

204. Komplexe XVI.

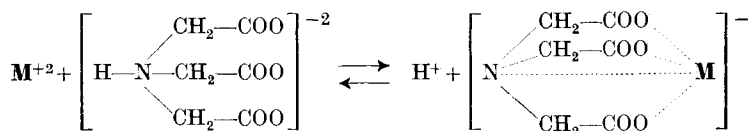
Die Bestimmung der Bildungskonstanten besonders stabiler Komplexe der Imino-diessigsäure-Derivate

von H. Ackermann und G. Schwarzenbach.

(17. VI. 49.)

1. Allgemeines.

Bei der wichtigsten Methode, die uns zur Ermittlung der Bildungskonstanten von Metallkomplexen zur Verfügung steht, wird mit Hilfe von p_{H} -Messungen das Gleichgewicht einer Austauschreaktion zwischen Metallion und Wasserstoffion bestimmt¹⁾. Die Reaktion, die wir z. B. für die Erdalkalikomplexe der Nitrilo-triessigsäure H_3X verwendet haben, lautet folgendermassen:



oder abgekürzt: $\text{M}^{+2} + \text{HX}^{-2} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{MX}^{-}$ (I)

Das Gleichgewicht der Reaktion (I) liegt derart, dass beim Einbringen von MX^{-} , HX^{-2} und Metallionen in vergleichbaren Konzentrationen (ca. 10^{-3} Mol./Liter) der Vorgang nur in geringem Ausmass vor sich geht und sich eine Wasserstoffionenkonzentration zwischen 10^{-4} und 10^{-10} einstellt. Eine einfache p_{H} -Messung genügt dann, um die Gleichgewichtskonstante \mathbf{K}_I der Reaktion (I) mit Hilfe der in die Lösung gebrachten Konzentrationen von M^{+2} , HX^{-2} und MX^{-} angeben zu können: Die im Gleichgewichtszustand in der Lösung vorhandenen Konzentrationen $[\text{M}^{+2}]$, $[\text{HX}^{-2}]$ und $[\text{MX}^{-}]$ berechnen sich aus den eingebrachten Konzentrationen durch Addition oder Subtraktion von $[\text{H}^+]$ bzw. $[\text{OH}^{-}]$, die in diesem Fall aber so klein sind, dass sie nur ein Korrekturglied bedeuten.

Ist \mathbf{K}_I bekannt, so kann man die Bildungskonstante \mathbf{K}_{MX} des Komplexes MX^{-} leicht nach Gleichung (1) berechnen²⁾:

$$\mathbf{K}_I = \mathbf{K}_{\text{MX}} \cdot \mathbf{K}^{\text{X}} \quad (1)$$

wobei:

$$\mathbf{K}_{\text{MX}} \equiv \frac{[\text{MX}^{-}]}{[\text{M}^{+2}] \cdot [\text{X}^{-3}]} \quad \text{und:} \quad \mathbf{K}^{\text{X}} \equiv \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{X}^{-3}]}{[\text{HX}^{-2}]}$$

¹⁾ G. Schwarzenbach und Mitarbeiter, Helv. **28**, 828, 1133 (1945); **29**, 364 (1946); **30**, 1303 (1947); **31**, 1029 (1948).

²⁾ Mit \mathbf{K}_A wollen wir allgemein die Bildungskonstante der Partikel A und mit \mathbf{K}^{B} die Aciditätskonstante des Protonendonators HB bezeichnen. Alles sind Konzentrationskonstanten in einem Lösungsmittel konstanter ionaler Stärke.

Dieser einfache Weg zur Ermittlung der Bildungskonstanten K_{MX} des Komplexes MX ist aber nur gangbar, wenn diese nicht zu gross ist; denn mit grösser werdendem K_{MX} verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion (I) immer mehr nach rechts, wobei die Konzentration von M^{+2} bzw. HX^{-2} schliesslich so klein wird, dass sie sich bei der gegebenen Genauigkeit der experimentellen Daten nicht mehr mit genügender Sicherheit berechnen lässt. Der gleichen Schwierigkeit begegnet man ja auch bei der Bestimmung der Aciditätskonstanten von Säuren, deren Puffergebiet unterhalb $p_H = 2$ liegt. Im Fall der Austauschreaktion (I) mit Nitrilo-triacetat und andern Komplexonen tritt bei der Verlagerung des Gleichgewichts nach rechts noch eine Komplikation hinzu, indem das p_H in die Puffergebiete der Carboxylgruppen der Aminocarbonsäuren ($HX^{-2} \rightarrow H_2X^-$ und $H_2X^- \rightarrow H_3X$) absinkt, so dass noch zwei weitere Teilchen berücksichtigt werden müssen. Zudem ist es nicht ausgeschlossen, dass in diesen stark sauren Lösungen auch Hydrogenkomplexe von der Zusammensetzung MHX und MH_2X^+ auftreten.

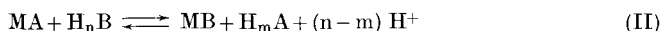
Es hat sich gezeigt, dass Bildungskonstanten der Nitrilo-triacetatkomplexe, die grösser sind als ca. 10^{+8} , nicht mehr bestimmt werden können. Für die Komplexe der Äthylendiamin-tetraessigsäure liegt diese obere Grenze bei ca. 10^{11} . Während nun die Alkali- und Erdalkalitionen Komplexe mit kleineren Bildungskonstanten bilden, sind die Schwermetallkomplexe durchwegs stabiler¹⁾, so dass ihre Bildungskonstanten bis jetzt nicht bestimmt werden konnten.

Die Schwierigkeit liegt, wie wir gezeigt haben, darin, dass bei sehr stabilen Komplexen das Gleichgewicht (I) zu weitgehend rechts liegt. Es kann nun aber wieder mehr nach links verschoben werden, indem man das Komplexon z. B. HX^{-2} , nicht mit dem Metallion selbst (d. h. seinem Aquokomplex) ins Gleichgewicht setzt, sondern entweder mit einem schwerlöslichen Salz oder mit einem Hilfskomplex von M , so dass die Konzentration $[M^{+2}]$ sehr klein wird. Durch diese Verschiebung des Gleichgewichts erreicht man, dass sich der Vorgang wiederum in einem günstigeren p_H -Gebiet abspielt.

Da schwerlösliche Metallsalze mit einer über grössere p_H -Bereiche stöchiometrischen Zusammensetzung schwierig zu finden sind und sich heterogene Gleichgewichte sehr langsam einstellen, haben wir versucht, die kleine Metallionkonzentration durch einen Hilfskomplex festzulegen. Ein solcher muss sorgfältig ausgelesen werden, da er verschiedenen Bedingungen zu genügen hat. Komplexe mit einfachen Liganden A^v : $MA_n^{2+n \cdot v}$, haben als Hilfskomplexe den Nachteil, dass wir alle möglichen Stufen MA , MA_2 bis MA_n berücksichtigen müssen. Deshalb ist es günstiger, als Hilfskomplex wiederum einen Chelatkomplex zu wählen, dessen basischer Partner, ähnlich wie die

¹⁾ G. Schwarzenbach und W. Biedermann, Helv. **31**, 331 (1948).

Komplexonsubstanzen, mehrere Ligandgruppen trägt und der deshalb die einfache Zusammensetzung MA besitzt. Die Austauschreaktion zwischen dem Hilfskomplexparker A und dem Komplexon B wird dann allgemein lauten, wenn wir die Ladungen weglassen:



Soll dieses Gleichgewicht mit Hilfe von p_H -Messungen aufklärbar sein, so müssen bei der Reaktion Wasserstoffionen entstehen oder verschwinden, d. h. n darf nicht gleich m sein, und die Gleichgewichtskonstante K_{II} der Reaktion (II) muss so gross sein, dass sich bei Anwesenheit von MA, MB, $H_n B$ und $H_m A$ in ähnlichen Konzentrationen ein p_H zwischen 4 und 10 einstellt. Wenn dem so ist, lassen sich bestimmte Mengen der beiden Komplexe MA und MB sowie der beiden Protonendonatoren $H_m A$ und $H_n B$ in Lösung bringen, ohne dass es zu einem wesentlichen Umsatz nach (II) kommt, und eine einfache p_H -Messung wird dann die Gleichgewichtskonstante K_{II} ergeben. Aus dieser kann man mit Hilfe der p_K -Werte von $H_m A$ und $H_n B$ sowie der Bildungskonstanten von MA nach Gleichung (2) die Bildungskonstante von MB ausrechnen.

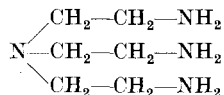
$$K_{II} \equiv \frac{[H]^{(n-m)} \cdot [MB] \cdot [H_m A]}{[MA] \cdot [H_n B]} = \frac{K_{MB} \cdot K^B}{K_{MA} \cdot K^A} \quad (2)$$

wobei:

$$K_{MA} \equiv \frac{[MA]}{[M] \cdot [A]}, \quad K_{MB} \equiv \frac{[MB]}{[M] \cdot [B]}, \quad K^A \equiv \frac{[H]^m \cdot [A]}{[H_m A]}, \quad K^B \equiv \frac{[H]^n \cdot [B]}{[H_n B]}$$

Die beiden Komplexe MA und MB sind, wie es in der Gleichung (2) zum Ausdruck kommt, vollkommen gleichwertig, und man kann deshalb entweder K_{MA} mit Hilfe von K_{MB} erhalten oder umgekehrt.

Im Triamino-triäthylamin (tren) mit der nebenstehenden Strukturformel, haben wir einen Komplexparker gefunden, der beim Umsatz mit den Komplexen der Komplexonsubstanzen alle nötigen Bedingungen erfüllt¹⁾. Mit Hilfe dieses Tetramins lassen sich, wie wir nun zeigen wollen, die Bildungskonstanten der Schwermetallkomplexe der Nitrilo-triessigsäure und der Äthylendiamin-tetraessigsäure sowie anderer Derivate der Imino-diessigsäure erhalten.



2. Die p_K -Werte von $H_3\text{tren}^{+3}$.

Bei der Herstellung des Triamino-triäthylamins nach *Ristenpart*²⁾ durch Einleiten von Ammoniakgas in geschmolzenes Bromäthyl-phtali-

¹⁾ *F. G. Mann* und *W. J. Pope* [Soc. **1926**, 482] haben dieses Tetramin als Komplexbildner bereits bei präparativen Studien verwendet.

²⁾ B. **29**, 2531 (1896).

mid und nachfolgender Abspaltung der Phtalsäurereste des Kondensationsproduktes, erhält man das Trihydrochlorid $\{[H_3tren] Cl_3\}$, dessen Kation die Konstitution eines Nitrilo-triäthyl-triammoniumions haben muss. Ein viertes Proton nimmt das Tetramin erst in konz. Salzsäure auf, weil die stark acidifizierend wirkenden Ammoniumgruppen die Basizität des zentralen Stickstoffatoms stark herabsetzen.

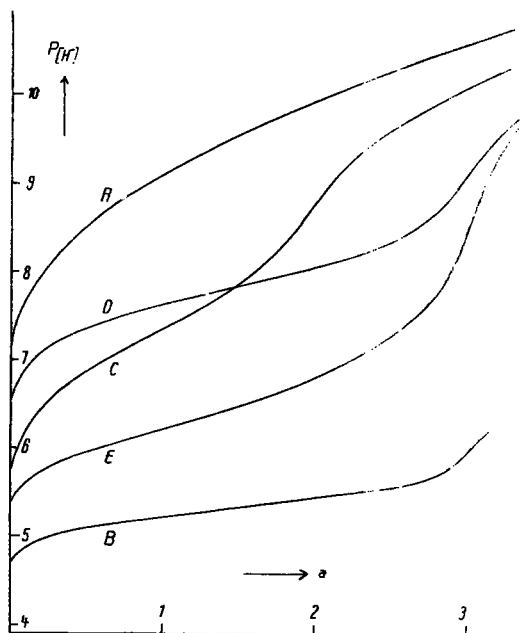
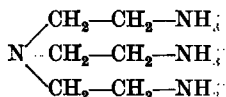


Fig. 1.

Neutralisationskurven von Nitrilo-triäthyl-triammonium-ion.

- A: H_3tren^{+3} allein. B: H_3tren^{+3} mit Überschuss von Zn^{+2} . C: $H_3tren^{+3} + ZnX^-$.
 D: $H_3tren^{+3} + ZnY^{-2}$ mit Überschuss von Mg^{+2} . E: $H_3tren^{+3} + ZnX^- + Fe^{+2}$.

Die Kurve A der Fig. 1 zeigt die Neutralisationskurve der drei-protonigen Kationsäure $[H_3tren]^{+3}$ in 0,1-n. KCl als Lösungsmittel konstanter ionaler Stärke. Die Abgabe der drei Protonen erfolgt zwischen p_H 8 und 11 in Puffergebieten, die sich stark überlappen. Für die Berechnung von K_1 , K_2 und K_3 , den scheinbaren Ionisationskonstanten von H_3tren^{+3} , H_2tren^{+2} und $Htren^+$, wurden 9 Punkte der Neutralisationskurve ausgewählt und zunächst aus dem scheinbaren Neutralisationsgrad a (= Abszissenwert) der wahre Neutralisationsgrad g ausgerechnet, der angibt, wieviele Protonen tatsächlich vom

H₃tren⁺³ abgegeben worden sind. Die Gleichung (3) gibt die Bedeutung von g wieder:

$$g \equiv a + \frac{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{c_s} = \frac{[\text{H}_2\text{tren}^{+2}] + 2[\text{Htren}^+] + 3[\text{tren}]}{[\text{H}_3\text{tren}^{+3}] + [\text{H}_2\text{tren}^{+2}] + [\text{Htren}^+] + [\text{tren}]} \quad (3)$$

Wenn man die Definitionsgleichungen für **K**₁, **K**₂ und **K**₃ berücksichtigt, erhält man aus (3) die Beziehung (4):

$$g = \frac{\mathbf{K}_1/[\text{H}^+] + 2 \cdot \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{K}_2/[\text{H}^+]^2 + 3 \cdot \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{K}_3/[\text{H}^+]^3}{1 + \mathbf{K}_1/[\text{H}^+] + \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{K}_2/[\text{H}^+]^2 + \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{K}_3/[\text{H}^+]^3} \quad (4)$$

in welche wir die neuen Unbekannten: x = **K**₁, y = **K**₁ · **K**₂, z = **K**₁ · **K**₂ · **K**₃ einführen und umformen:

$$x \cdot \frac{g-1}{[\text{H}^+]} + y \cdot \frac{g-2}{[\text{H}^+]^2} + z \cdot \frac{g-3}{[\text{H}^+]^3} + g = 0 \quad (5)$$

Durch Einsetzen von drei Wertepaaren von g und [H⁺] erhält man drei individuelle Gleichungen für x, y und z, welche für eine Reihe von Kombinationen mit Hilfe der Determinanten gelöst wurden. Die Mittelwerte der ausgezeichnet miteinander übereinstimmenden Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

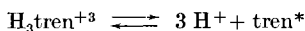
Tabelle 1.

Negative Logarithmen der scheinbaren Ionisationskonstanten des Nitrilo-triäthyl-triammonium-ions H₃tren⁺³ in 0,1-n. KCl als Lösungsmittel bei 20°.

p _{K₁} = 8,56	p _{K₂} = 9,59	p _{K₃} = 10,29
-----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------

3. Die Komplexbildung des Triamino-triäthylamins¹⁾.

Die Kurve B der Figur 1 zeigt die Neutralisationskurve von H₃tren⁺³ bei Gegenwart eines etwa 10fachen Überschusses von Zn⁺². Die Protonen treten nun nicht mehr zwischen p_H = 8 und 11 aus, sondern innerhalb eines ungewöhnlich flachen Puffergebietes zwischen 5 und 5,6. Dieses flache Puffergebiet entspricht genau einer Säure, welche drei Protonen in einem einzigen Schritt verliert. Es sieht also so aus, als ob H₃tren⁺³ bei Gegenwart von Zn⁺² kurz oberhalb p_H = 5 plötzlich in tren übergehen würde, ohne irgendwelche Zwischenstufen, also H₂tren⁺² und Htren⁺ zu bilden:



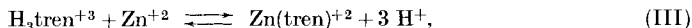
$$\mathbf{K}' = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{tren}^*]}{[\text{H}_3\text{tren}^{+3}]} = [\text{H}^+]^3 \cdot \frac{g}{3-g} \quad (6)$$

wobei g wiederum die Bedeutung von $a + \frac{[\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{c_s}$ hat.

Vom Punkt a = 3/4 (≅ g) der Neutralisationskurve B bis zum Punkt a = 9/4 (≅ g) verändert sich der p_H-Wert nur von 5,16 bis 5,48, d. h. nur um 0,32 Einheiten, was genau der Gleichung (6) entspricht. Für **K'** finden wir aus verschiedenen Punkten der Kurve B: **K'** = 10^{-15,96}.

¹⁾ Vgl. H. Ackermann, J. E. Prue und G. Schwarzenbach, Nature **163**, 723 (1949).

Natürlich handelt es sich bei \mathbf{K}' nur scheinbar um eine einfache Aciditätskonstante, denn die Partikel (tren) kann erst oberhalb $p_{\text{H}} = 10$ in wesentlicher Menge auftreten. In Wirklichkeit findet bei der Neutralisation von $\text{H}_3\text{tren}^{+3}$ in Gegenwart von Zinkionen die folgende Komplexbildung statt:



tren* ist somit identisch mit $\text{Zn}(\text{tren})^{+2}$ und die Kurve B hat nur deshalb genau die Form der Neutralisationskurve einer einfachen dreiprotonigen Säure, weil das komplexbildende Metall im Überschuss zugegeben worden ist und mit guter Annäherung: $[\text{Zn}^{+2}] = c_m = \text{konst.}$ gesetzt werden kann. Aus \mathbf{K}' erhält man die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (III) und aus dieser durch Kombination mit den drei Aciditätskonstanten von $\text{H}_3\text{tren}^{+3}$ die Bildungskonstante des Komplexes $\text{Zn}(\text{tren})^{+2}$:

$$\mathbf{K}_{\text{III}} = \frac{\mathbf{K}'}{c_m}, \quad \mathbf{K}_{\text{Zntren}} = \frac{\mathbf{K}_{\text{III}}}{\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{K}_3} \quad (7)$$

Auf diese Weise erhält man für $\mathbf{K}_{\text{Zntren}}$ den Wert $10^{14.50}$. Dieser Wert ist aber dadurch etwas verfälscht, dass die ionale Stärke der Lösung durch den erheblichen Zusatz von Zinksulfat etwas grösser als 0,1 geworden ist. Einen bessern Wert für $\mathbf{K}_{\text{Zntren}}$ haben wir aus der Neutralisationskurve eines äquimolekularen Gemisches von $\{[\text{H}_3\text{tren}]\text{Cl}_3\}$ und $\{\text{ZnSO}_4\}$ ($c_m = c_s = 10^{-3}$) erhalten, da die ionale Stärke einer solchen Lösung sich nur sehr wenig von der des Lösungsmittels (0,1-n. KCl) unterscheidet. Für jeden Neutralisationsgrad α gelten nun die folgenden Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} c_s &= \alpha \cdot [\text{H}_3\text{tren}^{+3}] + [\text{Mtren}^{+2}] \\ \alpha \cdot c_s + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] &= g \cdot c_s = \beta \cdot [\text{H}_3\text{tren}^{+3}] + 3 \cdot [\text{Mtren}^{+2}] \\ c_m = c_s &= [\text{M}^{+2}] + [\text{Mtren}^{+2}]; \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

wobei:

$$\alpha \equiv 1 + \frac{\mathbf{K}_1}{[\text{H}^+]} + \frac{\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{K}_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{K}_3}{[\text{H}^+]^3}$$

und:

$$\beta \equiv \frac{\mathbf{K}_1}{[\text{H}^+]} + \frac{2 \cdot \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{K}_2}{[\text{H}^+]^2} + \frac{3 \cdot \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{K}_3}{[\text{H}^+]^3}$$

Durch Auflösen dieser Gleichungen erhält man einen allgemeinen Ausdruck für die Berechnung von $\mathbf{K}_{\text{Mtren}}$:

$$\mathbf{K}_{\text{Mtren}} \equiv \frac{[\text{Mtren}]}{[\text{M}] \cdot [\text{tren}]} = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot (3\alpha - \beta) (\alpha \cdot g - \beta)}{c_s \cdot \mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{K}_3 \cdot \alpha (3 - g)^2} \quad (9)$$

Wir haben Neutralisationskurven von $\text{H}_3\text{tren}^{+3}$ in Gegenwart äquimolekularer Mengen von Zn^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} und Cu^{+2} aufgenommen und diese mit Hilfe von Gleichung (9) ausgewertet.

Die aus verschiedenen Punkten ein und derselben Kurve erhaltenen Resultate stimmten ausgezeichnet miteinander überein. Die Mittelwerte sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

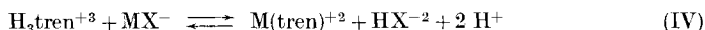
Logarithmen der Bildungskonstanten der Komplexe $M(\text{tren})^{+2}$ in 0,1-n. KCl als Lösungsmittel bei 20°.

M	=	Zn ⁺²	Ni ⁺²	Fe ⁺²	Cu ⁺²
lg $K_{M\text{tren}}$	=	14,65	14,68	8,78	18,98

Die Resultate zeigen, dass die Schwermetallkomplexe des Tetramins tren sehr stabil sind. Hingegen bilden die Erdalkalien bei den verwendeten Konzentrationen noch keine Assoziate mit Triamino-triäthylamin, denn ein Zusatz einer äquimolekularen Menge Erdalkalisalz verändert die Neutralisationskurve der Kationsäure $H_3\text{tren}^{+3}$ nicht merklich.

4. Der Austausch des Metalls zwischen Komplexon und Triamino-triäthylamin.

Bei vielen zweiwertigen Schwermetallionen ist der Nitrilo-triacetatkomplex MX^- in saurer Lösung stabiler als der Komplex mit Triamino-triäthylamin $M(\text{tren})^{+2}$, während es in alkalischer Lösung umgekehrt ist. Mischt man MX^- und $H_3\text{tren}^{+3}$ miteinander, so tritt vorerst keine Reaktion ein. Fügt man zum Gemisch nun aber OH^- , so wechselt das Metall vom Komplexpartner X^{-3} zum tren hinüber, gemäss folgender Reaktion:



Bei der Titration eines äquimolekularen Gemisches von $H_3\text{tren}^{+3}$ und ZnX^- wird beispielsweise die Kurve C der Figur 1 erhalten. Das Komplexion ZnX^- würde bis hinauf zum p_H -Wert = 10 keine Hydroxylionen verbrauchen, wenn es allein in der Lösung anwesend wäre, während $H_3\text{tren}^{+3}$ allein die Neutralisationskurve A ergeben würde. Ein Gemisch von ZnX^- und $H_3\text{tren}^{+3}$ verhält sich also ganz anders als die einzelnen Bestandteile, indem zwischen $p_H = 6$ und 8 zwei Äquivalente der Masslösung aufgenommen werden, was nur mit der Reaktion (IV) erklärbar ist. Der Grund, weshalb nicht drei, sondern nur zwei Protonen neutralisierbar sind, ist darin zu suchen, dass die Nitrilo-triessigsäure H_3X zwischen $p_H = 3$ und 10 als HX^{-2} vorliegt. Findet das Hinüberwechseln des Metalls vom X^{-3} zum tren in diesem p_H -Gebiet statt, so muss das Nitrilo-triacetat ein Proton aufnehmen, sobald es vom Metall abgelöst wird.

Aus jedem Punkt der Kurve C zwischen den Abszissenwerten 0 und 2 kann die Gleichgewichtskonstante des Vorganges (IV) erhalten werden:

$$K_{IV} = \frac{[H^+]^2 \cdot [HX] \cdot [M\text{tren}]}{[H_3\text{tren}] \cdot [MX]} \quad (10)$$

Von den in (10) einzusetzenden Konzentrationen wird $[H^+]$ aus der Kurve abgelesen und die vier andern mit Hilfe der folgenden Beziehungen erhalten:

$$\left. \begin{aligned} \text{Gesamtkonzentration d. Metalls: } c_m = c &= [HX^-] + [Mtren^{+2}] + [M^{+2}] \\ \text{Gesamtkonzentration v. (tren): } c_{tren} = c &= \alpha \cdot [H_3tren^{+3}] + [Mtren^{+2}] \\ \text{Gesamtkonzentration v. Komplexon: } c_x = c &= \gamma \cdot [HX^{-2}] + [MX^-] \\ \text{Neutralisationsgrad: } a \cdot c + [H^+] - [OH^-] &= g \cdot c = 3 \cdot [Mtren^{+2}] + \beta \cdot [H_3tren^{+3}] \\ &\quad - \delta \cdot [HX^{-2}], \end{aligned} \right\} (11)$$

wobei:

$$\begin{aligned} \alpha &\equiv 1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{[H^+]^3} \\ \beta &\equiv \frac{K_1}{[H^+]} + 2 \cdot \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} + 3 \cdot \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{[H^+]^3} \\ \gamma &\equiv 1 + \frac{K_3^x}{[H^+]} + \frac{[H^+]}{K_2^x} + \frac{[H^+]^2}{K_1^x \cdot K_2^x} \\ \delta &\equiv 1 + 2 \frac{[H^+]}{K_2^x} + 3 \cdot \frac{[H^+]^2}{K_1^x \cdot K_2^x} \end{aligned}$$

K_1, K_2, K_3 bzw. K_1^x, K_2^x, K_3^x sind die Aciditätskonstanten von H_3tren bzw. H_3X .

Für die numerische Auswertung kann $[M^{+2}]$ in der ersten der vier Gleichungen von (11) gestrichen werden, weil nur der 10⁵te Teil des Metalls nicht in komplexer Bindung vorliegt.

Nachdem die Gleichgewichtskonstante K_{IV} bekannt ist, findet man die Bildungskonstante des Nitrilo-triacetatkomplexes nach (12):

$$K_{MX} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_{Mtren}}{K_3^x \cdot K_{IV}} \quad (12)$$

In dieser Art und Weise wurden die Bildungskonstanten der Zinkkomplexe von Nitrilo-triessigsäure, β -Alanin-diessigsäure, Taurin-diessigsäure und β -Aminoäthyl-phosphonsäure-diessigsäure bestimmt. Zur Berechnung wurden jeweils 6 Punkte der Neutralisationskurve eines äquimolekularen Gemisches von H_3tren^{+3} und MX^- mit einer Konzentration von 10^{-3} in 0,1-n. KCl als Lösungsmittel benutzt. Diese 6 Einzelwerte stimmten ausgezeichnet miteinander überein, so dass der Fehler der Zahlen, die in der Tabelle 3 zusammengestellt worden sind, $\pm 0,05 p_K$ -Einheiten nicht übersteigen dürfte.

Aus der Gleichung (12) ist die Leistungsfähigkeit der Methode zu ersehen. Das Produkt der drei Aciditätskonstanten von H_3tren^{+3} : $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$ hat den Wert von etwa 10^{-28} . Bei K_3^x handelt es sich um die letzte Aciditätskonstante des Komplexons, welche die Acidität des am Stickstoff sitzenden Protons der Iminodiacetatgruppe misst, und bei allen Komplexonen einen Wert von etwa 10^{-10} hat. Die Reaktion (IV) muss aber die Bedingung erfüllen, zwischen $p_H = 4$ und $8,5$

Tabelle 3¹⁾.

Logarithmen der Bildungskonstanten der Zink-Komplexe einiger Komplexverbindungen. 0,1-n. KCl als Lösungsmittel bei 20°.

Komplexon	log · K_{ZnX}
Nitrilo-triessigsäure (Cim α)	10,49
β -Alanin-diessigsäure (Cim β)	10,07
Taurin-diessigsäure (Sim β)	7,05
β -Aminoäthyl-phosphonsäure-diessigsäure (Pim β) . .	11,24

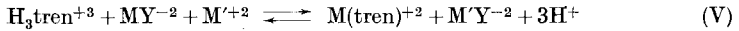
zu puffern, denn unterhalb $p_H = 4$ treten die in der Einleitung erwähnten Schwierigkeiten auf und oberhalb $p_H = 8,5$ wirkt sich das Puffergebiet von H_3tren^{+3} so aus, dass in der zweiten Gleichung der Beziehungen (11) $\alpha \cdot [H_3tren^{+2}]$ unverhältnismässig gross und deshalb $[Mtren^{+2}]$ sehr klein und ungenau wird. Bei Berücksichtigung dieser Grenzen für $[H^+]$ in Gleichung (10) findet man, dass die Gleichgewichtskonstante K_{IV} nicht ausserhalb der Grenzen 10^{-8} und 10^{-17} liegen darf. Dementsprechend muss (nach Gleichung (12)) das Verhältnis der Bildungskonstanten von MX^- und $Mtren^{+2}$: K_{MX}/K_{Mtren} zwischen 10^{-10} und 10^{-1} liegen. Diese Bedingung ist bei den meisten Schwermetallkomplexen der Komplexe mit nur einem basischen Stickstoff erfüllt. Hingegen sind die Schwermetallkomplexe der Äthylendiamin-tetraessigsäure derart stabil, dass das genannte Konstantenverhältnis grösser als 1 wird, d. h. man kann selbst in alkalischer Lösung den Komplex MY^{-2} nicht mehr mit $tren$ umsetzen. Wie man trotzdem mit Hilfe des Triamino-triäthylamins zur Kenntnis der Bildungskonstanten der Äthylendiamin-tetraacetatkomplexe kommen kann, soll im folgenden Abschnitt 5 gezeigt werden.

5. Der Austausch des Komplexons zwischen zwei Metallionen.

Mit Hilfe eines einfachen Kunstgriffes kann die im Abschnitt 4 beschriebene Methode auch für die Ermittlung der sehr stabilen Komplexe mit Äthylendiamin-tetraacetat MY^{-2} verwendet werden: Man gibt zum Gemisch von MY^{-2} und H_3tren^{+3} noch ein zweites Metallion M' hinzu, das mit Triamino-triäthylamin entweder überhaupt keinen Komplex bildet, oder wenigstens nicht bei den p_H -Werten des auszumessenden Puffergebietes. Dadurch erreicht man, dass beim Austausch von Y^{-4} durch $tren$ als Ligand von M nicht freies Y^{-4} entsteht, sondern der Komplex $M'Y$. Als Hilfsmetallionen eignen sich die Erdalkalitionen besonders gut, da sie mit Triamino-triäthylamin keine Assoziate bilden. Wird zu einem äquimolekularen Gemisch von

¹⁾ Vgl. Schwarzenbach und Ackermann, Helv. 32, 1175 (1949).

MY^{-2} und $\text{H}_3\text{tren}^{+3}$ ein Überschuss an Erdalkalitionen M'^{+2} zugesetzt, so kommt es zu folgendem Gleichgewicht:



Während sich bei Abwesenheit des Hilfsmetalls M'^{+2} der Komplex MY^{-2} nicht mit tren umsetzt, kann der Austausch bei Gegenwart von M'^{+2} erfolgen, da zu der freien Energie der Austauschreaktion im Gleichgewicht (V) die freie Bildungsenergie von $\text{M}'\text{Y}^{-2}$ hinzukommt.

Die Kurve D der Figur 1 zeigt ein praktisches Beispiel, nämlich die Neutralisationskurve eines äquimolekularen Gemisches des Äthylendiamin-tetraacetato-zinkates ZnY^{-2} und des Kations $\text{H}_3\text{tren}^{+3}$ bei Gegenwart einer überschüssigen Menge von Magnesiumionen. Dieses System erfüllt also die Bedingung, zwischen $\text{p}_\text{H} = 4$ und $8,5$ zu puffern, so dass die Gleichgewichtskonstante von (V) aus jedem Punkt der Kurve D berechnet werden kann.

$$\mathbf{K}_\text{V} = \frac{[\text{H}]^3 \cdot [\text{M}'\text{Y}] \cdot [\text{M}\text{tren}]}{[\text{H}_3\text{tren}] \cdot [\text{MY}] \cdot [\text{M}']} \quad (13)$$

Für die Berechnung von \mathbf{K}_V stehen die folgenden fünf Gleichungen zur Verfügung, welche den Beziehungen (11) entsprechen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Gesamtkonzentration d. Metalls M: } c_\text{m} = c = [\text{MY}^{-2}] + [\text{M}\text{tren}^{+2}] + [\text{M}^{+2}] \\ \text{Gesamtkonzentration v. (tren): } c_\text{tren} = c = \alpha \cdot [\text{H}_3\text{tren}^{+3}] + [\text{M}\text{tren}^{+2}] \\ \text{Gesamtkonzentration v. Komplexon: } c_\text{Y} = c = \gamma \cdot [\text{M}'\text{Y}^{-2}] + [\text{MY}^{-2}] \\ \text{Gesamtkonzentration d. Metalls M': } c'_\text{m} (\gg c) = [\text{M}'^{+2}] + [\text{M}'\text{Y}] \simeq [\text{M}'^{+2}] \\ \text{Neutralisationsgrad: } a \cdot c + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = g \cdot c = 3 \cdot [\text{M}\text{tren}^{+2}] + \beta \cdot [\text{H}_3\text{tren}^{+3}] \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad + \delta \cdot [\text{M}'\text{Y}^{-2}] \end{array} \right\} (14)$$

Während α und β die bei den Gleichungen (11) angegebene Bedeutung haben, gilt für γ und δ :

$$\begin{aligned} \gamma \equiv & 1 + \frac{1}{[\text{M}'] \cdot \mathbf{K}_\text{M}'\text{Y}} + \frac{[\text{H}^+]}{[\text{M}'] \cdot \mathbf{K}_\text{M}'\text{Y} \cdot \mathbf{K}_4^\text{Y}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{M}'] \cdot \mathbf{K}_\text{M}'\text{Y} \cdot \mathbf{K}_3^\text{Y} \cdot \mathbf{K}_4^\text{Y}} \\ & + \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{M}'] \cdot \mathbf{K}_\text{M}'\text{Y} \cdot \mathbf{K}_2^\text{Y} \cdot \mathbf{K}_3^\text{Y} \cdot \mathbf{K}_4^\text{Y}} + \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{M}'] \cdot \mathbf{K}_\text{M}'\text{Y} \cdot \mathbf{K}_1^\text{Y} \cdot \mathbf{K}_2^\text{Y} \cdot \mathbf{K}_3^\text{Y} \cdot \mathbf{K}_4^\text{Y}} \\ \delta \equiv & \frac{[\text{H}^+]}{[\text{M}'] \cdot \mathbf{K}_\text{M}'\text{Y} \cdot \mathbf{K}_4^\text{Y}} + 2 \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{M}'] \cdot \mathbf{K}_\text{M}'\text{Y} \cdot \mathbf{K}_3^\text{Y} \cdot \mathbf{K}_4^\text{Y}} + 3 \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{M}'] \cdot \mathbf{K}_\text{M}'\text{Y} \cdot \mathbf{K}_2^\text{Y} \cdot \mathbf{K}_3^\text{Y} \cdot \mathbf{K}_4^\text{Y}} \\ & + 4 \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{M}'] \cdot \mathbf{K}_\text{M}'\text{Y} \cdot \mathbf{K}_1^\text{Y} \cdot \mathbf{K}_2^\text{Y} \cdot \mathbf{K}_3^\text{Y} \cdot \mathbf{K}_4^\text{Y}} \end{aligned}$$

$\mathbf{K}_\text{M}'\text{Y}$ bedeutet die Bildungskonstante von $\text{M}'\text{Y}^{-2}$ und $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, \mathbf{K}_3$ bzw. $\mathbf{K}_1^\text{Y}, \mathbf{K}_2^\text{Y}, \mathbf{K}_3^\text{Y}$, \mathbf{K}_4^Y sind die Aciditätskonstanten von $\text{H}_3\text{tren}^{+3}$ bzw. H_4Y .

Aus der Gleichgewichtskonstante \mathbf{K}_V wird nun mit Hilfe des Ausdruckes (15), welcher der Gleichung (12) entspricht, die gesuchte Bildungskonstante des Komplexes MY^{-2} erhalten:

$$\mathbf{K}_\text{MY} = \frac{\mathbf{K}_1 \cdot \mathbf{K}_2 \cdot \mathbf{K}_3 \cdot \mathbf{K}_\text{M}\text{tren} \cdot \mathbf{K}_\text{M}'\text{Y}}{\mathbf{K}_\text{V}} \quad (15)$$

Da die Reaktion (V) wieder zwischen $p_H = 4$ und 8,5 puffern soll, muss K_V nach (13) zwischen 10^{-12} und $10^{-25,5}$ liegen.

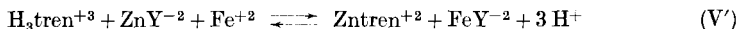
Die hier beschriebene Methode ist also immer dann anwendbar, wenn das Verhältnis $K_{MY}/K_{M'tren} \cdot K_{M'Y}$ zwischen $10^{-2,5}$ und 10^{-16} liegt. Da man vom Hilfsmetall M' lediglich verlangen muss, dass es innerhalb des Puffergebietes von Reaktion (V) nicht mit dem Tetramin (tren) reagiert, ergeben sich sehr viele Möglichkeiten. Als M' kommen in erster Linie sämtliche Erdalkalien in Frage, dann aber auch die seltenen Erdmetalle, sowie Mn^{+2} , Fe^{+2} und einige andere. Mit Hilfe von Mg^{+2} , als im Überschuss angewandtes M' ($K_{MY} = 10^{8,7}$), haben wir die Bildungskonstanten der Äthylendiamin-tetraacetatkomplexe von Zn^{+2} , Fe^{+2} und Cu^{+2} bestimmt und die Resultate in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Log. der Bildungskonstanten von Äthylendiamin-tetraacetatkomplexen MY^{-2} in 0,1-n. KCl als Lösungsmittel bei 20°.

	Zn^{+2}	Fe^{+2}	Cu^{+2}
$\lg K_{MY} =$	16,5(8)	14,4(5)	18,8(6)

Die Genauigkeit der Resultate hängt im wesentlichen davon ab, wie günstig das Puffergebiet der Reaktion liegt. Während man nun bei der Bestimmung von K_{CuY} und K_{ZnY} die Messung in einem vorteilhaften p_H -Gebiet ausführen kann, verläuft die Neutralisationskurve beim Umsatz von FeY mit H_3tren^{+3} bei Gegenwart von Magnesium so hoch, dass der Fehler in $\log K_{FeY}$ ziemlich gross wird (etwa $\pm 0,1$ Einheiten). Um einen besseren Wert für K_{FeY} zu erhalten und auch um die Richtigkeit der erhaltenen Resultate zu prüfen, haben wir in der Austauschreaktion (V) auch einmal zwei Metalle der Tabelle 4 verwendet, nämlich Zn^{+2} als M und Fe^{+2} als M' . Der Vorgang lautet dann:

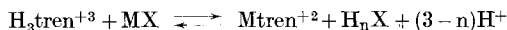


und liefert die Neutralisationskurve E der Figur 1. Man beachte, dass die Kurve E steiler ist als die Kurve D, weil nicht ein Überschuss an Fe^{+2} , sondern eine mit H_3tren^{+3} und ZnY^{-2} äquivalente Menge verwendet wurde. Dies ist bei der Ausrechnung nach (14) zu berücksichtigen, und für $c_m = c$ einzusetzen. Aus K_V ist dann mit Hilfe des Wertes K_{ZnY} aus Tabelle 4 mit Hilfe von (15) ein neuer Wert für K_{FeY} erhalten worden, nämlich: $\log K_{FeY} = 14,34$. Die Übereinstimmung mit der in Tabelle 4 angegebenen Zahl ist recht gut und zeigt, dass das Bestimmungsverfahren gut arbeitet.

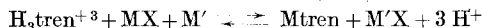
Wie das eben besprochene Beispiel zeigt, kann man mit Hilfe des Gleichgewichtes (V) auch K_{MY} bekommen, wenn K_{MY} bekannt ist. Die Anwendungsfähigkeit der Methode wird dadurch noch erheblich vergrössert.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Ermittlung der Bildungskonstanten sehr stabiler Chelatkomplexe beschrieben. Sie führt über die aus einer Neutralisationskurve erhaltliche Gleichgewichtskonstante einer Reaktion, bei der das Metall vom zu untersuchenden Chelatkomplex MX auf einen Hilfskomplexpartner tren übertritt oder umgekehrt:



oder:



wobei M' ein Metallion ist, das nur mit dem Komplexon, nicht aber mit tren einen Komplex zu bilden vermag.

Als Hilfskomplexpartner eignet sich insbesondere das Triamino-triäthylamin tren. Die drei Aciditätskonstanten von $\text{H}_3\text{tren}^{+3}$ sowie die Bildungskonstanten der Komplexe $\text{Zn}(\text{tren})^{+2}$, $\text{Ni}(\text{tren})^{+2}$, $\text{Fe}(\text{tren})^{+2}$ und $\text{Cu}(\text{tren})^{+2}$ werden angegeben. Mit Hilfe dieser Methode sind die Bildungskonstanten von $\text{Zn}(\text{Cim}\alpha)^-$, $\text{Zn}(\text{Cim}\beta)^-$, $\text{Zn}(\text{Sim}\beta)^-$ und $\text{Zn}(\text{Pim}\beta)^{-2}$ bestimmt worden, wobei $\text{Cim}\alpha^{-3}$, $\text{Cim}\beta^{-3}$, $\text{Sim}\beta^{-3}$ und $\text{Pim}\beta^{-4}$ die Anionen von Nitrilo-triessigsäure, β -Alanin-diessigsäure, Taurin-diessigsäure und β -Aminoäthyl-phosphonsäure-N,N-diessigsäure bedeuten. Weiter sind die Komplexbildungskonstanten von ZnY^{-2} , FeY^{-2} und CuY^{-2} bestimmt worden, wobei Y^{-4} das Anion der Äthylendiamin-tetraessigsäure bedeutet.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

205. Spektralphotometrische Analyse der Antigen/Antikörper Reaktion.

1. Mitteilung

von Ch. Wunderly und A. Hässig.

(17. VI. 49.)

Schon 1909 hat *Dhéré*¹⁾ gezeigt, dass Proteine im Gebiete von 2500—3000 Å eine selektive Absorption zeigen, die sich in erster Linie auf die aromatischen Aminosäurebausteine Tryptophan und Tyrosin, und in geringem Umfang auf Phenylalanin, zurückführen lässt. Seit-herige Untersuchungen²⁾ haben dargetan, dass die molekularen Extinktionskoeffizienten von Tryptophan und Tyrosin nur unwesent-

¹⁾ C. Dhéré, Diss. Fribourg (Schweiz) 1909.

²⁾ F. W. Ward, Biochem. J. **17**, 903 (1923); K. Feraud, M. Dunn und J. Kaplan, J. Biol. Chem. **112**, 323 (1935); G. Anslow und S. Wassar, J. Optical Soc. Am. **31**, 118 (1940); E. Holiday, Biochem. J. **30**, 1795 (1936); E. Holiday und A. Ogston, Biochem. J. **32**, 1166 (1938).