

50-proz. Methanol und zweimal mit Wasser gewaschen. Trocknen und Eindampfen gab 3,8 g klaren Sirup, der bald kristallisierte. Smp. 150—166°. Zur Analyse wurde die Substanz bei 170°/0,1 Torr zweimal im Kugelrohr destilliert, dann aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Smp. 172—174°.

$C_{29}H_{44}O_8$  (520,64) Ber. C 66,90 H 8,51% Gef.<sup>1)</sup> C 66,98; 66,73 H 8,41; 8,53%  
 $[\alpha]_D^{20} = 38,7^\circ \pm 0,9^\circ$  ( $c = 4,34$  in Chloroform)

Diese Arbeit bildet einen Teil von Untersuchungen, die von *Statens medicinska forskningsråd* und der *Stiftung Therese och Johan Anderssons Minne* unterstützt werden. Herrn Professor *Sune Bergström* danke ich für die Förderung und sein Interesse an dieser Arbeit.

Der Verfasser dankt insbesondere der *Magn. Bergvalls stiftelse* für ein grosszügiges Stipendium.

#### SUMMARY.

The silver salt of 3 $\beta$ -acetoxy-etio-allocholic acid was treated with bromine. Contrary to an earlier report the resulting product was essentially neutral. From the complex mixture of brominated material a crystalline substance was isolated in very poor yield. Its analytical figures correspond approximately to acetoxyandrostanyl-bromide.

The same degradation was carried out on the silver salt of triacetyl cholic acid, with similar results.

Physiologisch-chemisches Institut der Universität Lund,  
Lund, Schweden.

## 159. Metallkomplexe mit Polyaminen VI: mit Hydrazin

von G. Schwarzenbach und A. Zobrist.

(24. IV. 52.)

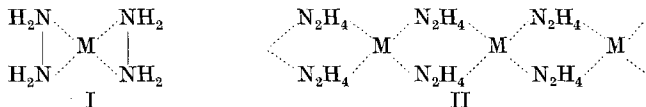
### 1. Allgemeines.

Das Hydrazoniumion hat offenbar die geometrische Gestalt<sup>2)</sup> der mit ihm isoelektronischen Äthanmolekel. Die beiden koordinativen Bindungen, welche die Hydrazinmolekel eingehen kann — im Ion  $N_2H_6^{+2}$  sind sie durch Protonen abgesättigt —, weisen somit in verschiedene Richtungen. Das macht es unwahrscheinlich, dass sie beide ein und dasselbe Metallkation binden können, da dabei ein dreigliedriger Chelating entstehen müsste, der gespannt wäre wie andere Dreiringe. Diese Überlegung lässt vermuten, dass die in der Literatur beschriebenen Koordinationsverbindungen des Hydrazins, trotzdem sie pro Metallatom nur halb so viele Hydrazinmolekeln enthalten

<sup>1)</sup> Mikroanalysen vom mikroanalytischen Laboratorium, Med.-chem. Institut der Universität Uppsala.

<sup>2)</sup> *J. Donohue & W. N. Lipscomb*, J. chem. Physics **15**, 115 (1947).

wie ihre Koordinationszahl angibt<sup>1)</sup>, keine Chelatkomplexe (Formel I) sind. Es ist wahrscheinlicher, dass es sich um „Gitterkomplexe“ handelt, d. h. endlose Netzwerke (vom Typus der Formel II), in denen die Hydrazinmolekeln jeweils zwei Metallkationen miteinander verknüpfen.



Die Struktur eines solchen polynuclearen Komplexes II würde auch die Schwerlöslichkeit verständlich machen, welche den meisten Hydrazinkomplexen eigen ist. Diese steht in auffallendem Gegensatz zu den Löslichkeitsverhältnissen anderer Amin- und Diaminkomplexe.

Wir möchten in dieser Arbeit zeigen, dass diese Vermutung in bezug auf die Struktur der Hydrazinkomplexe in der Tat zutrifft. Wenn wir eine Ausfällung verhindern, so lagert nämlich das Nickelion nicht nur zwei oder drei, sondern 6 Hydrazinmolekeln an, im Gegensatz zu den festen Salzen der Formel  $\{Ni(N_2H_4)_2X_2\}$  und  $\{Ni(N_2H_4)_3X_2\}$ . Analog steht es beim Zinkion, das vier Hydrazinmolekeln aufnehmen kann, während die Fällungen die Zusammensetzung  $\{Zn(N_2H_4)_2X_2\}$  aufweisen.

Wenn man Metallsalze in wässriger Lösung mit Hydrazin versetzt, so erhält man gewöhnlich einen Niederschlag des Additionsproduktes. Eine Ausnahme besteht bei der Verwendung der Metallperchlorate und der Fluorborate. Wegen der explosiven Eigenschaften der ersteren<sup>2)</sup>, haben wir diesmal mit den Fluorboraten gearbeitet. Mit ihnen kann die Komplexbildung mit Hydrazin in homogener Lösung studiert werden. Wir sind dabei derart vorgegangen, dass wir zu der Metallsalzlösung, die einen grossen Überschuss von Hydrazonium-fluorborat  $[N_2H_5][BF_4]$  enthielt, Hydrazin hinzugaben und aus dem pH-Wert der resultierenden Lösung die Konzentration des unverbunden gebliebenen Hydrazins berechneten. Damit ist auch die vom Metallkation aufgenommene Hydrazinmenge gegeben. Die Anzahl der Hydrazinmolekeln, die pro Metallatom gebunden wird, wollen wir den Neutralisationsgrad<sup>3)</sup> des Metallkations nennen und diesen mit  $g$  bezeichnen:

$$g = \frac{\sum i [M(N_2H_4)_i]}{[M]_{total}}$$

Wenn wir  $g$  als Funktion der Konzentration des frei gebliebenen Hydrazins auftragen, so erhalten wir die Neutralisationskurve.

<sup>1)</sup> *Th. Curtius & F. Schrader*, J. pr. [2] **50**, 311 (1894); *H. Franzen* und Mitarbeiter, B. **39**, 3377 (1906); Z. anorg. Ch. **60**, 247 (1908); **70**, 145 (1911); *P. Rây & P. V. Sarkar*, Soc. **117**, 321 (1920).

<sup>2)</sup> *B. Maissen & G. Schwarzenbach*, Helv. **34**, 2084 (1951).

<sup>3)</sup> *G. Schwarzenbach*, Helv. **33**, 947 (1950). Statt Neutralisationsgrad verwendet *Bjerrum* den Ausdruck Komplexbildungsgrad und das Zeichen  $\bar{n}$ .

## 2. Die Komplexbildung des Nickels.

Kurve A, Fig. 1, ist die von uns gefundene Neutralisationskurve des Nickelions. Die Komplexbildung beginnt danach bei einer Hydra-

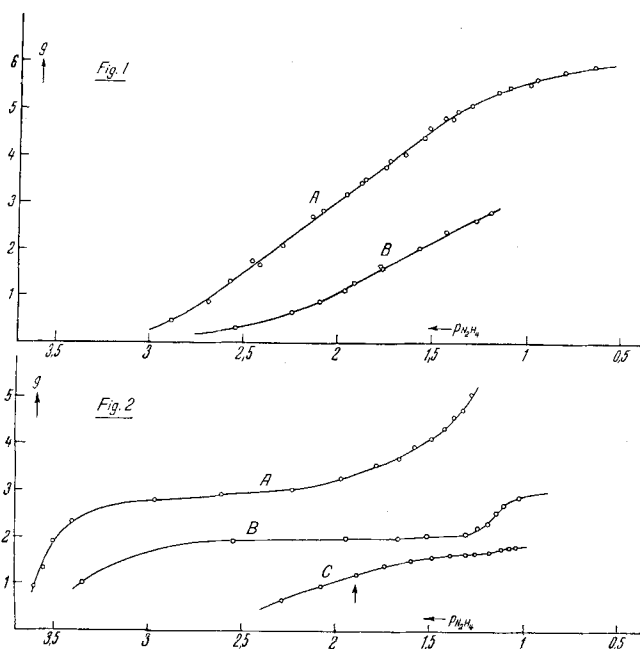


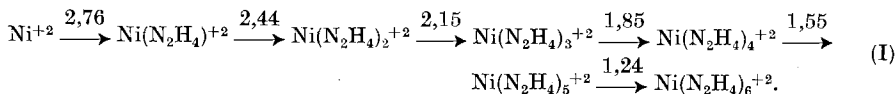
Fig. 1.

Die Komplexbildung in homogener Lösung.  
 Kurve A:  $\text{Ni}^{+2} + \text{Hydrazin}$ , Kurve B:  $\text{Zn}^{+2} + \text{Hydrazin}$ .

Fig. 2.

Niederschlagsbildung mit Hydrazin.  
 Kurve A: Nickelsulfat mit Hydrazin. Kurve B: Nickelchlorid mit Hydrazin.  
 Kurve C: Nickeljodid mit Hydrazin.

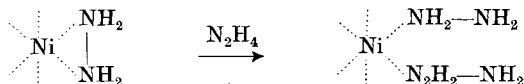
zinkkonzentration von etwa  $10^{-3}$  und ist bei etwa 0,3 ( $p_{\text{N}_2\text{H}_4} = 0,5$ ) beendet. Innerhalb dieses Konzentrationsbereiches steigt  $g$  stetig von 0 auf 6 an. Dies entspricht der folgenden Reaktion I:



Die oberhalb der Pfeile hingesetzten Zahlen bedeuten die Logarithmen der Bildungskonstanten der rechts der Pfeile stehenden Teilchen, also:

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_{\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)} &\equiv \frac{[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)]}{[\text{Ni}] \cdot [\text{N}_2\text{H}_4]} = 10^{2,76}; & \mathbf{K}_{\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2} &\equiv \frac{[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]}{[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)] \cdot [\text{N}_2\text{H}_4]} = 10^{2,44} \\ \text{usw. bis: } \mathbf{K}_{\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_6} &\equiv \frac{[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_6]}{[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_5] \cdot [\text{N}_2\text{H}_4]} = 10^{1,24}. \end{aligned} \quad (\text{I})$$

Wir haben diese Zahlen aus der experimentell erhaltenen Neutralisationskurve ausgerechnet. Sie entsprechen der durch die Punkte der Fig. 1 gezogenen Linie. Die Logarithmen der Konstanten sind proportional der freien Energie, die bei der Anlagerung der ersten, der zweiten, der dritten usw. bis der sechsten Hydrazinmolekel an das Nickelion gewonnen werden kann. Die Zahlen nehmen gleichmässig ab, was zeigt, dass auch die ersten drei Teilchen  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)]^{+2}$ ,  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{+2}$  und  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]^{+2}$  keine Chelatkomplexe sein können. Wenn sie das wären, so müsste der Eintritt der restlichen drei Hydrazinmolekeln je mit der Öffnung des Chelatringes verbunden sein:



Die freien Energien für die Anlagerung der ersten drei Hydrazinmolekeln müssten also grösser sein als die letzten drei Werte. Das würde vor allem in den Quotienten  $q$  der aufeinanderfolgenden Bildungskonstanten zum Ausdruck kommen:

$$q_i = \frac{K_{\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4)_i}}{K_{\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4)_{i+1}}} \quad (2)$$

Von diesen Quotienten müsste  $q_3$ , bei allfälliger Bildung von Chelatringen, einen besonders grossen Wert besitzen. Das ist z. B. bei der Komplexbildung mit Äthylendiamin der Fall, wo  $q_3$  unendlich ist, indem sich ja gar keine vierte „en“-Molekel mehr anlagert (entsprechend einer Bildungskonstanten für  $\text{Ni}(\text{en})_4$  von 0).

Bei der Komplexbildung des Nickels mit Hydrazin ist aber auch nicht eine Andeutung der Ausbildung von Chelatringen zu spüren. Die experimentellen  $q$ -Werte lassen sich nämlich mit Hilfe eines sehr einfachen Bildes der Reaktion verstehen. Wir nehmen dabei an, das Metallkation  $M$  sei mit sechs völlig gleichartigen Haftstellen ausgerüstet und das Bindevermögen einer solchen Stelle hänge nicht davon ab, ob die andern Haftstellen besetzt sind oder nicht. In einem solchen Fall sind die Gleichgewichtskonstanten für die Bindung der zuerst eintretenden Liganden  $A$  nur deshalb etwas grösser als für die später eintretenden, weil diese eine grössere Zahl freier Haftstellen vorfinden. Das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeit von z. B.  $\text{MA}$  und  $\text{MA}_2$ , verhält sich dann wie 6 : 5. Andererseits verhalten sich die Geschwindigkeiten für die Abspaltung eines Liganden von  $\text{MA}$  und  $\text{MA}_2$  wie 1 : 2. Das ergibt ein Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten von  $2 \cdot 6/5$ , d. h. der Quotient  $q_1$  beträgt 2,4. Analog lassen sich auch die übrigen  $q$ -Werte berechnen<sup>1)</sup>. Das Resultat für diese statistischen Faktoren  $q$  ist in der obersten Zeile der Tab. 1 aufgeführt. Sie weichen nur wenig von den beim System Nickel-Hydrazin

<sup>1)</sup> *J. Bjerrum*, „Metal Amine Formation in Aqueous Solution“, S. 24, Copenhagen 1941.

gefundenen Werten ab. Dieses System verhält sich also ähnlich wie das erwähnte einfache Modell.

**Tabelle 1.**

Die Bildungskonstanten gelten für 20<sup>0</sup> und folgende Lösungsmittel:  
 bei den Hydrazinkomplexen: 0,5-m. [N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>][BF<sub>4</sub>]<sup>1)</sup>,  
 bei den Aminkomplexen: 0,5-m. [NH<sub>4</sub>][NO<sub>3</sub>]<sup>1)</sup>.

System	log K <sub>1</sub>	q <sub>1</sub>	log K <sub>2</sub>	q <sub>2</sub>	log K <sub>3</sub>	q <sub>3</sub>	log K <sub>4</sub>	q <sub>4</sub>	log K <sub>5</sub>	q <sub>5</sub>	log K <sub>6</sub>	log K <sub>n</sub>
stat. Modell		2,40		1,87		1,78		1,87		2,40		
Ni <sup>+2</sup> + 6N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,76	2,1	2,44	2,0	2,15	2,0	1,85	2,0	1,55	2,0	1,24	11,99
Ni <sup>+2</sup> + 6NH <sub>3</sub>	2,78	3,6	2,23	3,2	1,72	3,5	1,18	2,8	0,74	5,2	0,02	8,67
Zn <sup>+2</sup> + 4N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,4	4	1,8	3,2	1,3	(3)	(0,8)					(6,4)
Zn <sup>+2</sup> + 4NH <sub>3</sub>	2,31	0,9	2,38	0,9	2,44	2,2	2,09					9,22

Die Tab. 1 ermöglicht auch einen Vergleich der Hydrazin- mit den Ammoniak-Komplexen. Beim Nickel sind die Bildungskonstanten von Ni(NH<sub>3</sub>)<sup>+2</sup> und Ni(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sup>+2</sup> praktisch identisch. Dann werden aber die Zahlen beim Ammoniak-System viel rascher kleiner, entsprechend grösseren q-Werten. Diese sind hier grösser als das statistisch berechnete q, d. h., dass die bereits am Metall sitzenden Liganden den Eintritt weiterer Ammoniakmolekeln in den Komplex erschweren. Dieser Befund ist unerwartet. Da das Hydrazin eine schwächere Base ist als das Ammoniak, hätte man eher kleinere Bildungskonstanten bei den Hydrazinkomplexen vermutet, und da N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> voluminöser ist, wäre man nicht verwundert, wenn sich die Hydrazinliganden bei der Anlagerung stärker behindern würden, entsprechend grösseren q-Werten. In Wirklichkeit verhält es sich gerade umgekehrt. Die Ursache könnte darin liegen, dass die Hydrazinmolekeln im Komplex nicht lediglich durch das Metallkation zusammengehalten werden, sondern dass sie noch untereinander verknüpft sind, z. B. durch Wasserstoffbrücken zwischen den abstehenden Amingruppen.

Die grösseren q-Werte beim System Ni–NH<sub>3</sub> haben zur Folge, dass sich hier die Komplexbildung über einen grösseren Bereich der Ligandenkonzentration erstreckt und die Bruttobildungskonstante des Hexaminnickelions wesentlich kleiner ist als diejenige des Hexahydrazinokomplexes:

$$\bar{K}_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6} \equiv \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]}{[\text{Ni}] \cdot [\text{NH}_3]^6} = 10^{8,67}; \quad \bar{K}_{\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_6} \equiv \frac{[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_6]}{[\text{Ni}] \cdot [\text{N}_2\text{H}_4]^6} = 10^{11,99}.$$

<sup>1)</sup> J. Bjerrum, „Metal Amine Formation in Aqueous Solution“, S. 289, Copenhagen 1941.

## 3. Zink und Hydrazin.

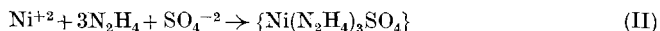
Als Kation mit tetraedrischer Anordnung der Liganden wurde Zink gewählt, und es wurde damit die Neutralisationskurve B der Fig. 1 erhalten. Leider ist diese nicht ganz vollständig, weil bei pH-Werten oberhalb 6,7 (einem  $p_{N_2H_4}$  von 1,4 entsprechend) sich ein Niederschlag zu bilden begann, welcher neben Zn und  $N_2H_4$  sowohl  $BF_4^-$  als auch  $OH^-$  enthielt. Immerhin beträgt der Neutralisationsgrad bei diesem Punkt bereits  $g = 2,5$ , also mehr als der Zusammensetzung der festen Zinkhydrazinkomplexe  $\{Zn(N_2H_4)_2X_2\}$  entspricht. Der Kurvenverlauf lässt zudem erkennen, dass die Komplexbildung auch bei  $g = 3$  noch nicht beendet sein kann, und dass  $q_2$  keinen ausnehmenden Wert besitzt. Wahrscheinlich bindet das Zinkion maximal 4 Hydrazinmolekeln, genau wie es auch 4 Ammoniakmolekeln anzulagern vermag. Von den 4 Komplexbildungskonstanten sind aber nur deren drei experimentell bestimmbar. Die vierte, in der Tab. 1 in Klammern gesetzte Konstante wurde berechnet unter der Annahme, dass  $q_3 = 3$  beträgt.

Ein Vergleich der Systeme Zn-Hydrazin und Zn-Ammoniak zeigt, dass auch hier, wie beim Nickel, die erste Hydrazinmolekel mit etwa derselben Energie gebunden wird wie die erste Ammoniakmolekel. Dann nehmen aber die Konstanten beim Hydrazinsystem schneller ab als beim Ammoniaksystem, so dass das fertige  $Zn(NH_3)_4^{+2}$  eine grössere Bruttobildungskonstante aufweist als  $Zn(N_2H_4)_4^{+2}$ , so wie man es erwarten würde. Die abstehenden Aminogruppen dieses tetraedrischen Teilchens müssen natürlich grössere Abstände voneinander besitzen als diejenigen des oktaedrisch gebauten Hexahydrazinonickelions, und es ist möglich, dass sich deshalb zwischen ihnen keine Wasserstoffbrücken ausbilden können, und deshalb wie erwartet grössere  $q$ -Werte resultieren.

## 4. Die Neutralisationskurven im Falle der Bildung von Niederschlägen.

In derselben Weise wie mit Fluoroborat, wurden auch Messungen mit Nickelsulfat in  $\{(N_2H_5)_2SO_4\}$ , mit Nickelchlorid in  $\{N_2H_5Cl\}$  und mit Nickeljodid in  $\{N_2H_5J\}$  ausgeführt und dabei die Kurven A, B und C der Fig. 2 erhalten.

Mit Sulfat entsteht bei Zugabe auch nur kleiner Mengen von Hydrazin sofort ein Niederschlag. Die Schwerlöslichkeit derselben bedingt, dass schon Hydrazin verschluckt wird bei einer  $N_2H_4$ -Konzentration, bei welcher gemäss Kurve A, Fig. 1, praktisch noch keine Hydrazinokomplexe sich in der Lösung befinden. Der Wert  $g$  misst also hier im wesentlichen die sich im Niederschlag befindliche Menge Hydrazin, die asymptotisch dem Wert 3 zustrebt, entsprechend der Zusammensetzung  $\{Ni(N_2H_4)_3SO_4\}$  für die Fällung. Der sich abspielende Vorgang lautet also:



Aus den ersten 4 Punkten der Kurve lässt sich der Massenwirkungsausdruck für die Reaktion (II) berechnen, wobei die Zahlen  $6,2 \cdot 10^{-14}$ ,  $6,6 \cdot 10^{-14}$ ,  $6,6 \cdot 10^{-14}$  und  $7,4 \cdot 10^{-14}$  erhalten wurden. Eine bessere Konstanz kann nicht erwartet werden, da es sich um eine nichtkristalline Fällung handelt. Als Mittelwert erhalten wir:

$$L = [\text{Ni}] \cdot [\text{N}_2\text{H}_4]^3 \cdot [\text{SO}_4] = \sim 7 \cdot 10^{-14}. \quad (3)$$

Unerwartet ist der weitere Verlauf der Kurve A. Mit Hilfe des Löslichkeitsproduktes des Niederschlages und der Bildungskonstanten der sich in homogener Lösung bildenden Komplexe kann man berechnen, dass das feste Trihydrazinnickelsulfat erst bei  $p_{\text{N}_2\text{H}_4}$ -Werten von 0,7 wieder in Lösung zu gehen beginnt unter Bildung des Tetra-, Penta- und Hexahydrazino-nickelions. Der experimentelle g-Wert beginnt aber bereits bei  $p_{\text{N}_2\text{H}_4} = 2,2$  über den Wert 3 anzusteigen. In der Tat geht dabei kein Nickel in Lösung. Selbst bei  $p_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1,3$ , wo der g-Wert bereits 5 beträgt, konnten wir in der über dem Niederschlag stehenden Lösung kein Nickel nachweisen. Auch das über den g-Wert 3 hinaus verschwundene Hydrazin wird also vom Bodenkörper aufgenommen, indem es offenbar in dessen weitmaschiges Gitter eintritt, vielleicht gebunden mit Hilfe von Wasserstoffbrücken.

Beim Chlorid fällt beim Zugeben von Hydrazin, wie die Kurve B zeigt, zunächst das Dihydrazinsalz  $\{\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2\}$  aus, und dieses geht, wenn die Hydrazinkonzentration in der Lösung den Wert von etwa  $7 \cdot 10^{-2}$  erreicht hat, in  $\{\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3\text{Cl}_2\}$  über. Die Löslichkeitsprodukte dieser beiden Stoffe betragen  $5 \cdot 10^{-10}$  und  $3,5 \cdot 10^{-11}$ .

Das Jodid  $\{\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{J}_2\}$ , dessen Bildung durch die Kurve C veranschaulicht wird, ist wesentlich besser löslich als das entsprechende Chlorid. Eine Fällung tritt erst beim dritten Messpunkt der Kurve erstmals auf (s. Pfeil) also bei  $p_{\text{N}_2\text{H}_4}$  von etwa 1,9. Hier beginnt also die Komplexbildung in der homogenen Lösung etwas vor der Fällung. Man beachte aber, dass dieses bei kleinern  $p_{\text{N}_2\text{H}_4}$ -Werten geschieht als beim Fluoroborat. Das kommt daher, dass das Nickelion mit dem vorhandenen Jodid Jodokomplexe bildet. Dass dem so ist, kann man deutlich an der Farbänderung erkennen, die beim Zugeben irgendeines löslichen Jodides zu einer Nickelsalzlösung erfolgt, nämlich von lichtgrün nach gelb.

### 5. Die Basizitätskonstante des Hydrazins.

Für die vorstehend beschriebenen Messungen benötigen wir genaue Werte der Basizitätskonstanten des Hydrazins:

$$pK = \log K_{\text{N}_2\text{H}_5}^{\text{H}} = \log \frac{[\text{N}_2\text{H}_5]}{[\text{N}_2\text{H}_4] \cdot [\text{H}]}$$

in den verwendeten Lösungsmitteln: dem Fluoroborat, Chlorid, Jodid und Sulfat des Hydraziniumions. Die Tab. 2 enthält die Ergebnisse und zeigt, dass das Hydrazin in der Sulfat-haltigen Lösung ganz

wesentlich basischer ist als in den andern drei Lösungsmitteln. Dieser unerwartet grosse Effekt ist kaum erklärlich mit der grössern ionalen Stärke der Sulfatlösung, denn die pK-Werte einprotoniger Kationensäuren verändern sich nur wenig mit  $\mu$ . Vielleicht kommt es in der erwähnten Lösung zur Bildung von Assoziaten  $N_2H_5SO_4^-$ , und das erinnert uns an die Tatsache, dass das Hydraziniumsulfat  $\{N_2H_6SO_4\}$  schwerlöslich ist. Möglicherweise sind die Kräfte, die dessen Gitter zusammenhalten, bereits in der Lösung mit dem einwertigen Kation  $N_2H_5^+$  am Werk.

Tabelle 2.

pK-Wert des Hydrazins bei 20° in:

0,5-m. $N_2H_5BF_4$	0,5-m. $N_2H_5Cl$	0,5-m. $N_2H_5J$	0,25-m. $(N_2H_5)_2SO_4$
8,02	8,03	8,03	8,81

### Experimenteller Teil.

Lösungen. 1. Durch Eintragen von Borsäure in ca. 45-proz. HF in einer Platinschale wurde  $BF_4$  gewonnen. Zur Entfernung von überschüssig anwesendem HF wurde etwas  $\{PbCO_3\}$  zugegeben, der entstehende Niederschlag von  $\{PbF_2\}$  abfiltriert, das Filtrat mit  $H_2S$  entbleit und durch einen Luftstrom vom  $H_2S$  befreit. Die Gehaltsbestimmung der Lösung geschah dann einmal durch alkalimetrische Titration der Säure und weiter durch eine gravimetrische Bestimmung des  $BF_4$ -Ions mit Hilfe von Tetraphenylarsoniumchlorid nach der Vorschrift zur Bestimmung von Perchlorat<sup>1)</sup>.

2. Zur Herstellung der Lösungen von  $N_2H_4$ ,  $HF_4$ ;  $N_2H_4$ ,  $HCl$ ;  $N_2H_4$ ,  $HJ$  und  $(N_2H_4)_2$ ,  $H_2SO_4$  wurden etwa 5-m. Lösungen der Säuren mit Hydrazinhydrat neutralisiert bis zum Methylrotumschlag. Es ist wichtig, dass diese Lösungen das Hydrazin und die Säure in ganz genau äquivalenten Mengen enthalten. Um das zu erreichen, wurden Proben von je 5 cm<sup>3</sup> mit a cm<sup>3</sup> (a = 1—5) 0,1-m. Hydrazin versetzt, auf 50 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und der pH-Wert bestimmt. Bei einer ganz exakt neutralisierten Lösung muss dann das Produkt a · [H] konstant sein. Enthält die Hydrazoniumlösung überschüssige Säure, so wird das Produkt a · [H] zunächst zu gross und nimmt mit steigendem a-Wert ab. Enthält sie andererseits überschüssiges Hydrazin, so nimmt a · [H] mit steigendem a zu. Es kann dann berechnet werden, wieviel Säure bzw. Hydrazin der Salzlösung zur Korrektur des Neutralisationsgrades zuzugeben ist. Die korrigierte Lösung wurde dann erneut geprüft und, wenn nötig, nochmals korrigiert, bis die Bedingung a · [H] = const. erfüllt war. Nun wurde der Gehalt der Lösung jodometrisch ermittelt und diese auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Aus der Grösse a · [H] berechnet sich natürlich die Basizitätskonstante des Hydrazins, nämlich die in Tabelle 2 angegebenen Werte.

3. Lösungen von  $Ni(BF_4)_2$ ;  $NiCl_2$ ;  $NiJ_2$  und  $NiSO_4$  wurden durch Auflösen von Nickelcarbonat in einer etwa 0,5-m. Lösung der entsprechenden Säure erhalten. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen  $\{NiCO_3\}$  war deren pH-Wert zwischen 5,5 und 6. Nun wurde der Nickelgehalt durch komplexometrische Titration ermittelt<sup>2)</sup> und die Lösung dann auf eine bestimmte Konzentration (0,1-m.) verdünnt. In analoger Weise wurde eine Lösung von 0,1-m.  $Zn(BF_4)_2$  erhalten.

Messungen. Für die Messungen wurden 5 cm<sup>3</sup> der konzentrierten Hydrazoniumlösung in eine 100 cm<sup>3</sup>-Flasche mit Glasstopfen eingetragen, eine bestimmte Menge des Metallsalzes sowie der Lösung von Hydrazin hinzugegeben und auf 50 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Nach einigen Std. Stehen im Thermostaten bei 20° wurden die pH-Messungen vorgenommen. Die Glaselektrode wurde dabei mit Acetatpuffern derselben ionalen Stärke ( $\mu = 0,5$ ) geeicht.

1) H. H. Willard & G. M. Smith, J. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 186 (1939).

2) Siehe Broschüre der Firma Siegfried, Zofingen, über Komplexonmethoden.



Es soll noch bemerkt werden, dass sich auch beim  $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\text{--N}_2\text{H}_4$ -System im alkalischen Gebiet (pH oberhalb 7 und g grösser als 5) Trübungen bildeten. Durch leichtes Erwärmen ( $40\text{--}50^\circ$ ) konnten diese wieder in Lösung gebracht werden, und die Lösung blieb dann nach erneutem Abkühlen auf  $20^\circ$  genügend lange klar für die Ausführung der Messung. Oberhalb pH = 8 entstehen aber bleibende Fällungen, welche Nickel, Hydrazin,  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{OH}^-$  enthalten.

In den folgenden Tab. bedeuten:  $[\text{Ni}]_t$  bzw.  $[\text{Zn}]_t$ : die totale Metallkonzentration;  $[\text{N}_2\text{H}_4]_t$ : die totale Hydrazinkonzentration (abgesehen von der als Hydrazoniumsalz anwesenden Menge);  $[\text{H}]$  bedeutet die H-Konzentration und nicht deren Aktivität. Aus diesen Daten findet man die Konzentration des unverbunden gebliebenen Hydrazins nach:

$$p_{\text{N}_2\text{H}_4} = \text{pK} - \text{pH} - \log 0,5.$$

Der jeweils verwendete pK-Wert ist in der ersten Zeile in jeder der folgenden Tab. angegeben (s. auch Tab. 2). Mit  $[\text{N}_2\text{H}_4] = 10^{-p_{\text{N}_2\text{H}_4}}$  finden wir dann schliesslich

$$g = \frac{[\text{N}_2\text{H}_4]_t - [\text{N}_2\text{H}_4]}{[\text{M}]_t}.$$

Die Berechnung der Komplexbildungskonstanten der Tab. 1 aus den experimentellen Neutralisationskurven erfolgte mit graphischen Näherungsmethoden.

**Tabelle 3.**

Nickelfluoroborat und Hydrazin in 0,5-m.  $\text{N}_2\text{H}_5\text{BF}_4$  bei  $20^\circ$ ; pK = 8,02.

$[\text{Ni}]_t \cdot 10^2$	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	3,86	4,32	4,32	4,32	2,16	2,16	2,16
$[\text{N}_2\text{H}_4]_t \cdot 10^2$	4,0	7,0	8,0	9,0	11,0	2,0	4,0	6,0	8,0	5,0	10,0	20,0
pH	5,92	6,26	6,37	6,48	6,68	5,45	5,65	5,76	5,88	6,04	6,59	7,24
$P_{[\text{N}_2\text{H}_4]}$	2,41	2,07	1,95	1,85	1,64	2,88	2,68	2,57	2,45	2,29	1,74	1,09
g	1,67	2,84	3,19	3,51	4,04	0,48	0,88	1,32	1,76	2,08	3,78	5,47

---

$[\text{Ni}]_t \cdot 10^2$	2,16	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93	1,93
$[\text{N}_2\text{H}_4]_t \cdot 10^2$	22,5	6,0	8,0	12,0	13,0	14,0	15,0	17,5	22,5	27,5	35,0
pH	7,35	6,20	6,46	6,82	6,90	6,97	7,04	7,18	7,39	7,54	7,70
$P_{[\text{N}_2\text{H}_4]}$	0,98	2,13	1,87	1,51	1,43	1,36	1,29	1,15	0,94	0,79	0,63
g	5,56	2,72	3,44	4,61	4,80	4,97	5,09	5,37	5,65	5,80	5,91

**Tabelle 4.**

Zinkfluoroborat und Hydrazin in 0,5-m.  $\text{N}_2\text{H}_5\text{BF}_4$  bei  $20^\circ$ ; pK = 8,02.

$[\text{Zn}]_t \cdot 10^2$	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
$[\text{N}_2\text{H}_4]_t \cdot 10^2$	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
pH	6,33	6,55	6,76	6,90	7,06	7,15	5,89	6,09	6,24	6,41	6,56
$P_{[\text{N}_2\text{H}_4]}$	1,99	1,77	1,56	1,42	1,26	1,18	2,43	2,24	2,09	1,91	1,76
g	1,15	1,66	2,03	2,40	2,53	2,81	0,32	0,66	0,91	1,30	1,60

**Tabelle 5.**

Nickelsulfat und Hydrazin in 0,25-m.  $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$  bei  $20^\circ$ ; pK = 8,81.

$[\text{Ni}]_t \cdot 10^2$	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12
$[\text{N}_2\text{H}_4]_t \cdot 10^2$	2,0	3,0	4,01	5,01	6,01	6,41	7,01	8,01	8,01
pH	5,51	5,56	5,61	5,71	6,15	6,51	6,88	7,14	7,14
$P_{[\text{N}_2\text{H}_4]}$	3,60	3,55	3,50	3,40	2,96	2,60	2,23	1,97	1,97
g	0,93	1,32	1,89	2,34	2,79	2,91	3,02	3,27	3,27

---

$[\text{Ni}]_t \cdot 10^2$	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12	2,12
$[\text{N}_2\text{H}_4]_t \cdot 10^2$	9,01	10,02	11,02	12,02	13,02	14,02	15,02	16,02
pH	7,33	7,45	7,53	7,62	7,69	7,74	7,79	7,83
$P_{[\text{N}_2\text{H}_4]}$	1,78	1,66	1,58	1,49	1,42	1,37	1,32	1,28
g	3,47	3,69	3,96	4,14	4,35	4,60	4,83	5,09

Tabelle 6.

Nickelchlorid und Hydrazin in 0,5-m.  $N_2H_5Cl$  bei  $20^\circ$ ;  $pK = 8,03$ .

$[Ni]_t \cdot 10^2$	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96
$[N_2H_4]_t \cdot 10^2$	2,03	4,05	5,05	6,08	7,09	9,11	10,13	11,14	12,21	13,22	15,19	
pH	4,99	5,79	6,39	6,67	6,82	7,03	7,09	7,15	7,19	7,23	7,31	
$P_{[N_2H_4]}$	3,34	2,54	1,94	1,66	1,51	1,30	1,24	1,18	1,14	1,10	1,02	
g	1,01	1,92	1,99	1,99	2,05	2,10	2,24	2,33	2,55	2,71	2,88	

Tabelle 7.

Nickeljodid und Hydrazin in 0,5-m.  $N_2H_5J$  bei  $20^\circ$ ;  $pK = 8,02(7)$ .

$[Ni]_t \cdot 10^2$	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96
$[N_2H_4]_t \cdot 10^2$	1,84	2,77	3,69	4,61	5,53	6,45	7,38	8,30	9,22	10,14	11,06	11,99
pH	6,05	6,26	6,45	6,60	6,74	6,85	6,95	7,03	7,10	7,16	7,21	7,26
$P_{[N_2H_4]}$	2,28	2,07	1,88	1,73	1,59	1,48	1,38	1,30	1,23	1,17	1,12	1,07
g	0,67	0,96	1,21	1,40	1,51	1,59	1,63	1,66	1,68	1,71	1,76	1,80

## SUMMARY.

No precipitation occurs if hydrazine is added to solutions of the fluoroborates of Ni and Zn. The amount of hydrazine taken up by the metal cation in such solutions has been determined with the aid of pH measurements and it has been found, that  $Ni^{+2}$  adds 6 molecules of  $N_2H_4$  in equal steps and  $Zn^{+2}$  four molecules, hydrazine functioning therefore as a monodentate group. The formation constants of all of the individual complexes have been evaluated. The solubility products of  $\{Ni(N_2H_4)_2Cl_2\}$ ,  $\{Ni(N_2H_4)_3Cl_2\}$  and  $\{Ni(N_2H_4)_3SO_4\}$  have been determined.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 160. Eine algebraische Methode zur Berechnung von Destillierkolonnen für Mehrstoffgemische

von T. Gäumann, Hs. H. Günthard, E. Heilbronner und B. Messikommer.

(25. IV. 52.)

In neuerer Zeit ist in der Literatur<sup>1)</sup> häufig die Anwendung von Rechenmaschinen auf die numerische Berechnung von Kolonnen für kompliziertere Aufgaben der Destilliertechnik erwähnt worden. Nachdem verhältnismässig einfache elektronische Rechenmaschinen für die numerische Multiplikation von Matrizen entwickelt worden sind, möchten wir über eine Berechnungsmethode für ideale Zwei- oder Mehrstoffsysteme berichten, die mit nur elementaren Opera-

<sup>1)</sup> Symposium on Computing Machines in Chemical Engineering, Ind. Eng. Chem. **43**, 2436 (1951), speziell S. 2459 und 2465. — A. Rose & Th. J. Williams, Ind. Eng. Chem. **42**, 2494 (1950).