3 den Messfehlern stärker ausgesetzt ist.

3. Die Berechnung der Neutralisationskurven in salzhaltiger Lösung unter Zugrundelegen verschiedenartiger Komplexbildungsvorgänge.

a) Wenn die Komplexbildung nach Gleichung (b') vor sich gehen würde, so wären die Konzentrationen sämtlicher Reaktionsteilnehmer in jedem Punkte der Kurve zwischen $a = 2$ und $a = 3$ folgendermassen zu berechnen: c_s ist dabei wiederum die Konzentration der Nitrilo-triessigsäure und c die Salzkonzentration:

$$[CaX_2'''] = (a-2) \cdot c_s/2; [HX''] = (3-a) \cdot c_s; [Ca\cdot] = c - (a-2) \cdot c_s/2$$

Setzt man diese Grössen in das M. W. G. von (b') ein, so erhält man die folgende Funktion, wenn man wegen der angenähert konstanten ionalen Stärken die Aktivitätskoeffizienten in die Konstanten einbezieht:

$$p_H = \frac{1}{2} \lg \left[\frac{a-2}{(3-a)^2 \cdot (2c + 2c_s - a c_s)} \right] + \text{konst.}$$

Diese Funktion ergibt graphisch dargestellt die Kurve b' der Fig. 1.

b) Wenn die Komplexbildung nach Gleichung (c') vor sich gehen würde, so müssten die folgenden Beziehungen gelten:

$$[CaHX_2'''] = (a-2) \cdot c_s; [HX''] = (5-2a) \cdot c_s; [Ca\cdot] = c - (a-2) \cdot c_s$$

und das M. W. G. liefert:

$$p_H = \lg \left[\frac{a-2}{(5-2a)^2 \cdot (c + 2c_s + a c_s)} \right] + \text{konst.}$$

c) Die Auswertung der Reaktionsgleichung (b) schliesslich geschieht durch folgende Beziehungen:

$$[CaX'] = (a-2) \cdot c_s; [HX''] = (3-a) \cdot c_s; [Ca\cdot] = c - (a-2) \cdot c_s$$

und eingesetzt in das M. W. G.:

$$p_H = \lg \left[\frac{a-2}{3c + 6c_s + a^2 c_s - 5a c_s - a c} \right] + \text{konst.}$$

d. h. die Funktion, welche graphisch aufgetragen mit den experimentellen Kurven B und C zusammenfällt.

4. Berechnung der thermodynamischen Komplexbildungskonstante K_k . Weil die Wasserstoffionenkonzentration stets klein ist gegenüber den Konzentrationen aller andern Ionen, gelten in jedem Punkte der Kurven der Fig. 2, zwischen den Abszissenwerten 2 und 3 die folgenden Beziehungen:

$$[MeX] = c_s(a-2) - [OH']; [HX''] = c_s \cdot (3-a) + [OH']; [Me] = c - [MeX]$$

$$(X''') = \frac{K_3 \cdot [HX''] \cdot f_2}{(H^+)}$$

Die ionale Stärke ist während der Aufnahmen der Kurven der Fig. 2 fast konstant geblieben. So sind denn auch f_1 und f_2 konstant. Sie wurden nach dem Grenzgesetz berechnet. Dann erhält man mit Hilfe der mitgeteilten Gleichungen (X''') , (MeX) und (Me) , welche in das M. W. G. einzusetzen sind. Die folgende Tabelle enthält die Resultate für einen a -Wert von 2,5. c beträgt stets $1,7 \times 10^{-2}$ und $c_s = 2,1 \times 10^{-3}$. Der ionalen Stärke entsprechen: $f_1 = 0,80$ und $f_2 = 0,40$.

Metall	p _H	(X''')	[MeX]	[Me]	K _k
Mg·· . .	6,19	1,3 × 10 ⁻⁸	1,05 × 10 ⁻³	1,6 × 10 ⁻²	1,0 × 10 ⁺⁷
Ca·· . .	5,02	8,8 × 10 ⁻¹⁰	1,05 × 10 ⁻³	1,6 × 10 ⁻²	1,5 × 10 ⁺⁸
Sr·· . .	6,46	2,42 × 10 ⁻⁸	1,05 × 10 ⁻³	1,6 × 10 ⁻²	5,4 × 10 ⁺⁶
Ba·· . .	6,64	3,67 × 10 ⁻⁸	1,05 × 10 ⁻³	1,6 × 10 ⁻²	2,6 × 10 ⁺⁶
Li· . . .	9,23	1,99 × 10 ⁻⁵	9,7 × 10 ⁻⁴	1,6 × 10 ⁻²	1,9 × 10 ⁺³
Na· . . .	10,00	1,29 × 10 ⁻⁴	4,3 × 10 ⁻⁴	1,66 × 10 ⁻²	1,4 × 10 ⁺²

5. Berechnung der zweiten thermodynamischen Komplexbildungskonstante K_{k2} für das Calciat aus Punkten der Kurve C. Vorerst wurden wiederum aus der sehr angenähert bekannten ionalen Stärke f₁, f₂, f₃ und f₄ berechnet, und dann aus dem p_H-Wert bei a = a die Unbekannten [HX''], [CaX'], [X'''] und [CaX₂'''] ermittelt:

$$\frac{[X''']}{[HX'']} = \frac{K_3 \cdot f_2}{(H^+)^4 f_3} ; [CaX'] + [CaX_2'''] = c,$$

$$[CaX'] + 2 \cdot [CaX_2'''] + [HX''] + [X'''] = c_s$$

$$[X'''] + [CaX_2'''] + [OH'] = (a - 2) \cdot c_s$$

Die folgende Tabelle unterrichtet über die Resultate beim Punkt P₂ der Kurve C (a = 2,75).

f ₁	f ₂	f ₃	f ₄	c	c _s	p _H
0,92	0,71	0,46	0,25	1,08 × 10 ⁻³	2,16 × 10 ⁻³	9,777
[HX'']		[X''']		[CaX']	[CaX ₂ ''']	K _{k2}
6,14 × 10 ⁻⁴		1,14 × 10 ⁻⁴		7,14 × 10 ⁻⁴	3,66 × 10 ⁻⁴	2,68 × 10 ⁺³

Zusammenfassung.

1. Die Aciditätskonstanten der Nitrilo-triessigsäure werden angegeben und auf die verschiedenartige Konstitution der Säure und ihrer Anionen wird aufmerksam gemacht.

2. Die Komplexbildung der Nitrilo-triessigsäure mit den Erdalkalien wurde studiert. Sie besteht in erster Linie darin, dass das Erdalkaliumion an die Stelle eines Protons am zentralen Stickstoff tritt. Der Austritt dieses Protons bedingt interessante p_H-Effekte, welche die Komplexbildungskonstanten zu messen gestatten.

3. Genau so wie die Erdalkaliumionen, verhalten sich auch Li und Na, von welchen die Komplexbildungskonstanten ebenfalls mitgeteilt werden.

4. Zwei Mono-nitrilo-calciate und zwei Mono-nitrilo-magnesiater wurden präparativ dargestellt.

5. Calcium, und wahrscheinlich in geringerem Masse auch die übrigen Erdalkalien, bilden noch einen labilen Dinitrilokomplex, in welchem auf ein Erdalkalium zwei Nitrilo-triacetat-Reste kommen. Auch die Bildungskonstante dieses Komplexions wird angegeben.

Chem. Institut der Universität Zürich.
Chem. Fabrik Uetikon am See.

108. *d*-Altromethylose-3-methyläther.

Desoxyzucker, 6. Mitteilung¹⁾

von C. A. Grob und D. A. Prins.

(29. V. 45.)

Für den in verschiedenen Glykosiden vorkommenden, von *Windaus* und *Hermans*²⁾ zuerst isolierten Desoxyzucker Cymarose stellte *Elderfield*³⁾ auf Grund von Abbauprobieren die Strukturformel (XVIII) auf. Diese Formel durch eine eindeutige Synthese zu bestätigen war Zweck der vorliegenden Arbeit, doch konnte dieses Ziel noch nicht erreicht werden, da die Überführung des *d*-Altromethylose-3-methyläthers (XIV) in das Glykal Cymarosein (XVII) nach der bekannten Methode von *E. Fischer*⁴⁾ auf unerwartete Komplikationen stieß, deren Abklärung äusserer Umstände halber einstweilen zurückgestellt werden muss. Wir beschreiben daher die Herstellung des in unserem Schema als Zwischenprodukt gedachten *d*-Altromethylose-3-methyläthers (XIV) und einige seiner Derivate.

Als Ausgangsmaterial diente 4,6-Benzyliden- α -methyl-*d*-altrosid- $\langle 1,5 \rangle$ -monomethyläther-(3) (VIII a), der nach *Robertson* und *Griffith*⁵⁾ in guter Ausbeute durch Spaltung des 4,6-Benzyliden-2,3-anhydro- α -methyl-*d*-mannosids- $\langle 1,5 \rangle$ (VII) mit NaOCH₃ entsteht. Für die Bereitung von (VII) standen bisher zwei Wege offen. Nach *Robertson* und *Griffith*⁵⁾ kann durch partielle Tosylierung von 4,6-

¹⁾ 5. Mitteilung, vgl. *E. Vischer, T. Reichstein, Helv. 27, 1332 (1944)*.

²⁾ *A. Windaus, L. Hermans, B. 48, 979 (1915)*. Vgl. auch *W. A. Jacobs, J. Biol. Chem. 88, 519 (1930)*; *W. A. Jacobs, R. C. Elderfield, ebenda 91, 625 (1931)*; *I. D. Lamb, S. Smith, Soc. 1936, 444*; *A. Stoll, W. Kreis, J. Renz, Helv. 20, 1493 (1937)*; *M. Hartmann, E. Schlittler, Helv. 23, 548 (1940)*.

³⁾ *R. C. Elderfield, J. Biol. Chem. 111, 527 (1935)*, vgl. auch *C. W. Shoppee, T. Reichstein, Helv. 25, 1611 (1942)*.

⁴⁾ *E. Fischer, K. Zach, Sber. Preuss. Akad. 1913, 311*; *E. Fischer, B. 47, 196 (1914)*.

⁵⁾ *G. J. Robertson, C. F. Griffith, Soc. 1935, 1193*.