

## RÉSUMÉ.

1° Il a été montré, par l'exemple du comportement de l'éthyle-2-hexanal et du méthyl-4-pentanal, que les aldéhydes  $\alpha$ -ramifiés subissent facilement la décarbonylation lors de leur oxydation par l'oxygène moléculaire.

2° Cette réaction s'accomplit déjà à des températures inférieures à 100°.

3° L'interdépendance de ces réactions fait penser qu'il s'agit d'un système à réactions couplées.

4° Le taux de décarbonylation est augmenté en présence de sels solubles de nickel, cobalt ou manganèse.

5° La décarbonylation s'observe également, mais à un degré moindre, lors de l'oxydation des aldéhydes ramifiés et non saturés en  $\alpha$ . Par contre, chez les aldéhydes à chaîne non ramifiée et saturés, cette réaction n'intéresse que quelques centièmes de la matière subissant l'oxydation.

6° Il est proposé un schéma rendant compte de la formation, à côté de celle d'hydrocarbure, de la cétone saturée correspondante, et apparaissant d'ailleurs aussi bien dans l'oxydation de l'éthyl-2-hexanal que dans celle de l'éthyl-2-hexène-2-al.

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel.

## 6. Metallkomplexe mit Polyaminen IX.

### Die Interpretation der Stabilitätskonstanten der Silberkomplexe

von G. Schwarzenbach.

(18. XI. 52.)

Die Stabilitätskonstanten der Komplexe des Silbers kann man besonders leicht messen, weil dieses Kation Hydroxylionen erst im stark alkalischen Gebiet anlagert, so dass ein grösserer Bereich der pH-Skala für die Messungen zur Verfügung steht als bei andern Schwermetallen. Die Zusammenstellung der Ergebnisse für die Komplexe mit Diaminen (s. erste Zeile der Tab. 1) zeigt jedoch, dass sich das Silber ausnehmend verhält. Der Chelateffekt „Chel“<sup>1)</sup>

$$\text{Chel} \equiv \log K_{\text{MZ}} - \log \bar{K}_{\text{MA}_2}$$

ist negativ anstatt, wie üblich, positiv und steigt beim Übergang von Äthylendiamin zu den höhern Homologen langsam an, während er bei andern Metallen rasch absinkt. (Zu seiner Berechnung verwende

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach, Helv. 35, 2344 (1952).

man für  $\log \bar{K}_{MA_2}$  die Zahl 7,7, gültig für Äthylamin, ein Monoamin mit einer ähnlichen Basizität wie die aliphatischen Diamine.)

Dieses eigentümliche Verhalten hat als Ursache die kleine Koordinationszahl von Silber, welche nur 2 beträgt, und den Umstand, dass die beiden Koordinationsstellen einander gegenüber liegen, denn das Kation  $Ag(NH_3)_2^+$  ist eine gestreckte Partikel<sup>1)</sup>. Die Chelatringe werden deshalb gespannt sein, der sich mit „en“ bildende 5gliedrige am stärksten. Beim Übergang zum 6-, 7- und 8gliedrigen Ring der Diamine „pn“, „tn“ und „cad“ wird die Ringspannung wohl abnehmen, aber zugleich sinkt die Grösse  $a_L$ , die den positiven Chelateffekt<sup>2)</sup> bedingt. So kommt es nur zu einem geringen Anstieg von  $\log K_{MZ}$  bei der Vergrösserung des Ringes.

Beim Silber lassen sich aber diese Verhältnisse nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ verstehen. Den Ausgangspunkt der quantitativen Betrachtung bildet eine experimentell gut fundierte Beziehung zwischen den Stabilitätskonstanten des Silber- und des Protonkomplexes eines Amins<sup>3)</sup> A:  $K_{AgA} \equiv [AgA]/[Ag] \cdot [A]$  und  $K_{HA} \equiv [HA]/[H] \cdot [A]$ .

$$\log K_{AgA}/\log K_{HA} = q. \quad (2)$$

Der Quotient  $q$  erwies sich als nahezu konstant für eine ganze Gruppe von Aminbasen ähnlicher Konstitution. Für die uns interessierenden Fälle hat  $q$  bei 20° die folgenden Werte<sup>4)</sup>:

primäre aliphatische Amine:	$q = 0,318$
sekundäre aliphatische Amine:	$q = 0,267$
tertiäre aliphatische Amine:	$q = 0,246$

Eine analoge Beziehung besteht zwischen der Stabilitätskonstante  $K_{MA_2} \equiv [MA_2]/[MA] \cdot [A]$  des Diaminkomplexes und derjenigen von HA. Gewöhnlich, nämlich wenn keine sterische Hinderung vorhanden ist, ist  $K_{AgA_2}$  etwas grösser als  $K_{AgA}$ , d. h. die zweite Aminmolekel wird mit grösserer Energie gebunden als die erste. Deshalb bekommen wir auch einen grösseren Quotienten, den wir diesmal  $p$  nennen. Bei primären aliphatischen Aminen gilt<sup>4)</sup>:

$$\log K_{MA_2}/\log K_{HA} = p = 0,365. \quad (3)$$

Die Beziehungen (2) und (3) erlauben uns, die Bildungskonstante des Silberkomplexes aus der Basizitätskonstante des betreffenden Amins zu berechnen. Allerdings werden sich nicht alle Einflüsse, welche die Basizität bedingen, nur zu dem Bruchteil  $q$  bzw.  $p$  auf die Komplexbildung auswirken. Das gilt vor allem nicht für die rein

<sup>1)</sup> A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Oxford 1952.

<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach, Helv. **35**, 2344 (1952).

<sup>3)</sup> S. z. B. J. Bjerrum, Chem. Reviews **46**, 381 (1950).

<sup>4)</sup> Für die Berechnung dieser Zahlen wurden die Basizitäts- und Komplexbildungskonstanten aus der Arbeit von J. Bruehlmann & F. H. Verhock, Am. Soc. **70**, 1401 (1948), verwendet und diese mit Hilfe des ebenfalls angegebenen Temp.koeff. auf 20° umgerechnet.

statistischen Glieder. Ein symmetrisch gebautes Diamin hat z. B. allein deshalb, weil zwei Aminogruppen vorhanden sind, eine doppelt so grosse Basizitätskonstante wie ein Monoamin mit nur einer einzigen Aminogruppe mit genau denselben Eigenschaften der Aminogruppen des Diamins. Dieser statistische Faktor 2 wird sich bei der Anlagerung von  $\text{Ag}^+$  genau so auswirken wie bei der Anlagerung von  $\text{H}^+$ . Das soll in den nun folgenden Anwendungen der Gleichungen (2) und (3) berücksichtigt werden.

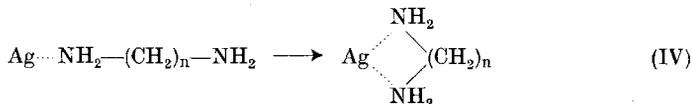
Schwieriger gestaltet sich die Behandlung von elektrostatischen Einflüssen. Sitzt beispielsweise auf einer Aminmolekel eine Ionenladung, so wird ihr Einfluss bei der Anlagerung von  $\text{H}^+$  und  $\text{Ag}^+$  verschieden sein. Es ist aber unwahrscheinlich, dass dieser Unterschied stets einfach durch einen Faktor  $q$  bzw.  $p$  berücksichtigt werden kann. In der Tat werden wir derartige Abweichungen von den Beziehungen (2) und (3) bei den Silber-Hydrogenkomplexen der Triamine und Tetramine antreffen.

### A.

Gleichung (2) erlaubt uns vorerst, die Bildungskonstante des offenkettigen Adduktes zu berechnen, das wir wieder mit  $\text{AgZ}^*$  bezeichnen<sup>1)</sup> und dem die Struktur  $\text{Ag}\cdots\text{NH}_2\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---NH}_2$  zukommt. Wenn wir die erläuterten statistischen Faktoren berücksichtigen, bekommen wir:

$$\log K_{\text{AgZ}^*} = q \cdot (\log K_{\text{HZ}} - \log 2) + \log 2. \quad (4)$$

Die verwendeten Zahlen für  $\log K_{\text{HZ}}$  finden sich auf Zeile 2 der Tab. 1 und die Resultate für  $\log K_{\text{AgZ}^*}$  auf Zeile 3. Diese zeigen, dass die sich tatsächlich bildenden Komplexe  $\text{AgZ}$  (s. deren Stabilitätskonstanten auf Zeile 1) nicht die offene Struktur haben können, da sie wesentlich stabiler sind als  $\text{AgZ}^*$ . Durch Subtraktion der Zahlen der Zeile 3 von denjenigen der Zeile 1 erhalten wir die freie Energie des Ringschlusses, d. h. das Gleichgewicht der Reaktion IV:



Selbst beim Äthylendiamin ( $\log K_{\text{IV}} = 1,3$ ) ist also die Konzentration der Chelatform etwa 20 mal so gross wie diejenige der offenen Form. Entweder müssen die koordinativen Bindungen sehr flexibel sein, um den 5-Ring zu ermöglichen, oder es müssen neben den beiden einander gegenüberliegenden Haftstellen noch andere, schwächere Koordinationsstellen am Silberion existieren. Wir werden zum Schluss kommen, dass das letztere der Fall ist.

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach, Helv. 35, 2344 (1952).

Tabelle 1.

Die Zahlen sind die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten des betreffenden Vorganges bei 20° und der ionalen Stärke  $\mu = 0,1$ . Die experimentellen Werte sind fett gedruckt<sup>1)</sup>. „en“, „pn“, „tn“, „cad“, „pip“, „enpip“ bedeuten Di-, Tri-, Tetra- und Pentamethylen-diamin, Piperazin und Triäthylendiamin.

Zelle	Vorgang	Z =	en	pn	tn	cad	pip	enpip
1	I: $\text{Ag} + \text{Z} \rightleftharpoons \text{AgZ}$		4,7 ± 0,1	5,85 ± 0,07	5,90 ± 0,1	5,95 ± 0,1	3,4 ± 0,05	1,7 ± 0,1
2	II: $\text{H} + \text{Z} \rightleftharpoons \text{HZ}$		10,03	10,64	10,82	10,96	9,82	8,19
3	III: $\text{Ag} + \text{Z} \rightleftharpoons \text{AgZ}^*$		3,40	3,58	3,65	3,69	2,85	2,24
4	IV: $\text{AgZ}^* \rightleftharpoons \text{AgZ}$		1,3	2,27	2,25	2,26	0,5	-0,5
5	V: $\text{H} + \text{HZ} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Z}$		7,22	8,88	9,61	10,02	5,68	4,18
6	VI: $\text{Ag} + \text{HZ} \rightleftharpoons \text{AgHZ}$	ber.	2,38	2,92	3,14	3,27	1,89	1,42
7	ditto	gef.	2,35 ± 0,05	2,6 ± 0,2	3,1 ± 0,3	—	1,8 ± 0,1	negativ
8	VIII: $\text{H} + \text{AgZ} \rightleftharpoons \text{AgHZ}$		7,68	7,49	8,02	(8,28)	8,22	(7,91)
9	IX: $\text{H} + \text{AgZ}^* \rightleftharpoons \text{AgHZ}$		8,98	9,76	10,27	10,54	8,72	7,41
10	X: $\text{Ag} + \text{AgZ}^* \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{Z}$		2,55	2,80	2,95	3,04	2,47	2,05
11	XI: $\text{Ag} + \text{AgZ} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{Z}$	ber.	1,25	0,53	0,65	0,78	1,97	2,55
12	ditto	gef.	1,76 ± 0,3	0,6 ± 0,4	—	—	1,5 ± 0,5	klein
13	XIII: $\text{AgZ}^* + \text{Z} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{Z}^*$		3,85	4,07	4,14	4,19	3,77	3,18
14	XIV: $\text{Ag} + 2\text{Z} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{Z}^*$		7,25	7,65	7,79	7,88	6,62	5,42
15	$\text{Ag} + 2\text{Z} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{Z}$	gef.	7,7 ± 0,1	—	—	—	—	—
16	Ringspannung in Cal		6,7	4,3	2,9	2,4	—	—
17	XVII: $2 \text{AgZ}^* \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{Z}_2$	ber.	6,32	6,52	6,64	6,20	—	—
18	XVIII: $2 \text{AgZ} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{Z}_2$	ber.	4,02	2,28	2,44	2,36	—	—
19	ditto	gef.	3,83 ± 0,15	—	—	—	—	—

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach, H. Ackermann, B. Maissen & G. Anderegg, Helv. 35, 2333 und 2337 (1952).

Beim Piperazin und Triäthylendiamin ist der Unterschied zwischen  $K_I$  und  $K_{III}$  so klein, dass behauptet werden darf, dem sich tatsächlich bildenden Komplex komme die offene und nicht die Chelatstruktur zu. Nach Zeile 4 beträgt  $K_{IV}$  beim Piperazin etwa 3, was noch auf eine schwache gleichzeitige Bindung beider Aminstickstoffe durch das Silber hinweist. Beim „enpip“ ist hingegen  $K_{IV}$  kleiner als 1. Dieses Ergebnis ist natürlich fehlerhaft und rührt wahrscheinlich davon her, dass wir in Gleichung (2) den q-Wert eines gewöhnlichen tertiärenamins verwendet haben. Das kondensierte Ringsystem des Triäthylendiamins ist aber sicher gespannt, und diese Spannung wird sich auf die Fähigkeit der Stickstoffatome,  $H^+$  oder  $Ag^+$  anzulagern, verschieden auswirken.

### B.

Wir gehen nun zur Berechnung der Bildungskonstanten der Hydrogenkomplexe  $AgHZ$  über. Wir vergleichen zu diesem Zweck die Protonaddition von Zeile 5 (Tab. 1) mit der Komplexbildung von Zeile 6. Bei Verwendung von Gleichung (1) müssen wir aber bedenken, dass  $K_V$  nicht einfach die Basizität der freien Aminogruppe des Ion  $HZ$  misst. Weil in  $H_2Z$  zwei Protonen vorhanden sind, so erscheint  $K_V$  nur halb so gross wie die Basizitätskonstante eines gewöhnlichen entsprechenden Monoamins. Wenn wir das statistische Glied, welches durch diesen Umstand bedingt wird, berücksichtigen, so erhalten wir:

$$\log K_{AgHZ} = q \cdot (\log K_{H_2Z} + \log 2). \quad (5)$$

Die verwendeten Zahlen für  $\log K_{H_2Z}$  finden sich auf Zeile 5 und die Resultate für  $\log K_{AgHZ}$  auf Zeile 6. Der Vergleich mit den experimentellen Werten der Zeile 7 zeigt ausgezeichnete Übereinstimmung, ausgenommen wieder beim „enpip“.

### C.

Nun fragen wir nach den Basizitätskonstanten der Teilchen  $AgZ$  und  $AgZ^*$ , d. h. nach den Gleichgewichten der Reaktionen VIII und IX. Diese finden wir leicht nach Gleichung (6):

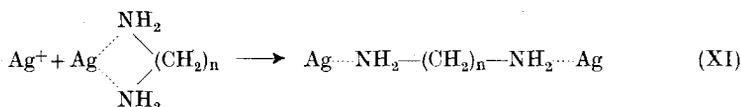
$$K_{VIII} = K_{VI} \cdot K_{II} / K_I \quad \text{und:} \quad K_{IX} = K_{VI} \cdot K_{II} / K_{III}. \quad (6)$$

Die Ergebnisse sind auf den Zeilen 8 und 9 von Tab. 1 registriert. Die Zahlen zeigen, dass die Komplexe  $AgZ$  bzw.  $AgZ^*$  Protonenakzeptoren erheblicher Stärke sind, und zwar ist  $AgZ^*$  natürlich eine stärkere Base als  $AgZ$ , da es ja eine offenkettige Struktur mit einer frei liegenden Aminogruppe besitzt.

Aus der Basizität von  $AgZ^*$  lässt sich nun wiederum seine Komplexbildungstendenz berechnen. Weil das Additionsprodukt, also das Teilchen  $Ag_2Z$ , auf zwei verschiedene Arten in  $AgZ^* + Ag$  spalten kann, ist von der nach Gleichung (2) erhaltenen Grösse  $\log 2$  abzuziehen:

$$\log K_X = q \cdot (\log K_{IX}) - \log 2. \quad (7)$$

Die Werte für  $\log K_X$  (Zeile 10, Tab. 1) sind aber grösser als die Stabilitätsexponenten der bimetallischen Komplexe  $Ag_2Z$ , da sich diese ja nicht aus der offenen Form  $AgZ^*$ , sondern der cyclisch gebauten Partikel  $AgZ$  bilden, also nach Reaktion XI:



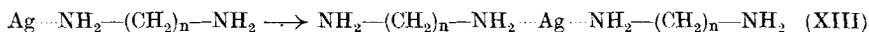
Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion finden wir natürlich aus denjenigen von X und IV:

$$\log K_{XI} = \log K_X - \log K_{IV}. \quad (8)$$

Die Resultate sind in Zeile 11 registriert, und ein Vergleich mit dem allerdings sehr dürtigen experimentellen Material der Zeile 12 zeigt wieder ordentliche Übereinstimmung. Eine grosse Diskrepanz herrscht einzig beim „enpip“, wo der berechnete Wert für die Bildungskonstante von  $Ag_2(\text{enpip})^{+2}$  so gross ist, dass wir das Teilchen bei den Messungen unbedingt hätten auffinden sollen. Die Ursache der Unstimmigkeit liegt sicher nicht bei der experimentellen Bestimmung, sondern wieder darin, dass für die Beziehung (2) der q-Wert eines gewöhnlichen tertiären Amins verwendet worden ist.

#### D.

Nun wollen wir eine zweite Aminogruppe an das Silberkation anlagern und dabei die Gleichung (3) verwenden. Es sei vorerst diejenige einer zweiten Diaminmolekel, die wir mit dem offenen Komplex  $AgZ^*$  zusammenbringen:



Wir finden für dieses Gleichgewicht:

$$\log K_{XIII} = p \cdot (\log K_{HZ} - \log 2) + \log 2. \quad (9)$$

Die beiden Glieder  $\log 2$  berücksichtigen wieder den Umstand, dass man sowohl das Proton als auch das Silber von  $AgZ^*$  sowohl an die eine als auch an die andere Aminogruppe von Z anlagern kann.

Die Werte für  $\log K_{HZ}$  entnehmen wir wiederum der Zeile 2, und die Resultate für  $\log K_{XIII}$  stehen in Zeile 13. Wenn wir diese Zahlen zu denjenigen von Zeile 3 hinzu addieren, so ergeben sich die Bruttobildungskonstanten des Komplexes  $AgZ_2^*$ , d. h. die Gleichgewichtskonstanten der folgenden Reaktion:



Die Gleichgewichtskonstanten für (XIV), d. h. die Bildungskonstanten der Bis-diamin-Komplexe mit der angedeuteten offenen Struktur, symbolisiert durch das Zeichen  $AgZ_2^*$ , sind in Zeile 14 registriert. Leider gibt es nur einen einzigen experimentellen Wert,

der sich mit diesen Zahlen vergleichen lässt, nämlich die auf Zeile 15 angegebene Bruttobildungskonstante für  $\text{Ag}(\text{en})_2^1$ ). Der experimentelle Wert ist deutlich höher als der für  $\text{Ag}(\text{en})_2^*$  berechnete. Diese Diskrepanz ist nicht auf Messfehler und wahrscheinlich auch nicht auf einen ungünstigen verwendeten Wert für  $p$  in Gleichung (3) zurückzuführen, sondern sie deutet darauf hin, dass am Silberkation noch andere als die beiden kräftigen, einander gegenüberliegenden Haftstellen vorhanden sind. Auch  $\text{Ag}(\text{en})_2^+$  ist wahrscheinlich ringförmig gebaut, und es liegen alle 4 Aminogruppen am Silberkation. Jedoch ist der Stabilitätsunterschied der offenen Form  $\text{AgZ}_2^*$  und der Chelatform  $\text{AgZ}_2$  nicht sehr gross.

### E.

Als zweite Aminogruppe für das Silber im kettenförmig gebauten Teilchen  $\text{AgZ}^*$  können wir auch diejenige benutzen, welche in derselben Partikel am Ende des abstehenden Schwanzes sitzt. Wir kommen damit zu einem Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (IV), die wir  $K_T$  nennen, weil es sich bei (IV) um eine Tautomerisierung handelt. Die Basizität dieser Gruppe wird durch  $K_{IX}$  gemessen. Wenn eine Aminogruppe dieser Basizität frei in der Lösung vorhanden wäre, so würde das Addukt mit  $\text{AgZ}^*$  den Logarithmus der Bildungskonstante von  $p \cdot \log K_{IX}$  besitzen (vergleiche mit Gleichung 9). Nun ist aber diese Aminogruppe nicht frei in der Lösung beweglich. Ihre Aktivität am Ort der freien Koordinationsstelle des Silberkations beträgt:

$$a_L \cdot e^{-E/RT},$$

wobei  $a_L$  die Aktivität der Aminogruppe in der Enclave<sup>2)</sup> und  $E$  die Spannung des sich bildenden Chelatringes bedeutet. Deshalb erhalten wir:

$$\log K_T = \log K_{IV} = p \cdot \log K_{IX} + \log a_L - (E/RT) \cdot \log e. \quad (10)$$

Da  $K_{IV}$  bekannt ist, kann diese Gleichung zur Berechnung der Ringspannung  $E$  verwendet werden. Für  $a_L$  wurden dabei die Werte der Tab. 4 des Artikels über den Chelateffekt<sup>3)</sup> eingesetzt, nämlich 1000, 80, 5 und 1,8 für „en“, „pn“, „tn“, „cad“. Die Resultate stehen in Zeile 16, Tab. 1.

$E$  hat die Bedeutung der Energiedifferenz zwischen einem Teilchen mit spannungsfreiem, die Hauptkoordinationsstellen verbindendem Chelating und dem tatsächlich sich bildenden Komplex  $\text{AgZ}$ .

<sup>1)</sup> Der Wert 7,7 wurde von uns gefunden (Helv. **35**, 2344 (1952)). *J. Bjerrum* gibt den Wert 7,4 (Chem. Reviews **46**, 381 (1950)), ohne die Messmethode anzugeben.

<sup>2)</sup> Es handelt sich um den kleinen Raum, der von der Aminogruppe umschrieben wird, wenn man die Bindungen  $\text{Ag}-\text{N}$ ,  $\text{N}-\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{C}$  und  $\text{C}-\text{N}$  in der Partikel  $\text{AgZ}^*$  frei dreht; s. den Artikel über den Chelateffekt, Helv. **35**, Fasc. 291 (1952).

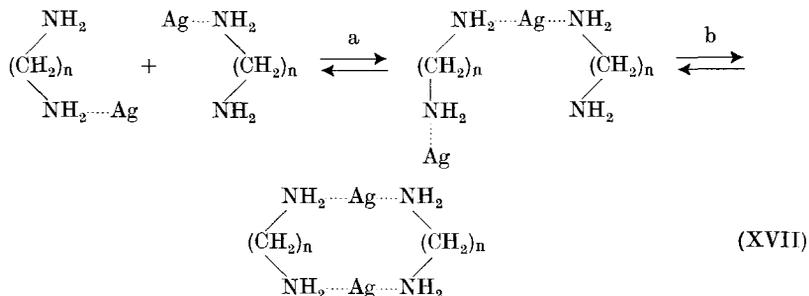
<sup>3)</sup> *G. Schwarzenbach*, Helv. **35**, 2344 (1952).

Die derart definierte Ringspannung ist also beim 5-Ring sehr erheblich und nimmt dann zuerst rasch und nachher langsamer ab, wenn wir die Gliederzahl anwachsen lassen. Auch der 8-Ring ist aber noch gespannt, denn sonst würde der Komplex  $\text{Ag}(\text{cad})^+$  eine grössere Stabilität aufweisen als die Erfahrung lehrt. In der Tat zeigt eine Prüfung mit Atommodellen, dass man die N-Atome des gestreckten Stückes  $-\text{N}\cdots\text{Ag}\cdots\text{N}-$  nicht spannungsfrei mit einer 5 gliedrigen Atomkette verbinden kann.

Für die beiden Diamine „pip“ und „enpip“ kann Gleichung (10) nicht angewandt werden, da die entsprechenden Quotienten  $p$  für ein sekundäres und ein tertiäres Amin nicht bekannt sind.

### F.

Schliesslich wollen wir uns mit der Dimerisierung der Partikel  $\text{AgZ}$  zu  $\text{Ag}_2\text{Z}_2$  beschäftigen. Vorerst seien zwei Molekeln des offenen Komplexes  $\text{AgZ}^*$  zusammengelagert. Diese Reaktion wird in die beiden Schritte a und b aufgeteilt:



Beim Schritt (XVIIa) addiert eines der Silberatome eine Aminogruppe von der Basizitätskonstante  $K_{\text{IX}}$  als zweiten Koordinationspartner. Die Gleichgewichtskonstante beträgt somit:

$$\log K_{\text{XVIIa}} = p \cdot \log K_{\text{IX}} + \log 4. \quad (11)$$

Das Glied  $\log 4$  kommt deshalb hinzu, weil zwei identische Möglichkeiten für die Hinreaktion ( $\rightarrow$ ) von (XVIIa) und nur eine einzige für die Rückreaktion ( $\leftarrow$ ) bestehen, während sich diese Zahlen bei der Reaktion  $\text{AgA} + \text{A} \rightarrow \text{AgA}_2$  wie 1 : 2 verhalten.

Beim Schritt (XVIIb) lagert nochmals ein Silberatom eine Aminogruppe von der Basizität  $K_{\text{IX}}$  an. Diese Aminogruppe ist aber nicht frei in der Lösung vorhanden, sondern befindet sich am Ende einer Atomkette von  $2n + 4$  Gliedern. Es handelt sich wieder um eine Tautomerisierung zu einem grossen Chelatring mit den Gleichgewichtskonstanten:

$$\log K_{\text{XVIIb}} = p \cdot \log K_{\text{IX}} + \log a_{\text{L}} - \log 2. \quad (12)$$

Es wurde dabei angenommen, dass dieser grosse Ring spannungsfrei ist.

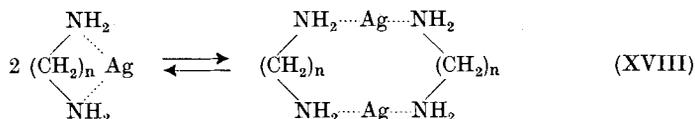
Um das statistische Glied in (12) zu finden, vergleichen wir (XVIIb) wieder mit  $\text{AgA} + \text{A} \rightarrow \text{AgA}_2$ . Bei beiden Reaktionen gibt es nur eine einzige Möglichkeit für die Hinreaktion, während sich die Möglichkeiten für die Rückreaktion wie 4 : 2 verhalten.

Wenn (11) und (12) addiert werden, bekommen wir die Gleichgewichtskonstante für den ganzen Prozess (XVII):

$$\log K_{\text{XVII}} = 2 \cdot p \cdot \log K_{\text{IX}} + \log a_{\text{L}} + \log 2. \quad (13)$$

Für  $a_{\text{L}}$  verwenden wir wieder die Werte der Tab. 4 der zitierten Arbeit<sup>1)</sup>, also 0,6; 0,25; 0,14; 0,08 für den 10-, 12-, 14- und 16-Ring, der sich bei „en“, „pn“, „tn“ und „cad“ bildet. Die Grösse  $a_{\text{L}}$  ist also nur mehr klein, so dass deren Unsicherheit sich nicht stark auf das Ergebnis auswirkt. Derart sind die Zahlen der Zeile 17 der Tab. 1 erhalten worden. Die offenkettigen Komplexe  $\text{AgZ}^*$  zeigen darnach eine grosse Tendenz zur Dimerisierung, die erfolgreich mit der Anlagerung eines zweiten Silberions durch  $\text{AgZ}^*$  konkurrieren kann (s. Zeile 10). Das kommt davon her, dass bei der Dimerisierung das Silber seinen zweiten Koordinationspartner erhält, der mit grösserer Energie gebunden wird als der erste.

Von der freien Energie von (XVII) ist nun noch der doppelte Betrag für die Öffnung des kleinen Chelatringes in  $\text{AgZ}$  abzuziehen, also von den Zahlen der Zeile 17 das Doppelte der Zahlen der Zeile 4. Derart erhalten wir die Dimerisierungskonstante des tatsächlich in der Lösung vorhandenen Teilchens  $\text{AgZ}$ , also das Gleichgewicht der Reaktion (XVIII):



Während sich die vier Diamine in  $\log K_{\text{XVII}}$  kaum voneinander unterscheiden, ergeben sich in Zeile 18 grosse Diskrepanzen. Der Äthylendiaminkomplex  $\text{Ag(en)}$  zeigt eine fast um den Faktor 100 grössere Dimerisierungskonstante als  $\text{Ag(pn)}$ ,  $\text{Ag(tn)}$  und  $\text{Ag(cad)}$ . Das kommt davon her, dass der 5gliedrige Chelatring in  $\text{Ag(en)}$  sich viel leichter öffnet als die 6- bis 8gliedrigen Ringe (vgl. Zeile 4).

Dies macht unsern Befund verständlich, wonach wir nur beim Äthylendiaminkomplex<sup>2)</sup> das Dimere  $\text{Ag}_2(\text{en})_2$  haben nachweisen können. Seine Bildungskonstante (Zeile 19) stimmt ausgezeichnet mit dem berechneten Wert (Zeile 18) überein.

Immerhin erreicht die Dimerisierungskonstante auch bei  $\text{Ag(pn)}$ ,  $\text{Ag(tn)}$  und  $\text{Ag(cad)}$  noch Werte zwischen 100 und 250. Dieser Betrag ist aber zu klein, als dass man von der Dimerisierung bei unseren

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach, *Helv.* **35**, 2344 (1952).

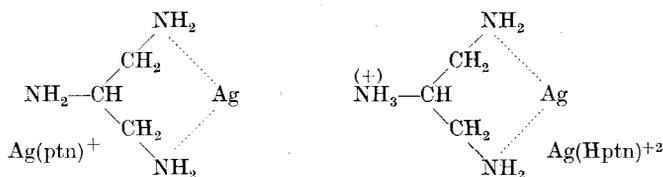
<sup>2)</sup> G. Schwarzenbach, H. Ackermann, B. Maissen & G. Anderegg, *Helv.* **35**, 2337 (1952).

Messungen etwas hätte merken können. Diese würde eine Abweichung der Neutralisationskurve<sup>1)</sup> von der Idealform von nur wenigen Millivolt bedingen, und zwar im oberen Teil der Kurven, die wegen eintretender Silberhydroxydbildung nicht auswertbar waren. Die Zahlen der Zeile 18 sind somit in vollständiger Übereinstimmung mit der Erfahrung.

### G.

Bei der Interpretation unserer Ergebnisse bei den Tri- und Tetraminen sind die Schlussfolgerungen weniger sicher als bei den Diaminen.

Das 1,2,3-Triaminopropan (= „ptn“)<sup>1)</sup> wird natürlich mit  $\text{Ag}^+$  den Komplex folgender Konstitution mit einem 6gliedrigen Chelating bilden, der vor dem ebenfalls möglichen 5-Ring bevorzugt sein wird.



Die Stabilität des Teilchens  $\text{Ag(ptn)}^+$  sollte deshalb etwa gleich gross sein wie diejenige des Trimethyldiaminkomplexes  $\text{Ag(pn)}^+$ , was in der Tat zutrifft:

$$\log K_{\text{Ag(ptn)}} = 5,65 \pm 0,1.$$

Der Wert ist um 0,2 Einheiten kleiner als beim Diamin „pn“. Aber auch diese Differenz ist verständlich und rührt offenbar davon her, dass die Aminogruppen des Triamins ( $\text{pK} = 9,59$ ) etwas weniger basisch sind als diejenigen des Diamins ( $\text{pK} = 10,64$ ).

Der Hydrogenkomplex des Triamins  $\text{Ag(Hptn)}^{+2}$  muss natürlich viel stabiler sein als  $\text{Ag(Hpn)}^{+2}$ , weil er ebenfalls ein Chelatkomplex der oben rechts gegebenen Konfiguration sein wird:

$$\log K_{\text{Ag(Hptn)}} = 3,4 \pm 0,1.$$

Der Stabilitätsunterschied gegenüber  $\text{Ag(ptn)}$  rührt von der positiven Ladung der Ammoniumgruppe her und beträgt 2,25 Einheiten.

Aus diesen beiden Konstanten und dem  $\text{pK}$ -Wert des Triamins erhält man die Basizität des Teilchens  $\text{Ag(ptn)}^+$  gegenüber Protonen, nämlich:

$$\log K_{\text{Ag(Hptn)}}^{\text{H}} = 7,3,$$

und wenn man diese Zahl mit  $q = 0,318$  multipliziert (Gleichung 2), so sollte man die Stabilitätskonstante des Disilberkomplexes bekommen. Das Ergebnis (= 2,3) ist aber viel grösser als der experimentelle Wert:

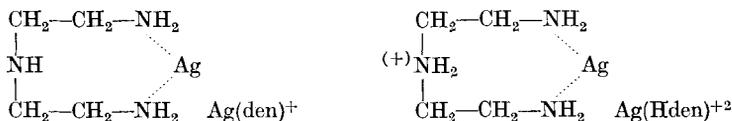
$$\log K_{\text{Ag}_2(\text{ptn})} = 1,2 \pm 0,3.$$

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach, H. Ackermann & B. Maissen, *Helv.* **35**, 2333 (1952).

Hier, wo die Aminogruppe, deren Basizität gegen  $H^+$  und  $Ag^+$  verglichen werden soll, der sie beeinflussenden Ionenladung (es ist das chelatartig gebundene Silber) sehr nahe steht, versagt also die Beziehung (2). Man vergleiche hierzu die Ausführungen auf Seite 25 dieser Abhandlung.

## H.

Ähnlich wie das „ptn“ verhält sich das Diäthylentriamin (= „den“)<sup>1)</sup>. Hier besteht die Möglichkeit eines 8gliedrigen Chelatringes wie beim Pentamethyldiamin, und das Teilchen  $Ag(den)^+$  sollte also etwa dieselbe Stabilität besitzen wie  $Ag(cad)^+$ .



Auch diese Voraussage trifft zu:

$$\log K_{Ag(den)} = 6,1 \pm 0,1.$$

Die Stabilitätskonstanten dieser beiden Komplexe stimmen innerhalb der Fehlergrenzen miteinander überein, so dass die oben angegebene Konstitutionsformel für  $Ag(den)^+$  zweifellos richtig ist.

Auch über die Struktur des Teilchens  $Ag(Hden)^{+2}$  herrscht keine Unsicherheit (s. obige Formel). Natürlich ist dieses wieder wesentlich weniger stabil als  $Ag(den)^+$  wegen der auf dem Liganden Hden<sup>+</sup> sitzenden Ionenladung, deren Einfluss diesmal 2,9 Einheiten beträgt:

$$\log K_{AgHden} = 3,2 \pm 0,2.$$

Die Basizität gegenüber einem Proton beträgt beim  $Ag(den)$ :

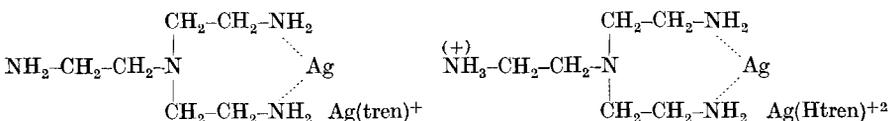
$$\log K_{Ag(Hden)}^H = 7,0,$$

und der damit mit Hilfe von Beziehung (2) berechnete Wert für die Stabilität des Disilberkomplexes (nämlich 2,2) ist auch hier wesentlich grösser als die experimentell gefundene Zahl:

$$\log K_{Ag_2(den)} = 1,4 \pm 0,2.$$

## I.

Das Tetramin Triaminotriäthylamin (= „tren“)<sup>2)</sup> muss, wenn das Silber wieder nur die Koordinationszahl 2 betätigt, ebenfalls einen 8gliedrigen Chelatring bilden. Da hier drei gleichwertige Möglichkeiten für die Anlagerung des Silbers bestehen, sollte aus rein



<sup>1)</sup> J. E. Prue & G. Schwarzenbach, *Helv.* **33**, 995 (1952).

<sup>2)</sup> J. E. Prue & G. Schwarzenbach, *Helv.* **33**, 963 (1950).

statistischen Gründen die Konstante für  $\text{Ag}(\text{tren})^+$  dreimal so gross sein wie diejenige für  $\text{Ag}(\text{den})^+$ . Der Logarithmus sollte also betragen:  $6,1 + 0,48 = 6,6$ . Demgegenüber wurde gefunden:

$$\log K_{\text{Ag}(\text{tren})} = 7,8 \pm 0,2,$$

d. h. ein um 1,2 Einheiten grösserer Betrag. Zur Erklärung dieses Wertes sind wir wieder, wie bei der Besprechung von  $\text{Ag}(\text{en})_2$ , genötigt, anzunehmen, dass das Silberion neben den zwei starken noch weitere, schwache Koordinationsstellen besitzt, welche im  $\text{Ag}(\text{tren})$  abgesättigt erscheinen. Am ehesten wird man wohl an den Ausbau eines tetraedrischen  $\text{sp}^3$ -Komplexes denken. Die Auswirkung ist aber auch diesmal recht bescheiden, wird doch das  $\text{Ag}(\text{tren})^+$  dadurch nur so weit stabilisiert, dass etwa die Bruttokonstante des Silberkomplexes mit zwei Äthylaminmolekeln erreicht wird.

Das Kation  $\text{Htren}^+$  ist ein substituiertes „den“, ausgerüstet mit einer Ammoniumgruppe. Da deren Ladung räumlich weit von den endständigen Aminogruppen entfernt ist (s. obige Strukturformel, rechts), hat sie keinen sehr grossen Einfluss mehr auf die Stabilität des Silberkomplexes. So wurde für  $\text{Ag}(\text{Htren})^{+2}$  nur eine um 0,5 Einheiten niedrigere Zahl gefunden als für  $\text{Ag}(\text{den})^+$ :

$$\log K_{\text{Ag}(\text{Htren})} = 5,6 \pm 0,15.$$

Es ist nicht verwunderlich, dass das Teilchen  $\text{Ag}(\text{Htren})^{+2}$  noch ein zweites Proton aufnehmen kann, offenbar am zentralen Stickstoff. Die freie Energie der Bildung dieses Teilchens aus Silber und  $\text{H}_2\text{tren}^{+2}$  ist fast genau gleich gross wie die Addition von Silber an  $\text{Hden}^+$ :

$$\log K_{\text{Ag}(\text{H}_2\text{tren})} = 3,3 \pm 0,3.$$

Genau so wie  $\text{Ag}(\text{Htren})^{+2}$  stabiler ist als  $\text{Ag}(\text{Hden})^{+2}$ , so muss auch  $\text{Ag}_2(\text{tren})^{+2}$  stabiler sein als  $\text{Ag}_2(\text{den})^{+2}$ . Die Konstitution von  $\text{Ag}_2(\text{tren})^{+2}$  dürfte derjenigen von  $\text{Ag}(\text{Htren})^{+2}$  entsprechen, erhalten durch Ersatz des Protons der endständigen Ammoniumgruppe durch  $\text{Ag}^+$ . Wenn das der Fall ist, sollte man seine Stabilitätskonstante mit Beziehung (2) aus der Basizität von  $\text{Ag}(\text{tren})^+$  erhalten können. Wir finden für:

$$\log K_{\text{Ag}(\text{Htren})}^{\text{H}} = 8,1,$$

und durch Multiplikation mit 0,318 ergibt sich 2,6, während der experimentelle Wert beträgt:

$$\log K_{\text{Ag}_2(\text{tren})} = 2,4.$$

## K.

Das kettenförmig gebaute Triäthylentetramin:  $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  (= „trien“<sup>1)</sup>) wird mit Silber sowohl einen 8- (wofür es zwei Möglichkeiten gibt) als auch

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach, Helv. 33, 974 (1950).

einen 11gliedrigen Chelating bilden. Diese werden sich nur unwesentlich in der Stabilität voneinander unterscheiden, der kleinere ist ja noch leicht gespannt (s. Tab. 1), und beim grösseren wirkt sich  $a_L$  bereits in negativem Sinne aus. Wenn wir die beiden Ringe als energetisch gleichwertig betrachten, so gibt es auch beim „trien“ drei energetisch gleichwertige Möglichkeiten für die Anlagerung des  $Ag^+$ . So sind wir auch nicht verwundert, für  $Ag(\text{trien})^+$  etwa dieselbe Stabilität zu finden wie für  $Ag(\text{tren})^+$ :

$$\log K_{Ag(\text{trien})} = 7,7 \pm 0,05.$$

Auch hier sind offenbar neben den zwei Hauptkoordinationsstellen des Silberions noch schwächere Stellen abgesättigt.

Das Ion  $H\text{trien}^+$ , dessen Ammoniumgruppe wir endständig annehmen, ist wieder ein substituiertes „den“ mit einer Ionenladung in grosser räumlicher Entfernung von den beiden N-Atomen, die mit Silber den 8-Ring bilden. Die Stabilität von  $Ag(H\text{trien})$  wird deshalb etwas kleiner sein als diejenige von  $Ag(\text{den})$  und etwa gleich gross wie diejenige von  $Ag(H\text{tren})$ . Experimentell wurde folgender Wert erhalten:

$$\log K_{Ag(H\text{trien})} = 5,8 \pm 0,1.$$

Genau so wie wir  $H\text{trien}^+$  als substituiertes „den“ auffassen können, ist  $H_2\text{trien}^{+2}$  ein substituiertes  $H\text{den}^+$ . Wenn wir also von der Stabilitätszahl von  $Ag(H\text{den})$  0,3 abziehen (nämlich die Differenz der Zahlen für  $Ag(\text{den})$  und  $Ag(H\text{trien})$ ), so sollten wir mit dem Ergebnis 2,9 die Stabilität von  $Ag(H_2\text{trien})$  erhalten. Auch diese Voraussage ist erfüllt:

$$\log K_{Ag(H_2\text{trien})} = 2,8 \pm 0,2.$$

Aus den Stabilitätskonstanten von  $Ag(\text{trien})$  und  $Ag(H\text{trien})$  in Kombination mit der Basizitätskonstante von „trien“ ( $pK = 9,92$ ) erhalten wir die Basizitätskonstante von  $Ag(\text{trien})$ :

$$\log K_{Ag(H\text{trien})}^H = 8,0.$$

Erneut wenden wir nun Beziehung (2) an und finden als Stabilitätskonstante für  $Ag_2(\text{trien}) = 0,318 \cdot 8,0 = 2,5$ , zum Vergleich mit dem folgenden experimentellen Wert:

$$\log K_{Ag_2(\text{trien})} = 2,4 \pm 0,3.$$

## L.

Wenn wir die gemachten Überlegungen überblicken, so kommen wir zum Schluss, dass die experimentell gefundenen Bildungskonstanten der Komplexe des Silbers mit Diaminen, Triaminen und Tetraminen weitgehend verständlich sind. Als Ausgangspunkt dient uns die Annahme, dass das Silberkation nur mit zwei, einander gegenüberliegenden Koordinationsstellen ausgerüstet ist, deren Tendenz, einen Aminstickstoff anzulagern, durch dessen Basizität gegen-

über dem Proton gegeben ist. Damit lassen sich die Stabilitätskonstanten der einfachen Addukte:  $\text{Ag(en)}^+$ ,  $\text{Ag(pn)}^+$ ,  $\text{Ag(tn)}^+$ ,  $\text{Ag(cad)}^+$ ,  $\text{Ag(pip)}^+$ ,  $\text{Ag(enpip)}^+$ ,  $\text{Ag(ptn)}^+$  und  $\text{Ag(den)}^+$ , vorausberechnen. Richtige Ergebnisse werden auch erhalten für die Hydrogenkomplexe  $\text{Ag(Hen)}^{+2}$ ,  $\text{Ag(Hpn)}^{+2}$ ,  $\text{Ag(Htn)}^{+2}$ ,  $\text{Ag(Hpip)}^{+2}$ ,  $\text{Ag(Hptn)}^{+2}$ ,  $\text{Ag(Hden)}^{+2}$ ,  $\text{Ag(Htren)}^{+2}$ ,  $\text{Ag(Htrien)}^{+2}$  und die Dihydrogenkomplexe  $\text{Ag(H}_2\text{tren)}^{+3}$ ,  $\text{Ag(H}_2\text{trien)}^+$  sowie die bimetalischen Teilchen  $\text{Ag}_2(\text{en})^{+2}$ ,  $\text{Ag}_2(\text{pn})^{+2}$ ,  $\text{Ag}_2(\text{pip})^{+2}$ ,  $\text{Ag}_2(\text{tren})^{+2}$  und  $\text{Ag}_2(\text{trien})^{+2}$ . Besonders eindrucksvoll ist es, dass es gelingt, die Dimerisierung der Partikel  $\text{Ag(en)}^+$  zu  $\text{Ag}_2(\text{en})_2^{+2}$  vorherzusagen und die richtige Dimerisierungskonstante vorauszuberechnen.

Bei den beiden Teilchen  $\text{Ag}_2(\text{ptn})^{+2}$  und  $\text{Ag}_2(\text{den})^{+2}$  ist die theoretisch berechnete Stabilität grösser als die experimentell bestimmte. Das rührt offenbar von einem Versagen der Gleichung (2) her, der Beziehung zwischen den Bildungskonstanten des Proton und des Silberadditionsproduktes, wenn die Anlagerung durch eine sehr nahe gelegene Ionenladung beeinflusst wird.

Bei den Teilchen, welche bei Annahme von nur zwei Koordinationsstellen am Silber abstehende, endständige Aminogruppen besitzen müssten, nämlich bei  $\text{Ag(en)}_2^+$ ,  $\text{Ag(tren)}^+$  und  $\text{Ag(trien)}^+$ , ist die berechnete Bildungskonstante kleiner als die experimentell gemessene. Die Differenz beträgt 0,4, 1,2 und 1,1 Einheiten für den Logarithmus der Bildungskonstanten der drei Teilchen. Sie rührt offenbar davon her, dass am Silberion, neben den beiden hauptsächlichsten Koordinationsstellen, noch andere, schwächer wirkende vorhanden sind, welche durch die erwähnten abstehenden Aminogruppen abgesättigt werden können.

#### SUMMARY.

It is shown that the stability constants of the silver complexes with various diamines, triamines and tetramines can be predicted in most cases quantitatively with the simple assumption of the existence of two opposite coordination points on the silver cation only, using the well known relation between  $K_{\text{AgA}}$ ,  $K_{\text{Ag}_2\text{A}}$  and  $K_{\text{HA}}$ , the formation constants of the silver and proton complexes with simple monoamines. Out of a number of 29 complex ions, comprising the dimeric form of  $\text{Ag(en)}$ , the stability of 24 could be calculated correctly. In two cases, where the amino group adding the silver is strongly influenced by a nearby ionic charge on the molecule, the calculated values were too large. For three other complexes, containing all more than two amino groups per Ag, the theoretically calculated values were somewhat too small, indicating in these cases the coordination of more than two basic nitrogen atoms by the silver cation.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.