

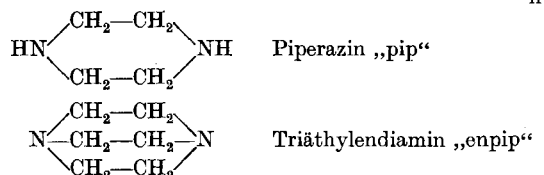
289. Metallkomplexe mit Polyaminen VII: Diamine und Silber(I)

von G. Schwarzenbach, B. Maissen und H. Ackermann.

(7. X. 52.)

In den Artikeln II bis V¹⁾ dieser Serie sind die Bildungskonstanten der Silberkomplexe von Diäthylentriamin („den“), Triäthylentetramin („trien“), Triaminotriäthylamin („tren“) und Triaminopropan („ptn“) mitgeteilt worden. Wir haben nun nach demselben Verfahren auch die Silberkomplexe der folgenden 5 Diamine (Kurzzeichen Z) untersucht:

$H_2N-(CH_2)_n-NH_2$ mit $n=3$: Propylendiamin „pn“ $n=4$: Tetramethyldiamin „tn“
 $n=5$: Pentamethyldiamin „cad“



Die Messmethode – sie ist im Artikel I²⁾ dieser Serie beschrieben worden – besteht in der Auswertung exakter Neutralisationskurven der Diammoniumionen H_2Z^{+2} . Die erste dieser Kurven wird in Abwesenheit von Silber aufgenommen und liefert die Basizitätskonstanten K_{HZ} und $K_{H,Z}$ des Diamins. Die zweite und dritte Kurve werden bei Gegenwart eines 10- und eines 20fachen Überschusses an Silberionen aufgenommen, wobei $AgNO_3$ einen Teil des zur Aufrechterhaltung der ionalen Stärke von $\mu = 0,1$ anwesenden Natriumnitrates ersetzt. Auch diese beiden Kurven entsprechen scheinbar der Neutralisation einer einheitlichen zweiprotonigen Säure, und man erhält daraus neue, kleinere Basizitätskonstanten K'_{HZ} und $K'_{H,Z}$. Eine Kombination dieser scheinbaren Konstanten mit K_{HZ} und $K_{H,Z}$ liefert dann die Bildungskonstanten der Silberkomplexe, nämlich $AgHZ^+$, $AgHZ^{+2}$ und Ag_2Z^{+2} .

In der Tab. 1 sind die aus den experimentellen Kurven in den drei Lösungsmitteln erhaltenen pK-Werte zusammengestellt. Dazu sollen folgende Bemerkungen gemacht werden:

1. In der Kolonne I stehen die üblichen pK-Werte der 5 Diamine (gültig für $\mu = 0,1$), die mit guter Präzision erhalten wurden.

2. Bei Gegenwart von Silber werden beide Puffergebiete – dasjenige der Reaktion $H_2Z \rightleftharpoons HZ$ und dasjenige von $HZ \rightleftharpoons Z$ – nach tiefern pH-Werten verschoben, und zwar das zweite wesentlich stärker als das erste. Dadurch entsteht bei den offenkettigen Diaminen ein einziges Flachgebiet, entsprechend dem Typus von zwei Protonen in einem

¹⁾ G. Schwarzenbach & J. E. Prue, Helv. 33, 963, 974, 985, 995 (1950).

²⁾ G. Schwarzenbach, Helv. 33, 947 (1950).

Schritt. Deshalb können die beiden Konstanten einzeln nicht mehr oder nur ungenau erhalten werden, während das Produkt $\bar{K}'_{H_2Z} = K'_{HZ} \cdot K'_{H_2Z}$ mit der üblichen Genauigkeit bestimmbar bleibt. Die Bedingungen zur Trennung der beiden Schritte ist dabei im Lösungsmittel III günstiger als in II.

3. Die Puffergebiete liegen in ihrem letzten Teil so hoch, dass die Gefahr der Ausfällung von Silberhydroxyd besteht. In besondern Versuchen wurde festgestellt, dass bei der Silberkonzentration von 10^{-2} mit dem pH-Wert nur bis 8,4 und bei einer solchen von $2 \cdot 10^{-2}$ nur bis 8,1 gegangen werden darf, da im alkalischeren Gebiet das Silberion wesentliche Mengen von NaOH aufzunehmen beginnt. Deshalb konnte in den Lösungsmitteln II und III nicht zu Ende titriert und nur ein Teil der Neutralisationskurve erhalten werden. Der dabei erreichte höchste a-Wert ($a = \text{Mole NaOH/Amin}$) ist in der vierten Unterkolonne von II und III angegeben.

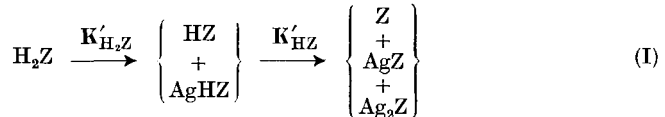
Tabelle 1.

pK-Werte der Diammoniumionen H_2Z^{+2} bei 20° in folgenden Lösungsmitteln: I: 0,1-n. $NaNO_3$; II: 0,09-n. $NaNO_3 + 0,01$ -n. $AgNO_3$; III: 0,08-n. $NaNO_3 + 0,02$ -n. $AgNO_3$.
Konzentration des Diammoniums: $c = 10^{-3}$.

Base	I		II	
	log K_{HZ}	log K_{H_2Z}	log K'_{HZ}	log K'_{H_2Z}
pn	10,64 ± 0,01	8,88 ± 0,01	?	?
tn	10,82 ± 0,02	9,61 ± 0,01	?	?
cad	10,96 ± 0,02	10,02 ± 0,02	?	?
pip	9,82 ± 0,01	5,68 ± 0,01	8,51 ± 0,02	5,48 ± 0,03
enpip. . .	8,19 ± 0,02	4,18 ± 0,03	8,01 ± 0,02	4,18 ± 0,02

Base	II		III			
	log \bar{K}'_{H_2Z}	bis a =	log K'_{HZ}	log K'_{H_2Z}	log \bar{K}'_{H_2Z}	bis a =
pn	15,68 ± 0,02	1,8	7,37 ± 0,1	7,98 ± 0,1	15,35 ± 0,02	1,7
tn	16,69 ± 0,03	1,3	8,37 ± 0,1	8,18 ± 0,1	16,55 ± 0,03	1,0
cad. . . .	16,94 ± 0,03	1,0	?	?	16,53 ± 0,03	0,8
pip. . . .	13,99 ± 0,03	1,5	8,22 ± 0,03	5,37 ± 0,02	13,59 ± 0,03	1,4
enpip. . .	12,19 ± 0,02	1,7	7,83 ± 0,02	4,19 ± 0,02	12,02 ± 0,02	1,6

Bei Gegenwart von Silberionen ist die Neutralisation des Diammoniums H_2Z^{+2} folgendermassen zu formulieren:



Deshalb erhalten wir für die scheinbaren Basizitätskonstanten die folgenden Ausdrücke:

$$K'_{HZ} = \frac{[HZ] + [AgHZ]}{[H] \cdot \{[Z] + [AgZ] + [Ag_2Z]\}} = K_{HZ} \cdot \frac{1 + [Ag] \cdot K_{AgHZ}}{1 + [Ag] \cdot K_{AgZ} + [Ag]^2 \cdot K_{Ag_2Z}}; \quad (1)$$

$$K'_{H_2Z} = \frac{[H_2Z]}{[H] \cdot \{[HZ] + [AgHZ]\}} = K_{H_2Z} \cdot \frac{1}{1 + [Ag] \cdot K_{AgHZ}} \quad (2)$$

und deren Produkt, die scheinbare Bruttobasizitätskonstante:

$$\bar{K}'_{H_2Z} = \bar{K}_{H_2Z} \cdot \frac{1}{1 + [Ag] \cdot K_{AgZ} + [Ag]^2 \cdot K_{Ag_2Z}} \quad (3)$$

Für [Ag] ist in diesen Gleichungen $0,95 \cdot 10^{-2}$ und $1,95 \cdot 10^{-2}$ einzusetzen, je nachdem die K'-Werte aus dem Lösungsmittel II oder III verwendet werden. Mit der kleinen Abweichung von der Gesamtsilberkonzentration tragen wir dem Umstand Rechnung, dass während der Neutralisation etwa 10% bzw. 5% des anwesenden Silberions gebunden werden.

Die Komplexbildungskonstanten haben die folgende Bedeutung:

$$K_{AgHZ} \equiv \frac{[AgHZ]}{[Ag] \cdot [HZ]}; \quad K_{AgZ} \equiv \frac{[AgZ]}{[Ag] \cdot [Z]}; \quad \bar{K}_{Ag_2Z} \equiv K_{AgZ} \cdot K_{Ag_2Z} = \frac{[Ag_2Z]}{[Ag]^2 \cdot [Z]}.$$

Gleichung (2) liefert uns für die Lösungsmittel II und III je einen Wert für die Bildungskonstante des Hydrogenkomplexes AgHZ. Durch Einsetzen der scheinbaren Bruttokonstante \bar{K}'_{HZ} aus den Lösungsmitteln II und III in Gleichung (3) erhalten wir zwei Werte für den Ausdruck im Nenner rechts, aus denen sowohl K_{AgZ} als auch \bar{K}_{Ag_2Z} zu gewinnen sind. Die Resultate finden sich in Tab. 2.

Tabelle 2.

Gültig für 20° und ionale Stärke $\mu = 0,1$.

Z	log K_{AgHZ}	log K_{AgZ}	log K_{Ag_2Z}
pn	$2,55 \pm 0,2$	$5,85 \pm 0,07$	$0,6 \pm 0,4$
tn	$3,1 \pm 0,3$	$5,90 \pm 0,1$	unbestimmt
cad	?	$5,95 \pm 0,1$	unbestimmt
pip	$1,75 \pm 0,1$	$3,40 \pm 0,05$	$1,5 \pm 0,5$
enpip	negativ	$1,65 \pm 0,1$	unbestimmt

In bezug auf die Fehler, die den Zahlen der Tab. 2 anhaften, ist noch folgendes zu sagen:

1. Die Unsicherheit von \bar{K}'_{HZ} geht natürlich auf K_{AgHZ} über. Für das Pentamethylen-diamin wird gar kein Wert erhalten, da auch in III ($[Ag]_t = 2 \cdot 10^{-2}$) bei der Neutralisation von H_2Z die Zwischenstufe nicht auftritt. Das heisst aber keineswegs, dass K_{AgHcad} besonders klein ist, sondern rührt einfach davon her, dass sich das Teilchen $AgHcad^{+2}$ erst bei so hohen pH-Werten bilden könnte, bei denen das Proton bereits aus dem Komplex austritt ($\rightarrow Agcad^+$). Die Bildungskonstante von $AgHcad^{+2}$ muss eher grösser sein als diejenige von $AgHtn^{+2}$, muss also mindestens 10^3 betragen. Die Bildungskonstante von $AgH\ enpip^{+2}$ ist hingegen praktisch null. Dieser Komplex bildet sich nicht.

2. Die Werte für \bar{K}_{Ag_2Z} sind mit besonders grossen Fehlern behaftet, da sie aus der Differenz zweier grosser Zahlen erhalten werden.

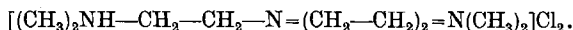
Die Bedeutung der Daten der Tab. 2 für unsere Kenntnis der Koordinationstendenz des Silberions und die Stabilität der Chelatringe soll im Artikel IX dieser Serie besprochen werden.

Präparativer Teil.

Propylendiamin, Putrescin und Cadaverin wurden als Dihydrochloride gekauft (*Hoffmann-La Roche*); es wurden diese Salze mit zwei Formelgewichten Silberperchlorat (erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem Silberoxyd in Perchlorsäure) umgesetzt, von $\{AgCl\}$ abfiltriert und die erhaltene Lösung der Diammoniumperchlorate unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde dann mehrmals aus etwa 70-proz.

Alkohol umkristallisiert. Die ausgezeichnet kristallisierenden Salze wurden im Hochvakuum bei 100° getrocknet und zur Einwaage gebracht. Bei Piperazin wurde von der käuflichen Base ausgegangen, die mit Perchlorsäure bei pH = 3 neutralisiert wurde, dann wurde genau so verfahren wie bei den andern drei Salzen.

Triäthylendiamin wurde nach den Angaben von *Mann & Mukherjee*¹⁾ hergestellt. Man geht dabei vom Hydrochlorid des β, β', β'' -Trichlortriäthylamins $\text{HCl}, \text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl})_3$ aus, das leicht aus Triäthanolamin erhältlich ist. Das Salz (41 g) wurde mit Dimethylamin (50 g) in Methanol (125 ml) im Schüttelautoklaven 7 Std. auf 125° erhitzt, die dabei erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbad weitgehend eingedampft; der Rückstand erneut in Methanol aufgenommen und unter Eiskühlung wurde trockene HCl eingeleitet. Der dabei ausfallende Kristallbrei wurde abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Es handelt sich um 4,4-Dimethyl-1-(2'-dimethylamino-äthyl)-piperaziniumchlorid:



Die gesamte erhaltene Menge wurde in einem mit Steigrohr versehenen Kolben $\frac{3}{4}$ Std. auf 280° erhitzt und dann noch $\frac{1}{2}$ Std. bei 250° belassen. Nach dem Erkalten wurde der braune, glasige Rückstand mit 90-proz. Alkohol (100 ml) aufgenommen. Zu der Lösung wurde eine alkoholische Pikrinsäure (55 g in 400 ml) gegossen; die ausgefallenen Aminpikrate wurden abgesaugt.

Nach den Angaben von *Mann* soll es sich dabei um ein Gemisch der Pikrate von Triäthylendiamin und dem Dimeren dieser Base, dem Hexaäthylentetramin, handeln. Das zweite dieser Pikrate soll man mit heissem Wasser mit 5% Äthanolzusatz ausziehen können, und der Rückstand soll das Pikrat des gesuchten Triäthylendiamins sein.

Auf Grund dieser Angaben haben wir die gefällten Pikrate fünfmal mit je 500 ml 5-proz. Alkohols heiss ausgezogen und den Rückstand mit 150 ml 5-n. HCl gelöst. Nun wurde mit Äther die Pikrinsäure erschöpfend extrahiert, die wässrige Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus abs. Alkohol umkristallisiert. Das derart erhaltene Produkt zeigte jedoch auch nach wiederholtem Umkristallisieren bei der Titration mit NaOH kein einheitliches Puffergebiet. Deshalb wurde daraus nochmals das Pikrat ausgefällt, dieses im Soxhlet erschöpfend mit 5-proz. Alkohol extrahiert und dann erneut in das Hydrochlorid übergeführt, das diesmal den von *Mann* erwähnten Zersetzungspunkt von 290° zeigte. Die Ausbeute betrug jedoch nur etwa 3 g. Die Puffergebiete bei pH 4,2 und 8,2 bewiesen die Einheitlichkeit des Produktes.

Für die Messungen wurde auch das Triäthylendiamin als Diperchlorat angewendet, hergestellt durch Umsatz mit AgClO_4 und Rekrystallisation aus etwa 70-proz. Äthanol. Das über CaCl_2 getrocknete Produkt entsprach dem Monohydrat:

$\{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2, 2 \text{HClO}_4, \text{H}_2\text{O}\}$	Ber. C 21,8	H 4,87	N 8,43%
(331,1)	Gef. „ 22,44	„ 5,00	„ 8,48%

SUMMARY.

The equilibria in solutions containing each one of the diamines $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$, with $n = 3$ ("pn"), $n = 4$ ("tn"), $n = 5$ ("cad"), piperazin ("pip") and triethylenediamine ("enpip") in presence of an excess of silver nitrate have been investigated. Values are given for the stability constants of the complexes: $\text{Ag}(\text{pn})^+$, $\text{Ag}(\text{tn})^+$, $\text{Ag}(\text{cad})^+$, $\text{Ag}(\text{pip})^+$, $\text{Ag}(\text{enpip})^+$, the hydrogen complexes: $\text{Ag}(\text{Hp})^{+2}$, $\text{Ag}(\text{Htn})^{+2}$, $\text{Ag}(\text{Hpip})^{+2}$ and the bimetallic complexes: $\text{Ag}_2(\text{pn})^{+2}$, $\text{Ag}_2(\text{pip})^{+2}$.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ *F. G. Mann & D. P. Mukherjee*, Soc. 1949, 2298; vgl. auch *O. Hromalka & O. Kraupp*, M. 82, 880 (1951).