

allopregnan-diol-(3 $\beta$ ,17 $\beta$ )-monoacetat-(3) mit Li[AlH<sub>4</sub>] wurde das unbekannte 17-Iso-allopregnan-triol-(3 $\beta$ ,17 $\beta$ ,20 $\beta$ ) hergestellt; dieses wurde durch sein Diacetat charakterisiert und seine Konstitution wurde durch Abbau zu Androstanol-(3 $\beta$ )-on-(17) bewiesen. Der bisher als dieses Triol bezeichnete Stoff erwies sich als Gemisch von zwei bekannten Verbindungen. Die früher festgelegte Konfiguration der 17-Iso-allopregnan-tetrole-(3 $\beta$ ,17 $\beta$ ,20,21) wurde durch diese Reaktionen erneut bestätigt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

## 176. Metallindikatoren I.

### Murexid als Indikator auf Calcium- und andere Metall-Ionen. Komplexbildung und Lichtabsorption

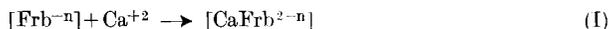
von G. Schwarzenbach und H. Gysling.

(4. V. 49.)

Fügt man zu einer alkalischen Lösung von Murexid hartes Wasser, so beobachtet man einen auffallenden Farbwechsel von violett-blau nach rot. Diese Reaktion haben wir mit Erfolg bei der komplexometrischen Titration von Ca<sup>+2</sup>) angewandt. Heute teilen wir etwas über den Chemismus des Farbumschlages mit. Es hat sich gezeigt, dass die Farbe des Purpleations in ähnlicher Weise vom p<sub>Ca</sub> (= -log (Ca<sup>+2</sup>)) abhängt, wie die Farbe eines Säure-Basen-Indikators vom p<sub>H</sub>, weshalb wir den Farbstoff als Calciumindikator bezeichnen.

#### 1. Komplexbildung und Komplexbildungskonstante.

Die quantitative Verfolgung der Lichtabsorption einer Lösung, deren p<sub>H</sub> durch Pufferung konstant gehalten wird, zeigt, dass nur zwei farbige Partikeln an der Reaktion teilnehmen, nämlich der Farbstoff [Frb] und sein Calciumkomplex [CaFrb], wobei gilt:



Dieses geht deutlich aus der Figur 1 hervor, in welcher die molaren Extinktionskoeffizienten

$$\epsilon = \frac{\log J_0/J}{c \cdot d}$$

<sup>1)</sup> Helv. **29**, 812 (1946).

der Purpursäure als Funktion von  $\lambda$  bei  $p_H = 8,53$  und bei Gegenwart verschiedener Mengen von  $Ca^{+2}$  aufgezeichnet sind. Bei vollkommener Abwesenheit von  $Ca^{+2}$  entsteht Kurve 1 und bei grossem  $Ca^{+2}$ -Überschuss Kurve 5. Die Lösungen, welche eine Zwischenfarbe zeigen, liefern Extinktionskurven, die durch den Schnittpunkt von 1 und 5 verlaufen. Hier, bei  $\lambda = 516 \text{ m}\mu$ , besteht ein scharf ausge-

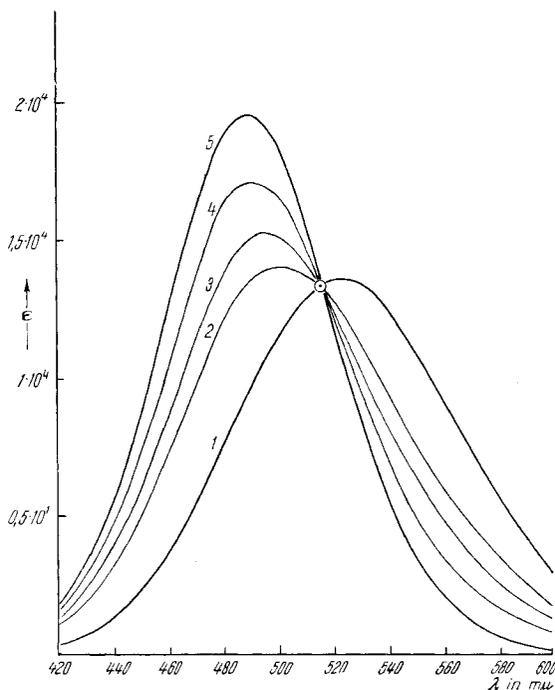


Fig. 1.

prägter isobestischer Punkt, der ein Merkmal einfacher Indikatorgleichgewichte darstellt. Ausserdem lässt sich die Extinktion  $\varepsilon$  einer Lösung mit Zwischenfarbe für jede Wellenlänge aus den Extinktionswerten  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_5$  der Kurven 1 und 5 mit Hilfe eines für das betreffende  $p_{Ca}$  charakteristischen, konstanten  $\alpha$ -Wertes berechnen. Wir benutzen dabei die Gleichungen:

$$\varepsilon = \varepsilon_5 \cdot \alpha + \varepsilon_1 (1 - \alpha); \quad \alpha = \frac{\varepsilon - \varepsilon_1}{\varepsilon_5 - \varepsilon_1} \quad (1)$$

Als Beispiel seien in Tabelle 1 die für die Kurve 3 geltenden Werte mitgeteilt.

Die Grösse  $\alpha$ , die den Bruchteil des komplex an  $Ca^{+2}$  gebundenen Farbstoffes angibt, hat die Bedeutung eines „Neutralisationsgrades“, so dass gilt:

$$[CaFrb] = \alpha \cdot c_F \text{ und } [Frb] = (1 - \alpha) \cdot c_F \quad (2)$$

( $c_F$  = totale Farbstoffkonzentration).

Tabelle 1.

0,00129 g Kaliumpurpureat (=  $3,93 \cdot 10^{-6}$  Formelgewichte) in 100 cm<sup>3</sup> 0,01-m. Veronalpuffer vom  $p_H = 8,53$ .

Wellenlänge in $m\mu =$	420	440	460	480	500	520	540	560
$[Ca^{+2}] = 0,50 : \epsilon_5 =$	410	1370	3660	7500	11500	13550	12480	9160
$[Ca^{+2}] = 0,001 : \epsilon =$	1220	3820	8720	13750	14800	12400	8450	5050
$[Ca^{+2}] = 0,000 : \epsilon_1 =$	1810	5570	12500	18800	18300	12100	2550	1910
$\alpha =$	0,58	0,58	0,57	0,55	0,56	—	0,58	0,56

$$\bar{\alpha} = 0,57$$

Wenden wir nun den Massenwirkungsausdruck auf den Vorgang I an, so ergibt sich unter Berücksichtigung von (1), wenn wir die Aktivitätskoeffizienten vernachlässigen:

$$\frac{[CaFrb]}{[Ca] \cdot [Frb]} = K_k^f = \frac{1}{[Ca]} \cdot \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \quad (3)$$

Setzen wir in (3) den numerischen Wert für  $\alpha$  aus Tabelle 1 ein, so erhalten wir für die Komplexbildungskonstante  $K_k^f$  den Wert 1320. Bei einer gleichartigen Auswertung der Extinktionskurven 2 und 4 der Figur 1 ermittelt man die  $\alpha$ -Werte  $\alpha_2 = 0,41$  und  $\alpha_4 = 0,78$ , was in (3) eingesetzt  $K_k^f = 1390$  und  $1420$  liefert. Dass sich aus jeder der mittleren Kurven der Figur 1 innerhalb der Fehlergrenzen der Methode derselbe Wert für die Bildungskonstante des Komplexes ergibt, ist ein Beweis für die Richtigkeit von (3) und die Formulierung des Vorganges I, der somit den Farbwechsel richtig beschreibt.

## 2. Die Abhängigkeit der Bildungskonstanten vom $p_H$ .

Der Wert  $K_k^f \approx 1350$  für die Bildungskonstante des Farbkomplexes gilt aber nur für eine Pufferlösung vom  $p_H = 8,53$ . Der Komplex wird nämlich umso stabiler, je alkalischer die Lösung ist, d. h. man erreicht den Farbumschlag bei höheren  $p_H$ -Werten schon mit wesentlich kleineren Calcium-Konzentrationen, von der Grössenordnung von  $10^{-5}$ .

Derartige Lösungen mit  $[Ca^{+2}] < 10^{-4}$  dürfen aber nicht mehr einfach durch Verdünnen von Stammlösungen hergestellt werden, da hier Verunreinigungen bereits einen grossen Einfluss haben und ausserdem die Metallionenkonzentration vergleichbar wird mit der Farbstoffkonzentration  $c_F$ . Wir müssen hier zu Metallpuffern greifen, in welchen die Metallaktivität in ähnlicher Weise konstant gehalten wird, wie die Wasserstoffkonzentration in den üblichen  $p_H$ -Puffern. Als Puffersubstanz für Ca-Ionen für einen  $p_{Ca}$ -Wert von etwa 5 hat sich die Anthranilsäure-diessigsäure  $H_3X$  vorzüglich bewährt. Das Anion  $X^{-3}$  dieser Aminotricarbonsäure bildet mit dem Calcium einen einfachen Komplex der Zusammensetzung  $CaX^{-1}$ , der die Bildungskonstante  $K_k = 1,14 \cdot 10^5$  besitzt (gültig für  $20^\circ$  und eine ionale Stärke von  $0,1$ )<sup>1)</sup>. In einer Lösung, welche vergleichbare Mengen  $CaX^{-1}$  und  $X^{-3}$  enthält, ist die Ca-Ionenkonzentration ebenso ge-

<sup>1)</sup> Schwarzenbach, Willi und Bach, Helv. **30**, 303 (1947).

puffert wie die H-Ionenkonzentration in einem Gemisch von Essigsäure und Acetat. Die einfache Zusammensetzung des Komplexes  $\text{CaX}^{-1}$  lässt den Massenwirkungsausdruck für die Berechnung von  $[\text{Ca}^{+2}]$  sehr einfach werden, nämlich:

$$[\text{Ca}^{+2}] = \frac{[\text{CaX}^{-1}]}{[\text{X}^{-3}] \cdot K_k} = \frac{c_m - [\text{Ca}^{+2}]}{c_s - c_m + [\text{Ca}^{+2}]} \cdot \frac{1}{K_k} \approx \frac{c_m}{c_s - c_m} \cdot \frac{1}{K_k} \quad (4)$$

Die letzte Umformung von (4) wird möglich, weil  $[\text{Ca}^{+2}] \ll c_m$  ist, ( $c_m$  = analytische Konzentration des  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $c_s$  = analytische Konzentration der Anthranilsäure-diessigsäure). Da das Anion  $\text{X}^{-3}$  erst bei  $p_H = 8$  ein Proton aufnimmt ( $p_{k_3}$  der Anthranilsäure-diessigsäure = 7,75) und sich keine höheren Komplexe von der Zusammensetzung  $\text{CaX}_2^{-4}$  usw. bilden, ist die Gleichung (4) oberhalb  $p_H = 9$  innerhalb weiter Grenzen für  $c_m$  und  $c_s$  gültig. Puffer mit einer bestimmten Grösse von  $[\text{Ca}^{+2}]$  können in der beschriebenen Weise leicht erhalten werden, wofür wir das folgende Beispiel geben:

25 cm<sup>3</sup> 0,1-m. Anthranil-diacetat wurden mit 12,5 cm<sup>3</sup> 0,1-m.  $\text{CaCl}_2$  gemischt, Piperidin oder Lauge zur Pufferung des  $p_H$  zugegeben und auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Die Konzentration freier Ca-Ionen in dieser Lösung berechnet sich nach (4) zu:  $[\text{Ca}^{+2}] = 8,8 \cdot 10^{-6}$ , also  $p_{\text{Ca}} = 5,05$ . In der fertigen Lösung wurde jeweils noch der  $p_H$ -Wert elektrometrisch ermittelt.

Von derartigen Lösungen, welche sowohl in bezug auf  $p_H$  als auch  $p_{\text{Ca}}$  gepuffert waren, wurden mit Hilfe des Beckman'schen Apparates die Extinktionskurven, wie oben beschrieben, aufgenommen. Es ergab sich dabei für jeden  $p_H$ -Wert ein der Figur 1 entsprechendes Bild, so dass auch für andere  $p_H$ -Werte als 8,53 die Formulierung (I) gilt und ein  $\alpha$ -Wert bestimmt werden konnte. Aus  $\alpha$  wurde wieder, wie es eingangs beschrieben ist, die Bildungskonstante  $K_k^f$  des Farbstoffkomplexes berechnet, bis hinauf zu  $p_H$ -Werten von 12,5. Die folgende Tabelle 2 unterrichtet über die Resultate.

**Tabelle 2.**

Bildungskonstante des Purpureat-Calcium-Komplexes bei Raumtemperatur und ionalen Stärken zwischen 0,005 bis 0,10.

Puffer für $p_H$	$p_H$ -Wert	$\log (K_k^f)$
Acetat . . . . .	4,65	2,6
Veronal . . . . .	7,85	2,8
Veronal . . . . .	8,15	2,9
Veronal . . . . .	8,53	3,14
Ammoniak . . . . .	9,20	3,5
Glykokoll . . . . .	10,10	4,1
Glykokoll . . . . .	10,90	4,42
Piperidin . . . . .	11,20	4,6
Piperidin . . . . .	11,50	4,8
NaOH . . . . .	12,50	5,1

Die Genauigkeit der Zahlenwerte für  $\log K_k^f$  in Tabelle 2 möchten wir mit  $\pm 0,05$  angeben. Sie ist etwas schwer abzuschätzen, da sie von manchen Faktoren abhängt. Es war praktisch unmöglich, Lösungen konstanter ionaler Stärke zu verwenden, was sich in einer

Unbestimmtheit des  $K_k$  der Puffersubstanz zur Konstanthaltung der Calciumaktivität auswirkte. Weiter war es auch unmöglich, die Temperatur konstant zu halten, da im Spektrographen die Lösungen während der Messung stets erwärmt wurden. Schliesslich sind die alkalischen Lösungen des Murexids, besonders wenn sie  $\text{Ca}^{+2}$  enthalten, recht unbeständig, so dass trotz raschen Arbeitens stets ein kleiner Teil des Farbstoffes während der Messung durch hydrolytische Spaltung verloren ging.

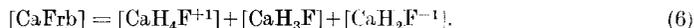
Die Abhängigkeit der Komplexbildungskonstanten  $K_k^f$  vom  $p_H$  (Tabelle 2) beweist, dass die Formulierung (1) die Farbreaktion nicht vollständig beschreibt, sondern dass bei der Komplexbildung zwischen  $\text{Ca}^{+2}$  und Purpureat noch Protonen frei werden. Diese stammen aus den Imidogruppen des Purpureats. Aus der sehr unbeständigen, gelb gefärbten freien Purpursäure  $\{\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_5\}$  entsteht schon bei  $p_H \approx 0$  das einfach geladene, rotviolette Anion des Murexids  $\{\text{NH}_4^+(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_5)^-\}$  und bei Erhöhung des  $p_H$ -Wertes werden nochmals 2 weitere Protonen abgegeben, was mit einem bathochromen Effekt: violett  $\rightarrow$  blau verbunden ist. Die Purpursäure hat also neben der ersten ( $K_1 \cong 1$ ) noch zwei weitere Aciditätskonstanten, nämlich  $K_2 = 10^{-9,2}$  und  $K_3 = 10^{-10,9}$  1).

In der Reaktionsgleichung (I) haben wir für den Farbstoff das Zeichen [Frb] gewählt, als Symbol aller in der Lösung vorhandenen Ca-freien Farbstoffionen. Wir sehen nun, dass zwischen  $p_H = 1$  und  $p_H = 14$  drei verschiedene Ionen vorkommen. Der Farbstoff setzt sich also zusammen aus:



wobei mit H die Imidowasserstoffe bezeichnet sind.

Genau so wie der metallfreie Farbstoff, kann aber auch der Ca-Purpureatkomplex  $[\text{CaH}_4\text{F}]^{+1}$  seine Imidoprotonen abgeben, wobei  $[\text{CaH}_3\text{F}]$  und  $[\text{CaH}_2\text{F}]^{-1}$  entstehen. Damit bekommen wir für die metallhaltigen Partikeln:



Wie leicht einzusehen ist (positivere Ladung), wird der Protonendonator  $[\text{CaH}_4\text{F}^{+1}]$  eine stärkere Säure sein als  $\text{H}_4\text{F}^{-1}$ , und  $[\text{CaH}_3\text{F}]$  wird saurer sein als  $\text{H}_3\text{F}^{-2}$ . In der Tat haben wir für die Aciditätskonstanten  $K_2'$  und  $K_3'$  dieser beiden Komplexionen gefunden:

$$K_2' = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CaH}_3\text{F}]}{[\text{CaH}_4\text{F}^{+1}]} = 10^{-8,2} \text{ und } K_3' = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CaH}_2\text{F}^{-1}]}{[\text{CaH}_3\text{F}]} = 10^{-9,5}.$$

Durch die Komplexbildung entstehen demnach stärker saure Partikeln, und daher wird im allgemeinen die  $\text{Ca}^{+2}$ -Aufnahme mit der Abgabe von Protonen verbunden sein:

Zwecks Bestimmung der beiden Aciditätskonstanten  $K_2'$  und  $K_3'$  des Calciumkomplexes  $[\text{CaH}_4\text{F}]^{+1}$  haben wir eine Neutralisationskurve des Purpureats in Gegenwart

1) Schwarzenbach und Gysling, *Helv.* **32**, 1108 (1949).

von überschüssigem  $\{CaCl_2\}$  an der Glaselektrode aufgenommen. Diese Kurve konnte aber nur bis  $p_H = 9$  ausgewertet werden, da bei der für eine Titration erforderlichen Farbstoffkonzentration von etwa  $10^{-3}$  oberhalb  $p_H = 9$  Niederschlagsbildung eintritt. Der erste Teil der Titrationskurve ist aber sehr schön ausgebildet und es konnte daraus entnommen werden, dass, bei Gegenwart eines  $Ca^{+2}$ -Überschusses von der Konzentration  $[Ca^{+2}] = 2 \cdot 10^{-2}$  und von  $[KCl] = 6 \cdot 10^{-2}$  zur Konstanthaltung der ionalen Stärke, die zweite scheinbare Ionisationskonstante der Purpursäure  $K_2^* = 10^{-8.32}$  beträgt. Die Bedeutung dieser scheinbaren Konstanten geht aus den folgenden Gleichungen hervor:

$$K_2^* = \frac{[H^+](H_3F^{-2}) + [CaH_3F]}{[H_4F^{-1}] + [CaH_4F^{+1}]} = \frac{[H^+] \cdot [H_3F^{-2}] \cdot (1 + K_{k_2}^f \cdot [Ca^{+2}])}{[H_4F^{-1}] \cdot (1 + K_{k_1}^f \cdot [Ca^{+2}])} = K_2 \cdot \frac{1 + K_{k_2}^f \cdot [Ca^{+2}]}{1 + K_{k_1}^f \cdot [Ca^{+2}]} \quad (7)$$

wobei

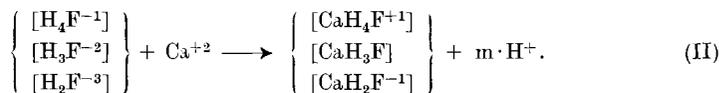
$$K_{k_1}^f = \frac{[CaH_4F^{+1}]}{[Ca^{+2}][H_4F^{-1}]} \quad \text{und} \quad K_{k_2}^f = \frac{[CaH_3F]}{[Ca^{+2}][H_3F^{-2}]} \quad (8)$$

die Bildungskonstanten von  $[CaH_4F^{+1}]$  bzw.  $[CaH_3F]$  aus  $Ca^{+2}$  und  $H_4F^{-1}$  bzw.  $H_3F^{-2}$  bedeuten. Die Grösse  $K_{k_1}^f$  ist identisch mit  $K_{k_1}^f$  bei  $p_H$ -Werten unterhalb 7, wo nur  $H_4F^{-1}$  und  $[CaH_4F^{+1}]$  vorliegen. Diesen Wert:  $K_{k_1}^f = 400$  können wir aus Tabelle 2 entnehmen. Setzen wir diese Zahl, sowie  $K_2 = 10^{-9.2}$  in Gleichung (7) ein, so erhalten wir für  $K_{k_2}^f = 3,37 \cdot 10^3$ . Aus  $K_2$ ,  $K_{k_1}^f$  und  $K_{k_2}^f$  finden wir schliesslich die gesuchte Aciditätskonstante  $K_2'$  nach (9):

$$K_2' = \frac{K_2 \cdot K_{k_2}^f}{K_{k_1}^f} = 10^{-8.2} \quad (9)$$

Die Aciditätskonstante  $K_3'$  kann aus der Titrationskurve nicht entnommen werden. Jedoch kann man für ihre Bestimmung einen Farbumschlag auswerten, der in  $CaCl_2$ -Lösung bei einem  $p_H$  von etwa 9,5 eintritt, wenn man die Murexidlösung alkalisch macht. Dieser Farbwechsel ist auf die Abgabe des 3. Protons des Purpureatkomplexes zurückzuführen. Er ist allerdings nicht auffallend (rotorange  $\rightarrow$  rot); zudem verhindert die Unbeständigkeit der Lösungen eine exakt quantitative colorimetrische Ausmessung. Aus den Extinktionskurven ist jedoch zu entnehmen, dass das Absorptionsmaximum, welches bei  $p_H = 9,3$  bei  $490 \mu$  liegt, bei Erhöhung des  $p_H$ -Wertes auf 9,8 nach längeren Wellen  $\lambda_{max} = 505 \mu$  wandert. Ohne Zweifel gibt also der Ca-Komplex im  $p_H$ -Bereich um 9,5 ein Proton ab, woraus folgt, dass  $K_3'$  die Grösse von etwa  $10^{-9.5}$  besitzt. In der Tat kann man den richtigen Gang der Komplexbildungskonstante als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration erhalten, wenn für  $K_3'$  der Wert  $10^{-9.5}$  eingesetzt wird.

Bei Zugabe von  $Ca^{+2}$  zu einer Purpureatlösung vollzieht sich also die Komplexbildung nach der Gleichung:



Wegen der kleineren Acidität von  $H_4F^{-1}$  und  $H_3F^{-2}$  gegenüber den Komplexen  $[CaH_4F^{+1}]$  und  $[CaH_3F]$  sind zwischen  $p_H = 7$  und  $p_H = 13$  die Konzentrationsverhältnisse  $[H_4F^{-1}]/[H_3F^{-2}]$  und  $[H_3F^{-2}]/[H_2F^{-3}]$  grösser als  $[CaH_4F^{+1}]/[CaH_3F]$  und  $[CaH_3F]/[CaH_2F^{-1}]$ . Aus diesem Grunde ist der Vorgang (II) mit der Abgabe von Protonen verbunden. Die Zahl  $m$  wird dabei im allgemeinen nicht ganzzahlig sein.

Um den quantitativen Ausdruck für die Komplexbildungskonstante  $K_k^f$  als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration zu er-

halten, müssen wir lediglich in Gleichung (3) die Konzentration [Fr<sub>b</sub>] durch die Summe der Konzentrationen der metallfreien Partikeln, und [CaFr<sub>b</sub>] durch die Summe aller Komplexpartikeln ersetzen, so dass wir erhalten:

$$K_k^f = \frac{[\text{CaFr}_b]}{[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{Fr}_b]} = \frac{[\text{CaH}_4\text{F}^{+1}] + [\text{CaH}_3\text{F}] + [\text{CaH}_2\text{F}^{-1}]}{[\text{Ca}^{+2}] \cdot ([\text{H}_4\text{F}^{-1}] + [\text{H}_3\text{F}^{-2}] + [\text{H}_2\text{F}^{-3}])}$$

Unter Berücksichtigung der Definitionsgleichungen für  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_2'$  und  $K_3'$ , sowie für  $K_{k_1}^f = 400$ , erhalten wir schliesslich:

$$K_k^f = \frac{[\text{CaH}_4\text{F}^{+1}] \cdot \left(1 + \frac{K_2'}{(\text{H}^+)} + \frac{K_2' \cdot K_3'}{(\text{H}^+)^2}\right)}{[\text{Ca}^{+2}] [\text{H}_4\text{F}^{-1}] \left(1 + \frac{K_2}{(\text{H}^+)} + \frac{K_2 \cdot K_3}{(\text{H}^+)^2}\right)} = 400 \cdot \frac{1 + \frac{K_2'}{(\text{H}^+)} + \frac{K_2' \cdot K_3'}{(\text{H}^+)^2}}{1 + \frac{K_2}{(\text{H}^+)} + \frac{K_2 \cdot K_3}{(\text{H}^+)^2}} \quad (10)$$

$$(K_2 = 6,3 \cdot 10^{-10}, K_3 = 1,2 \cdot 10^{-11}; K_2' = 6,3 \cdot 10^{-9}, K_3' = 3,2 \cdot 10^{-10}).$$

Die Gleichung (10) liefert die punktiert gezeichnete Kurve der Figur 2. Sie gibt also die gemessenen Komplexbildungskonstanten so gut wieder, wie man es überhaupt nur erwarten kann, wenn man bedenkt, dass die verschiedenen Gleichgewichtskonstanten bei ungleichen ionalen Stärken gemessen worden sind, dass  $p_{\text{H}}$ -Messungen mit der Glaselektrode oberhalb  $p_{\text{H}} = 9$  mit besonderen Fehlern behaftet sind, und dass die Unbeständigkeit des Farbstoffes Schwierigkeiten bereitet.

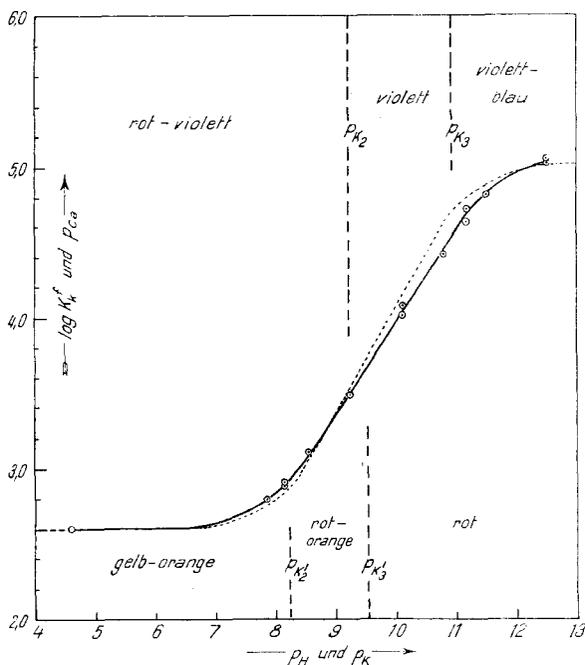


Fig. 2.

In der Figur 2 sind zudem die Werte von  $p_{K_2}$ ,  $p_{K_3}$ ,  $p_{K_2}'$  und  $p_{K_3}'$ , also die Umschlagskonstanten des Purpureates resp. der Ca-Komplexe als Säure-Basen-Indikatoren eingezeichnet. Ferner können wir die Ordinate auch interpretieren als denjenigen  $p_{Ca}$ -Wert, bei welchem genau die Hälfte des Purpureates als Komplex vorliegt, der Indikator also Zwischenfarbe zeigt; gilt doch nach Gleichung (3):

$$\log K_k^f = -\log [Ca^{+2}] = p_{Ca}$$

wenn:  $[CaFrb] = [Frb]$ .

Durch die gestrichelten, senkrechten Linien, welche auf der Abszisse die Aciditätskonstanten festlegen und durch die Umschlagskurve des Indikators wird die Figur 2 in Felder aufgeteilt, die den Existenzgebieten der am Komplex- und Aciditätsgleichgewicht teilnehmenden Partikeln entsprechen. Sie sind gemäss der Farbe der Partikeln bezeichnet, so dass das Diagramm dazu dienen kann, mit Hilfe der Farbnuance Aussagen über die Calciumionen-Konzentration zu machen, wenn der  $p_H$ -Wert bekannt ist.

### 3. Die Komplexbildung des Purpureates mit andern Metallen.

Das Murexid bildet, wie man durch Farbreaktionen zeigen kann, nicht nur mit  $Ca^{+2}$ , sondern auch mit vielen andern Metall-Ionen Komplexe.

Strontium- und Bariumionen, die wie das  $Ca^{+2}$  auch in alkalischen Lösungen vorkommen können, bewirken erst bei sehr hohen Konzentrationen von ca.  $10^{-1}$  eine geringe Farbänderung des Purpureates. Die Komplexbildungskonstanten mit diesen Metallen müssen also recht klein sein. Zudem unterscheidet sich die Lichtabsorption dieser Komplexe nur sehr wenig von derjenigen des metallfreien Purpureates. Dementsprechend stellten wir fest, dass die empfindliche Reaktion auf Calcium-Ionen mit Purpureat auch durch einen grossen Überschuss von  $Sr^{+2}$  und  $Ba^{+2}$  nicht gestört wird.

Magnesiumsalze erzeugen in neutralen oder schwach alkalischen Lösungen, im Gegensatz zu  $Ba^{+2}$  und  $Sr^{+2}$ , einen auffallend starken hypsochromen Farbeffekt von rotviolett nach gelb. Die Extinktionskurve einer Purpureatlösung bei Gegenwart von 2-m.  $\{MgCl_2\}$  bei einem  $p_H = 7$  zeigte jedoch, dass trotz der hohen Konzentration des Metalls neben dem Komplex noch erhebliche Mengen von unverändertem Purpureat vorhanden sind, woraus folgt, dass trotz des auffallenden Farbeffektes die Bildungskonstante des Magnesiumpurpureatkomplexes höchstens etwa den Wert von  $K_k^f = 1$  besitzt, also im Vergleich zur Bildungskonstanten des Ca-Komplexes klein ist. In alkalischen Lösungen ist die Reaktion aber etwas empfindlicher, beträgt doch bei  $p_H = 9,1$  die Bildungskonstante bereits  $\log K_k^f = 2,2$ . Bei noch wesentlich höheren  $p_H$ -Werten können wegen

beginnender Hydroxydfällung keine Messungen mehr ausgeführt werden.

Zink- und Cadmium-Ionen erzeugen wieder etwas beständigere Komplexe. Bei  $p_H = 6$ , in ungepufferter Lösung, wurden für die Bildungskonstanten recht genaue Werte erhalten, nämlich für den Zn-Komplex:  $\log K_k^f = 3,1$  und den Cd-Komplex:  $\log K_k^f = 4,2$ . Der Zn-Komplex ist rein gelb ( $\lambda_{\max} = 454 \text{ m}\mu$ ), während sich der orange gefärbte Cd-Komplex ( $\lambda_{\max} = 485 \text{ m}\mu$ ) im Spektrum kaum von demjenigen des  $\text{Ca}^{+2}$  unterscheidet.

Es ist vorauszusehen, dass auch die Purpureatkomplexe des  $\text{Zn}^{+2}$  und des  $\text{Cd}^{+2}$  mit der Erhöhung des  $p_H$ -Wertes stabiler werden. Leider ist es schwierig, Messungen in Lösungen oberhalb  $p_H = 6$  auszuführen, da die Komplexbildner, wie z. B.  $\text{NH}_3$ , die zur Verhinderung der Hydroxydfällung der Lösung zugesetzt werden müssen, ihrerseits mit dem Purpureat in Konkurrenz um das Metallion treten. So haben wir festgestellt, dass bei Zugabe von Ammoniak zu den neutralen Lösungen der beiden Purpureatkomplexe durch die Aminkomplexbildung das Metall dem Farbstoff entrissen wird, wobei wiederum die Farbe des metallfreien Purpureates erscheint. Dazu genügen beim Cd-Purpureat schon kleine Mengen  $\text{NH}_3$ , während man beim Zn-Purpureat viel mehr Ammoniak zugeben muss, um dem Farbstoffkomplex das Metall vollständig zu entreissen. Der Cd-Komplex kann in neutraler Lösung auch durch Zugabe grösserer Mengen von Chlorid-Ionen zerlegt werden, was völlig übereinstimmt mit dem von uns gemessenen Wert von  $\log K_k^f = 4,2$  und den Bildungskonstanten der Chlorokomplexe des  $\text{Cd}^{+2}$  <sup>1)</sup>.

Das  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ion liefert offenbar noch stabilere Komplexe als  $\text{Cd}^{+2}$  und  $\text{Zn}^{+2}$ , da selbst in ammoniakalischen Lösungen das Murexid ausgezeichnet auf  $\text{Cu}^{+2}$  anspricht. Demnach muss die Bildungskonstante des Komplexes in ammoniakalischer Lösung mindestens  $10^{+15}$  betragen <sup>2)</sup>. Auffallend ist, dass die Extinktionskurve des Kupferkomplexes ( $\lambda_{\max} = 478 \text{ m}\mu$ ) bei  $p_H = 6$  im sichtbaren Spektralgebiet wiederum beinahe mit derjenigen des Ca-Komplexes zusammenfällt.

$\text{Cu}^{+2}$  lässt sich in ammoniakalischer Lösung mit Murexid als Indikator glänzend titrieren.

Deutliche Farbumschläge in neutraler Lösung erzeugen ausserdem die folgenden Ionen:  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{-3}$ ,  $\text{Mn}^{-2}$ ,  $\text{Sn}^{-2}$ , während  $\text{Pb}^{+2}$  und  $\text{UO}_2^{+2}$  nur geringen Einfluss haben. Dagegen lässt ein Zusatz von  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ , Alaun, Chromalaun und Titansulfat die Farbe des Purpureates unverändert.

<sup>1)</sup> Ido Leden, Diss. Lund 1943.

<sup>2)</sup> J. Bjerrum: Untersuchungen über Kupferammoniakverbindungen I, II, III, D. Kgl. Danske Vidensk. Selskab, Mat.-fys. Medd. XI No. 5 (1931), XI No. 10 (1932), XII No. 15 (1934), und J. Bjerrum: Metal Ammine Formation in Aqueous Solution — Theory of the Reversible Step Reactions; Doctoral thesis, Copenhagen 1941.

#### 4. Die Lichtabsorption des Purpureates und seiner Komplexe.

Die Figur 3 zeigt die Absorptionsspektren des Purpureates  $H_4F^{-1}$  (Kurve 1) und seiner Ionisationsstufe  $H_2F^{-3}$  (Kurve 5). Die drei Banden der neutralen Lösung bei  $\lambda_{\max_1} = 247 \text{ m}\mu$ ,  $\lambda_{\max_2} = 325 \text{ m}\mu$ ,  $\lambda_{\max_3} = 522 \text{ m}\mu$  werden also durch den Austritt der zwei Imidoprotonen der Purpursäure nach längeren Wellen verschoben:  $\lambda_{\max_1} = 252 \text{ m}\mu$ ,  $\lambda_{\max_2} = 342 \text{ m}\mu$ ,  $\lambda_{\max_3} = 545 \text{ m}\mu$ .

Die Extinktionskurven der Metallkomplexe lassen eine hypochrome Verschiebung der Banden 1 und 3 erkennen, wogegen die mittlere Bande ihre Lage beibehält, bei der Komplexbildung aber erniedrigt wird. Ein Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des Anions der Methindibarbitursäure (III), welches eine dem Ion  $H_4F^{+1}$  des Murexids (I) entsprechende mesomere Partikel darstellt, ist sehr aufschlussreich.

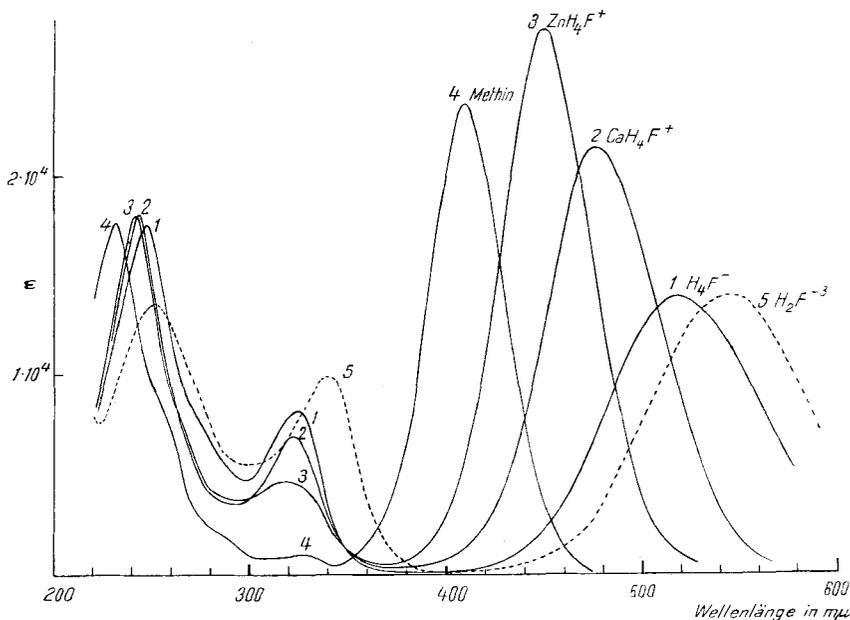
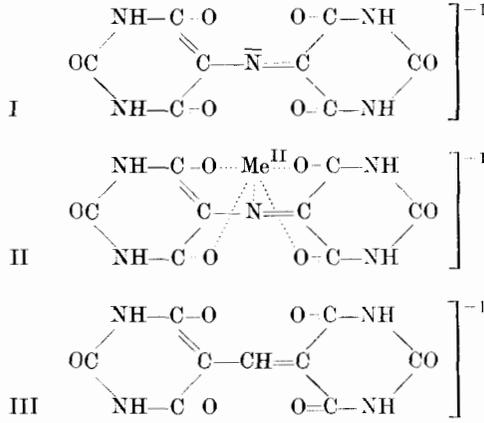


Fig. 3.

Die zitronengelbe Lösung des Methindibarbiturates<sup>1)</sup> zeigt die längstwellige Absorption, eine schmale, hohe Bande an der Grenze des Sichtbaren bei  $\lambda_{\max} = 413 \text{ m}\mu$ . Ihr Absorptionsspektrum unterscheidet sich von demjenigen des Purpureates prinzipiell dadurch, dass die mittlere Bande bei ca.  $320 \text{ m}\mu$  fast vollständig fehlt. Es ist

<sup>1)</sup> Herstellung und Beschreibung s. eine nächste Arbeit.

nun sehr auffallend, wie bei der Komplexbildung das Absorptionsspektrum des Purpureatsystems sich demjenigen des Methins nähert,



indem die längstwellige Absorptionsbande nach violett rückt und zugleich höher und schmaler wird, während die mittlere Absorptionsbande an Intensität abnimmt. Es liegt nahe, anzunehmen, dass das einsame Elektronenpaar des Azinstickstoffes, welches beim Methin

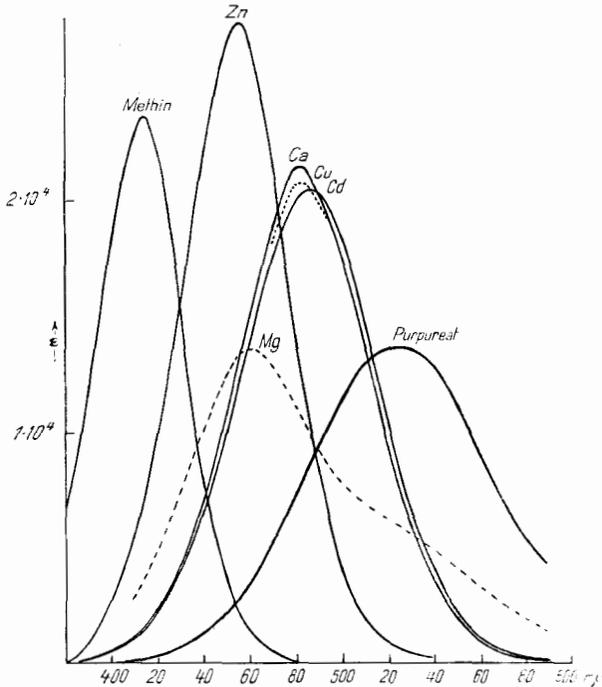


Fig. 4.

vollständig fehlt, für das Auftreten der mittleren Bande verantwortlich ist und die Verbreiterung, Erniedrigung und Verlagerung der längstwelligsten Bande gegen Rot zur Folge hat. Bei der Komplexbildung wird, wie es in der Formel II zum Ausdruck kommt, jenes Elektronenpaar durch das Metall blockiert, aber offenbar nicht so vollständig wie durch das Proton der =CH-Gruppe des Methindibarbiturates. So wird es verständlich, dass die Komplexbildung das Spektrum in der beschriebenen Art und Weise verändert.

Genau so wie früher<sup>1)</sup> können wir auch hier wieder feststellen, dass kein einfacher Zusammenhang zwischen optischer Wirksamkeit der Ionen und der Stabilität ihrer Komplexe besteht. Wie Figur 4 zeigt, bewirkt das  $Mg^{+2}$  eine bedeutend stärkere Verschiebung der Absorptionsbande als das  $Ca^{+2}$ , welches aber viel stabilere Komplexe bildet. Desgleichen sind  $Cu^{+2}$  und  $Cd^{+2}$  die besseren Komplexbildner als das optisch wirksamere  $Zn^{+2}$ . Wie in der früher genannten Arbeit<sup>1)</sup>, drängt sich auch hier der Zusammenhang zwischen dem Ionenradius des  $Me^{+2}$  und dem Absorptionsspektrum des entsprechenden Komplexes auf, denn  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  und  $Ca^{+2}$ , die ungefähr gleich gross sind, liefern Komplexe, welche alle sehr ähnlich absorbieren, während die bedeutend kleineren Ionen  $Mg^{+2}$  und  $Zn^{+2}$  die Bande nach kürzeren Wellen verschieben.

### Zusammenfassung.

Calciumionen vereinigen sich mit Purpureat im Verhältnis von 1:1 zu einem Komplex, dessen Bildungskonstante spektralphotometrisch bei verschiedenen  $p_H$ -Werten ermittelt worden ist. Die Abhängigkeit dieser Komplexbildungskonstanten von der Wasserstoffionenkonzentration konnte quantitativ aus den Aciditätskonstanten des Purpureates, sowie derjenigen der komplexen Partikeln hergeleitet werden. Es werden ferner Werte für die Bildungskonstanten der Purpureatkomplexe von  $Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  und  $Cu^{+2}$  mitgeteilt. Bei der Komplexbildung verändert sich das Absorptionsspektrum in charakteristischer Weise, indem die Spektren der Komplexe demjenigen des Methindibarbiturates ähnlich werden. Zwischen dem Ausmass der spektralen Veränderung und der Grösse der Komplexbildungskonstanten besteht kein einfacher Zusammenhang.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

<sup>1)</sup> *Willi und Schwarzenbach, Helv. 32, 1046 (1949).*