

## SUMMARY.

A new micromethod for serial colorimetric determination of *Kjeldahl* nitrogen is described.

Samples containing 1–20  $\gamma$  nitrogen are digested with 0,15 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The digests are neutralized by a solution of LiOH and Li-acetate in 20% methylcellosolve, buffering the pH at 4,6. After addition of a ninhydrin-hydrindantin reagent, the blue NH<sub>3</sub>-complex is formed by heating and colorimetrically estimated.

A special equipment for serial work is described, which allows one person to perform 150 estimations in one day. The standard deviation is  $\pm 2\%$  for 5  $\gamma$  nitrogen.

This method has been worked out for the simultaneous determination of *Kjeldahl* nitrogen in numerous fractions, as obtained after chromatographic separation or countercurrent distribution of small amounts of proteinic material.

Laboratoire de chimie organique de l'Université de Genève.

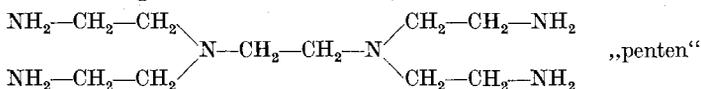
## 74. Metallkomplexe mit Polyaminen X:

### Mit Tetrakis-( $\beta$ -aminoäthyl)-äthylendiamin = „penten“

von G. Schwarzenbach und P. Moser.

(23. II. 53.)

Das im Titel genannte Hexamin<sup>1)</sup>:



ist die erste Verbindung, welche einem Metallkation bei der Komplexbildung sechs gleichartige Gruppen, nämlich sechs basische Stickstoffatome, zur Verfügung stellen kann. Der erste hexafunktionelle („hexadentate“) Komplexpartner, der bekannt wurde, ist wohl das Anion Y<sup>-4</sup> der von uns eingehend untersuchten Äthylendiamin-tetraessigsäure. Dieses verfügt über zwei basische Stickstoffatome und vier Carboxylatgruppen, und wir konnten beweisen<sup>2)</sup>, dass in einigen Fällen, wie z. B. beim Co<sup>III</sup>- und Fe<sup>III</sup>-Komplex, alle sechs Gruppen vom Metall als Koordinationspartner verwendet werden. Ein weiterer in den letzten Jahren verwendeter hexafunktioneller Komplexpartner ist das Kondensationsprodukt von Salicylaldehyd mit Äthylen-bis-(aminoäthyl)-thioäther<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Herstellung s. *W. Gauss, P. Moser & G. Schwarzenbach*, *Helv.* **35**, 2359 (1952).

<sup>2)</sup> *G. Schwarzenbach & J. Heller*, *Helv.* **34**, 578 (1951).

<sup>3)</sup> *J. Collins, F. P. Dwyer & F. Lions*, *Am. Soc.* **74**, 3134 (1952).

Gegenüber diesen beiden Verbindungen weist das obige Hexamin den Vorteil einer äusserst einfachen Struktur auf. Seine Molekel enthält die Atomanordnung des Äthylendiamins „en“, des klassischen Komplexpartners, fünfmal, so dass sich ein System von fünf kondensierten gleichartigen Chelat-5-ringen ausbilden kann. Folgerichtig bekommt dieses Hexamin die Bezeichnung „penten“ in Übereinstimmung mit den Zeichen „den“, „tren“ und „trien“ für das Diäthylentriamin und die beiden Triäthylentetramine.

Auch diesmal haben wir das Komplexbildungsvermögen nicht durch präparative Darstellung der äusserst leicht löslichen Komplexsalze, sondern mit Hilfe von Gleichgewichtsmessungen untersucht. Diese geben uns Auskunft über die in wässriger Lösung eines Gemisches von Hexamin und Metallkation bei verschiedenen pH-Werten auftretenden Teilchen und erlauben die Berechnung ihrer Stabilität. Das Prinzip der Messmethode ist im Artikel I dieser Serie<sup>1)</sup> beschrieben worden und besteht in der Auswertung exakter in Gegenwart der Metallsalze mit NaOH aufgenommener Neutralisationskurven der Polyamin-hydrochloride. Beim Hexamin wurde stets vom Pentahydrochlorid {penten, 5 HCl} ausgegangen. Prinzipiell Neues tritt dabei nicht auf. Allerdings sind die Verhältnisse etwas komplizierter als bei den Tri- und Tetraminen, weil beim „penten“ ein vierprotoniges Puffergebiet auszuwerten ist.

Wie früher bedeuten:

Einfache Neutralisationskurve: Titration von  $H_5\text{penten}^{+3}$

( $c = 10^{-3}$ ) bei Abwesenheit von Schwermetallen.

Überschusskurve: Titration bei Gegenwart eines 10-fachen Überschusses an Schwermetallsalz:  $[\text{penten}]_t = 10^{-3}$ ;  $[M]_t = 10^{-2}$ .

Äquivalentkurve: Titration eines äquivalenten Gemisches von Amin und Schwermetallsalz:  $[\text{penten}]_t = [M]_t = 10^{-3}$ .

In allen Fällen wurde bei der Titration so viel „KCl“ zugefügt, dass die ionale Stärke 0,1 betrug. Nur bei Quecksilber wurde in 0,5-n. KCl gearbeitet, um die für ein solches Lösungsmittel geltenden Daten über die Chlorokomplexbildung von *Sillen*<sup>2)</sup> verwenden zu können. Für die Messung der Konzentration  $[H]$  (und nicht der Aktivität  $(H^+)$ ) diene die Wasserstoff- oder die Glaselektrode. Der pH-Wert bedeutet also stets:  $-\log [H]$ . Die Grösse „a“ ist die pro Formelgewicht  $\{H_5\text{pentenCl}_5\}$  zugefügte Anzahl Formelgewichte NaOH. Aus „a“ wurde zunächst der wahre Neutralisationsgrad „g“ des Hexamins berechnet, also die Anzahl der Protonen, die durchschnittlich auf der „penten“-Molekel sitzen:

$$g = \frac{\sum_{j=1}^5 j \cdot [H_j\text{penten}]}{[\text{penten}]_t} = 5 - a + \frac{([OH] - [H])}{[\text{penten}]_t} \quad (1)$$

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach, Helv. **33**, 947 (1950).

<sup>2)</sup> L. G. Sillén, Acta chem. Scand. **3**, 539 (1949).

Für die Berechnung der Hydroxylionenkonzentration wurde verwendet:  $[H] \cdot [OH] = 1,08 \cdot 10^{-14}$  1).

### A. Die Protonkomplexe.

Unter Protonkomplexen verstehen wir die Ammoniumionen  $H_1penten^+$ ,  $H_2penten^{+2}$ ,  $H_3penten^{+3}$ ,  $H_4penten^{+4}$  und  $H_5penten^{+5}$ . Ein Hexaammoniumion kann sich im Aciditätsbereich des Wassers nicht mehr bilden, was nicht verwunderlich ist, da ja auch im Kation  $H_3tren^{+3}$ :  $N \equiv (CH_2-CH_2-\overset{+}{N}H_3)_3$  die Basizität des zentralen Stickstoffs durch die endständigen positiven Ladungen der drei Ammoniumgruppen derart stark geschwächt ist, dass dieses kein Proton mehr zu addieren vermag<sup>2)</sup>. Das Kation  $H_5penten^{+5}$  ist in dem Pentahydrochlorid<sup>3)</sup> enthalten, mit dem alle Messungen ausgeführt worden sind.

Die oberste Kurve, Fig. 1, ist die einfache Neutralisationskurve von  $H_5penten^{+5}$ . Das tiefliegende Puffergebiet zwischen pH 3 und 4 zeigt,

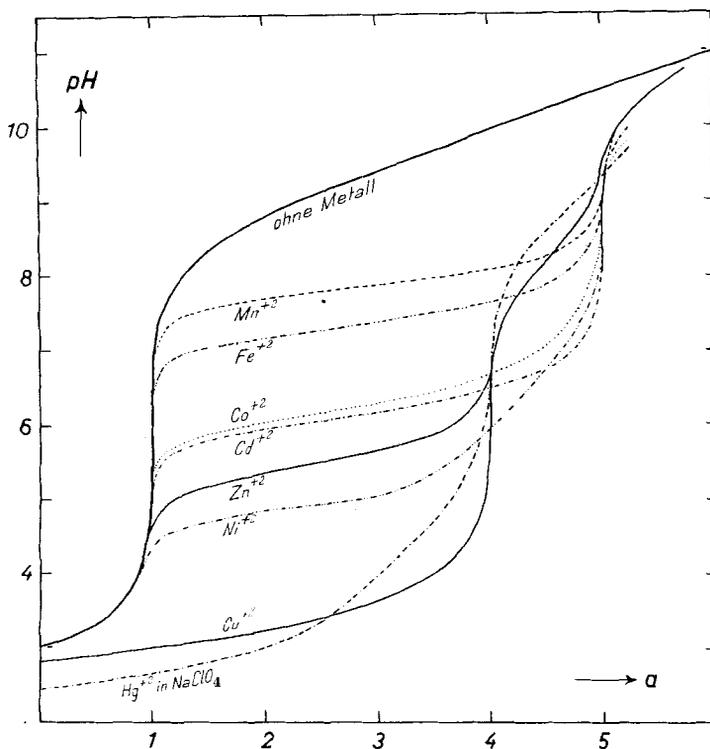


Fig. 1.  
Einfache Neutralisationskurve des Salzes {penten, 5 HCl}  
und die Äquivalentkurven.

1) Harned-Owen, „The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions“, New York 1941.

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

3) Herstellung s. W. Gauss, P. Moser & G. Schwarzenbach, Helv. **35**, 2359 (1952).

dass dieses Pentaammoniumion ein recht starker Protonendonator ist, mit einem  $pK$ -Wert von nur etwa  $1,4 \pm 0,2$ . Da  $[H]$  gross ist, ist nach (1)  $g$  und damit der erwähnte  $pK$ -Wert mit einem grossen Fehler behaftet.

Bei  $a = 1$  zeigt die einfache Neutralisationskurve einen scharfen  $pH$ -Sprung, der mit grosser Genauigkeit festgelegt werden kann. Hier liegt das Tetraammoniumion  $H_4\text{penten}^{+4}$  vor, welches die vier Ammoniumgruppen sicher endständig aufweist, so dass sie räumlich voneinander möglichst weit voneinander entfernt sind. Aus diesem Grunde unterscheiden sie sich nur noch wenig voneinander im  $pK$ -Wert, so dass ihre Puffergebiete eine einzige Flachzone bilden, die sich von  $pH = 7,5$  bei  $a = 1$  bis  $10,5$  erstreckt, um dort (bei  $a = 5$ ) in das durch freie Hydroxylionen gepufferte Gebiet überzugehen. Diese Flachzone liefert uns die vier Basizitätskonstanten des Hexamins mit  $j = 1$  bis 4:

$$K_{H_j\text{penten}}^H = \frac{[H_j\text{penten}]}{[H] \cdot [H_{j-1}\text{penten}]} \quad (2)$$

Sie wurden mit Hilfe unseres graphischen Näherungsverfahrens<sup>1)</sup> unter Verwendung von Gleichung (3) ermittelt und sind für drei verschiedene Lösungsmittel in Tabelle 1 zusammengestellt:

$$\begin{aligned} &g + (g-1) \cdot [H] \cdot K_{H\text{penten}}^H + (g-2) \cdot [H]^2 \cdot K_{H\text{penten}}^H \cdot K_{H_2\text{penten}}^H + \\ &(g-3) \cdot [H]^3 \cdot K_{H\text{penten}}^H \cdot K_{H_2\text{penten}}^H \cdot K_{H_3\text{penten}}^H + \\ &(g-4) \cdot [H]^4 \cdot K_{H\text{penten}}^H \cdot K_{H_2\text{penten}}^H \cdot K_{H_3\text{penten}}^H \cdot K_{H_4\text{penten}}^H = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

**Tabelle 1.**

Logarithmen der scheinbaren Basizitätskonstanten von „penten“ bei 20°

Lösungsmittel	$\log K_{H\text{penten}}^H$	$\log K_{H_2\text{penten}}^H$	$\log K_{H_3\text{penten}}^H$	$\log K_{H_4\text{penten}}^H$
I. 0,1-n. KCl	10,20	9,70	9,14	8,56
II. 0,5-n. KCl	10,23	9,83	9,54	8,85
III. 0,07-n. KCl + 0,01-m. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,20	9,70	9,26	8,70

Die Zahlen der Tab. 1 konnten weitgehend vorhergesagt werden, bevor wir das Hexamin in Händen hatten. Polyäthylen-polyamine besitzen so viele hohe  $pK$ -Werte als endständige Aminogruppen vorhanden sind, das Triamin „den“ und das Tetramin „trien“ deren zwei, das Tetramin „tren“ deren drei, und das Hexamin „penten“ musste deshalb schon im alkalischen Gebiet vier Protonen anlagern können. Der grösste dieser  $pK$ -Werte liegt stets etwas über 10 und die Differenzen zweier benachbarter  $pK$ -Werte betragen bei  $\mu = 0,1$  etwa  $0,5$  oder etwas mehr<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach, Helv. **33**, 947 (1950).

<sup>2)</sup> Vgl. auch R. Rometsch, A. Marxer & K. Miescher, Helv. **34**, 1611 (1951).

Man konnte ebenfalls vorhersagen, dass die 5. Basizitätskonstante des Hexamins sehr klein sein muss, nämlich wesentlich kleiner als die dritte des Triamins „den“ ( $\log K_{H_3den}^H = 4,3$ ), da die Basizität der beiden zentralen Stickstoffatome im Kation  $H_4pente^{+4}$  nicht nur durch zwei, wie bei  $H_2den^{+2}$ , sondern durch vier positive Ammoniumladungen geschwächt wird. Der experimentelle, gemessene Wert von  $\log K_{H_4pente}^H = 1,4$  passt sehr gut zu dieser Überlegung.

Die Bestimmung der pK-Werte im Lösungsmittel II wurde wegen den bevorstehenden Messungen mit Quecksilber ausgeführt. Die Wirkung der veränderten ionalen Stärke auf die pK-Werte nimmt mit der Zahl der Protonen  $j$  zu, wie es zu erwarten war.

Weil bei den Überschusskurven die Schwermetalle häufig in Form ihrer Sulfate Verwendung fanden, wurde mit der Bestimmung im Lösungsmittel III auch der spezifische Einfluss der Sulfationen auf die pK-Werte untersucht. Wiederum ist dabei eine deutliche Stabilisierung der hochgeladenen Ammoniumionen, nämlich von  $H_3pente^{+3}$  und insbesondere von  $H_4pente^{+4}$  festzustellen, die allerdings nicht so stark ist wie bei  $H_3ptn^{+3}$  und  $H_4trien^{+4}$ , offenbar weil die Ammoniumgruppen im  $H_4pente^{+4}$  räumlich weiter auseinanderliegen. Diese Erhöhung der pK-Werte ist offenbar auf die Bildung assoziierter Ionenpaare mit Sulfationen zurückzuführen. Einige Versuche haben gezeigt, dass man diese Assoziation wahrscheinlich nicht mit dem Massenwirkungsgesetz beschreiben kann, genau so wenig wie dieses bei den losen Additionsprodukten der Sulfationen mit zweiwertigen Metallkationen gelingt<sup>1)</sup>.

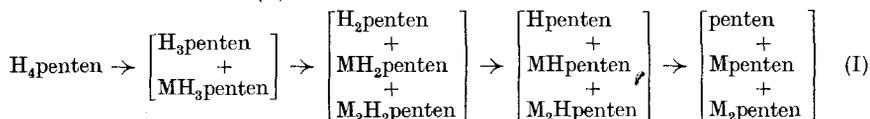
### B. Die Metallkomplexe.

Die Überschusskurven von  $H_5pente^{+5}$  – nur diejenige mit  $Cu^{+2}$  bildet eine Ausnahme – sind bis  $a = 1$  mit der einfachen Neutralisationskurve identisch. Das bedeutet, dass die Teilchen  $H_5pente^{+5}$  und  $H_4pente^{+4}$  nicht an der Komplexbildung mit dem Metall teilnehmen. Es gibt also kein  $MH_5pente^{+7}$  und kein  $MH_4pente^{+6}$ .

Die Reaktion mit dem Metallkation findet erst zwischen  $a = 1$  und  $a = 5$  statt. Das zwischen diesen Grenzen liegende Puffergebiet lässt sich auch bei der Überschusskurve mit Gleichung (3) darstellen, wobei aber andere, kleinere scheinbare Basizitätskonstanten benötigt werden, die wir mit der Marke' kennzeichnen:

$$\sum_{j=0}^4 (g-j) \cdot [H]^{j-1} \cdot \bar{K}_{H_jpente}^H = 0. \quad (3')$$

Da der Neutralisationsvorgang bei Gegenwart von überschüssigem Metallsalz nach (I) zu formulieren ist:



<sup>1)</sup> I. Leden, Acta chem. Scand. 6, 971 (1952).

so haben diese neuen Basizitätskonstanten die folgende Bedeutung:

$${}'K_{H_j\text{penten}}^H = \frac{[H_j\text{penten}] + [MH_j\text{penten}] + [M_2H_j\text{penten}] + \dots}{[H] \cdot ([H_{j-1}\text{penten}] + [MH_{j-1}\text{penten}] + [M_2H_{j-1}\text{penten}]) \dots} \quad (2')$$

mit  $j = 1, 2, 3, 4$

Aus dieser Gleichung wird erhalten:

$${}'K_{H_j\text{penten}}^H = K_{H_j\text{penten}}^H \cdot \frac{1 + [M] \cdot K_{MH_j\text{penten}}^M + [M]^2 \cdot \bar{K}_{M_2H_j\text{penten}}^M + \dots}{1 + [M] \cdot K_{MH_{j-1}\text{penten}}^M + [M]^2 \cdot \bar{K}_{M_2H_{j-1}\text{penten}}^M + \dots} \quad (4)$$

Es gibt vier solcher Konstanten,  ${}'K_{H_j\text{penten}}^H$  mit  $j = 1, 2, 3, 4$ , und man erkennt, dass man aus diesen die vier Komplexbildungskonstanten:

$$K_{MH_j\text{penten}}^M = \frac{[MH_j\text{penten}]}{[M] \cdot [H_j\text{penten}]} \quad \text{mit } j = 0, 1, 2, 3 \quad (5)$$

berechnen kann, wenn es keine bi- und polymetallischen Komplexe gibt, denn dann bleiben von den Ausdrücken im Zähler und Nenner des Bruches von (4) nur die beiden ersten Glieder stehen.

Alle Überschusskurven wurden vorerst mit Hilfe dieser Annahme der Abwesenheit bi- und polymetallischer Teilchen  $M_2H_j\text{penten}$ ,  $M_3H_j\text{penten}$  usw. ausgewertet. In der Regel tritt dabei eine weitere Vereinfachung ein, weil die Protonen bei Reaktion (I) nicht einzeln austreten. Man erkennt das einmal an der geringen Neigung des Puffergebietes der Überschusskurve und später mit Sicherheit daran, dass einige Glieder des Ausdruckes (3') bei dessen rechnerischer Auswertung sich als null erweisen. Das bedeutet, dass einige Zwischenstufen der Reaktion I ausfallen, indem die betreffenden Teilchen, z. B. die Gruppe mit  $MH_3\text{penten}^{+5}$  oder diejenige mit  $MH_2\text{penten}^{+4}$  in den Gleichgewichtsgemischen nur in einer so kleinen Konzentration auftreten, dass man sie vernachlässigen kann. Bei Mangan reduziert sich (I) sogar auf  $H_4\text{penten}$  und die letzte Gruppe. Bei Zink kommt zu diesen noch die Gruppe mit  $MH\text{penten}$  hinzu. Bei Kobalt und Cadmium fehlt die Gruppe mit  $MH_2\text{penten}$  und bei Nickel und Quecksilber diejenige mit  $MH_3\text{penten}$ .

Die Überschusskurven von Zn, Ni, Cu und Hg weisen bei  $a = 4$  einen pH-Sprung auf. Das bedeutet, dass die Ionisationsstufe mit  $MH\text{penten}$  in besonders grosser Konzentration auftritt und bei  $a = 4$  praktisch die ganze Menge des anwesenden „penten“ umfasst. Nur die drei ersten Puffergebiete von I überlappen sich also und das vierte liegt separat. Aus diesem erhält man dann  ${}'K_{H\text{penten}}^H$  besonders leicht, weil in (3') nur die beiden ersten Glieder berücksichtigt werden müssen. Das dreiprotonige Puffergebiet von  $a = 1$  bis 4 liefert dann die andern drei Konstanten, wobei Gleichung (3') durch Weglassen von  $g$  und Division durch  $[H] \cdot {}'K_{H\text{penten}}^H$  vereinfacht werden darf.

Die Äquivalentkurve dient zur Rechtfertigung der für die Auswertung der Überschusskurve gemachten Annahme der Abwesen-

heit polymetallischer Assoziate, sowie der Bestätigung der aus der Überschusskurve erhaltenen Komplexbildungskonstanten. Weil die Konzentration  $[M]$  der freien Metallionen bei deren Aufnahme nicht konstant bleibt, kann man die Äquivalentkurve nicht mit dem Ausdruck (3') darstellen. Sie verläuft etwas höher und etwas steiler als die Überschusskurve. Die Auswertung der Äquivalentkurve gelingt aber mit Hilfe der Gleichungen (6):

$$\left. \begin{aligned} [M]_t &= 10^{-3} = [M] + \gamma \cdot [MH_\nu \text{penten}] & (a) \\ [\text{penten}]_t &= 10^{-3} = \alpha \cdot [H_4 \text{penten}] + \gamma \cdot [MH_\nu \text{penten}] & (b) \\ g \cdot 10^{-3} &= \beta \cdot [H_4 \text{penten}] + \delta \cdot [MH_\nu \text{penten}] & (c) \end{aligned} \right\} (6)$$

Gleichung 6a summiert alle Teilchen, die M enthalten, 6b alle Teilchen, die „penten“ enthalten und 6c alle aciden Protonen der Teilchen. Damit wird auch die Bedeutung der in (6) auftretenden Produkte klar:

$$\left. \begin{aligned} \alpha \cdot [H_4 \text{penten}] &= \sum_{j=0}^4 [H_j \text{penten}] & (a) \\ \beta \cdot [H_4 \text{penten}] &= \sum_{j=1}^4 j \cdot [H_j \text{penten}] & (b) \\ \gamma \cdot [MH_\nu \text{penten}] &= \sum_{j=0}^3 [MH_j \text{penten}] & (c) \\ \delta \cdot [MH_\nu \text{penten}] &= \sum_{j=1}^3 j \cdot [MH_j \text{penten}] & (d) \end{aligned} \right\} (7)$$

Die Verteilungskoeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  lassen sich in bekannter Weise aus  $[H]$  und den vier Basizitätskonstanten der Tab. 1 berechnen.

Das in (6) auftretende Teilchen  $MH_\nu \text{penten}^{2+\nu}$  ist eines aus der Gruppe  $MH_j \text{penten}$  ( $j = 0, 1, 2, 3$ ), und zwar dasjenige, welches in grösster Konzentration im auszuwertenden Puffergebiet vorkommt. Die Zahl  $\nu$  ist also im Gegensatz zu  $j$  keine Laufzahl. Bei Zn, Ni und Hg wurde  $\nu = 1$  und bei Cd, Co und Mn  $\nu = 0$  gewählt, weil das Puffergebiet der Überschusskurve bei den ersten drei Metallkationen nur dreiprotonig, bei den letzteren drei Kationen aber vierprotonig ist. Die Koeffizienten  $\gamma$  und  $\delta$  berechnen sich analog wie  $\alpha$  und  $\beta$ . Man benötigt hierfür die Basizitätskonstanten von  $M\text{penten}^{+2}$ :

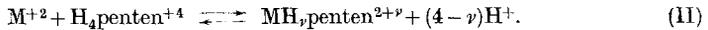
$$K_{MH_j \text{penten}}^H = \frac{[MH_j \text{penten}]}{[H] \cdot [MH_{j-1} \text{penten}]} \quad (8)$$

Um diese zu erhalten, benutzen wir die Resultate der Überschusskurve und die Beziehung:

$$K_{MH_j \text{penten}}^H = \frac{K_{MH_j \text{penten}}^M \cdot K_{H_j \text{penten}}^H}{K_{MH_{j-1} \text{penten}}^M} \quad (9)$$

Nun gelingt es, auch  $\gamma$  und  $\delta$  mit  $[H]$  zu berechnen und der dazu gehörende Wert  $g$  (erhalten mit Gleichung (1)) der Äquivalentkurve erlaubt mit (6) die Berechnung der Konzentrationen  $[M]$ ,  $[MH_\nu \text{penten}]$

und  $[H_4\text{penten}]$ . Damit ist aber die Gleichgewichtskonstante der folgenden Austauschreaktion gegeben:



Jeder Punkt der Äquivalentkurve liefert einen Wert für  $K_{II}$ , der Gleichgewichtskonstanten dieses hauptsächlichsten Vorganges des auszuwertenden Puffergebietes. Sind die mit (9) berechneten Basizitätskonstanten richtig, so müssen alle Punkte der Äquivalentkurve denselben Wert für  $K_{II}$  ergeben und zudem muss dieser nach (10) dieselbe Bildungskonstante von  $MH_\nu\text{penten}^{2+\nu}$  liefern wie die Überschusskurve:

$$K_{II} = \frac{[MH_\nu\text{penten}] \cdot [H]^{4-\nu}}{[H_4\text{penten}] \cdot [M]} = \frac{K_{MH_\nu\text{penten}}^M \cdot \bar{K}_{H_\nu\text{penten}}^H}{\bar{K}_{H_\nu\text{penten}}^H} \quad (10)$$

Im Nenner des Ausdruckes rechts von (10) steht das Produkt der vier Basizitätskonstanten von „penten“ und die Grösse  $\bar{K}_{H_\nu\text{penten}}^H$  im Zähler ist 1, wenn  $\nu = 0$ , und identisch mit  $K_{H\text{penten}}^H$  bei  $\nu = 1$ .

Diese Nachprüfung des Ergebnisses der Überschusskurve ergab bei allen untersuchten Metallkationen eine gute Konstanz von  $K_{II}$  aus den verschiedenen Punkten der Äquivalentkurve. Das beweist die Brauchbarkeit der nach (7) berechneten Basizitätskonstanten der Komplexe. Das Ergebnis ist dabei verhältnismässig wenig empfindlich auf die den Basizitätskonstanten anhaftenden Fehler.

Das zweite Erfordernis, nämlich die Identität des aus der Überschuss- und der Äquivalentkurve erhaltenen Wertes für  $K_{MH_\nu\text{penten}}^M$  fanden wir weniger exakt erfüllt. Völlige Übereinstimmung ergab sich nur beim Mangan. Bei den anderen Metallen, mit Ausnahme von Quecksilber und Nickel, bekamen wir aus der Äquivalentkurve einen etwas kleineren Wert als aus der Überschusskurve. Die grösste Differenz, nämlich 0,22 Einheiten für den Logarithmus der Konstanten, ergab sich beim Kobalt. Die Diskrepanzen sind also nicht sehr gross. Immerhin beweisen sie, dass die für die Auswertung der Überschusskurve gemachten Annahmen nicht genau zutreffen, dass sich also bimetallische Teilchen in kleiner Konzentration bilden. Deren Bildungskonstanten sind von der Grösse zwischen 10 und 100, also so klein, dass es schwierig sein wird, einen genauen Wert dafür zu erhalten. Solche bimetallische Teilchen werden also sicher bei der Aufnahme der Äquivalentkurve nicht auftreten und sie fälschen auch das aus der Überschusskurve erhaltene Resultat nur wenig. Diese Überlegungen zeigen aber, dass den aus der Äquivalentkurve erhaltenen Bildungskonstanten der Vorzug zu geben ist.

a) Der Mangankomplex. Das Puffergebiet zwischen  $a = 1$  und  $a = 5$  von  $H_5\text{penten}^{+5}$  bei Gegenwart von  $MnSO_4$  ist ein ideales Beispiel für den Fall von „4 Protonen in einem Schritt“. Die pH-Differenz zwischen den Punkten mit  $g = 1,5$  und  $g = 2,5$  beträgt

nur 0,12 Einheiten gegenüber dem geforderten Betrag von 0,111. Für die scheinbare Bruttobasizitätskonstante ergab sich:

$$\bar{K}_{H_4\text{penten}}^H = \frac{[H]^4 \cdot ([\text{penten}] + [M\text{penten}])}{[H_4\text{penten}]} = 10^{90,52}$$

und damit finden wir nach (4):

$$K_{Mn(\text{penten})}^{Mn} = 10^{9,38}.$$

Da keine Zwischenstufen auftreten, ist die Auswertung der Äquivalentkurve (siehe Fig. 1) nach (5) besonders einfach, weil  $\gamma = 1$  und  $\delta = 0$ ,  $\nu$  ist natürlich ebenfalls 0. Für  $K_{II}$  ergaben sich dabei die folgenden Zahlen:

$$-\log K_{II} = 28,24; 28,22; 28,20; 28,23; 28,19; 28,20; 28,26.$$

Die Konstanz ist also ausgezeichnet und der Mittelwert (= 28,22) ergibt nach (10):

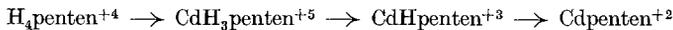
$$K_{Mn(\text{penten})}^{Mn} = 10^{9,37},$$

also genau dasselbe Ergebnis, welches die Überschusskurve geliefert hat.

b) Die Cadmiumkomplexe. Die Überschusskurve mit  $CdSO_4$  ist etwas steiler als mit Mangan. Das Puffergebiet steigt insbesondere nach  $a = 4$  stärker an. Dessen Auswertung nach (3') ergab die folgenden scheinbaren Konstanten:

$$'K_{H\text{penten}}^H = 10^{6,4}; \quad 'K_{H_2\text{penten}}^H \cdot 'K_{H_3\text{penten}}^H = 10^{11,1}; \quad 'K_{H_4\text{penten}}^H = 10^{6,0},$$

so dass Reaktion (I) folgendermassen zu formulieren ist:



(Die metallfreien und bimetallischen Teilchen sind dabei weggelassen worden.) Daraus erhält man mit Gleichung (4):

$$K_{Cd(\text{penten})}^{Cd} = 10^{16,35 \pm 0,2}; \quad K_{Cd(H\text{penten})}^{Cd} = 10^{12,0 \pm 0,2};$$

$$K_{Cd(H_3\text{penten})}^{Cd} = 10^{4,7 \pm 0,5}.$$

Die letzte dieser Konstanten ist recht unsicher und auf die Existenz des Teilchens  $Cd(H_3\text{penten})^{+5}$  ist nicht zu viel Gewicht zu legen.

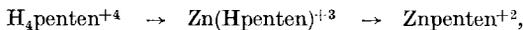
Die Äquivalentkurve (s. Fig. 1) wurde mit  $\nu = 0$  ausgewertet und die Gleichgewichtskonstante von (II) ergab sich zu:

$$-\log K_{II} = 21,56; 21,40; 21,36; 21,57; 21,36; 21,41,$$

und aus dem Mittelwert (= 21,44) ergibt sich schliesslich:

$$K_{Cd(\text{penten})}^{Cd} = 10^{16,15 \pm 0,2}.$$

c) Die Zinkkomplexe. Die Überschusskurve mit  $ZnCl_2$  weist bei  $a = 4$  einen pH-Sprung auf und kurz darauf beginnt Zinkhydroxyd oder ein basisches Salz auszufallen. Auswertbar ist also nur das dreiprotonige Puffergebiet zwischen  $a = 1$  bis 4, welches die pH-Gebiete 4,6 bis 5,6 durchläuft. Seine Neigung entspricht sehr genau dem Fall von drei Protonen in einem Schritt, denn zwischen  $g = 1,5$  und  $2,5$  beträgt die pH-Differenz 0,23 Einheiten, während die Theorie 0,233 fordert. Damit können wir für Reaktion I schreiben:



wobei die letzte Stufe aber wegen der Fällungsbildung nicht mehr auswertbar ist. Deshalb liefert die Überschusskurve uns eine einzige scheinbare Bruttobasizitätskonstante:

$$'K_{H\text{penten}}^H \cdot 'K_{H_2\text{penten}}^H \cdot 'K_{H_3\text{penten}}^H = 10^{15,00}$$

und daraus erhalten wir nach (4):

$$K_{Zn(H\text{penten})}^{Zn} = 10^{14,40 \pm 0,1}.$$

Die Äquivalentkurve (s. Fig. 1) weist bei  $a = 4$  ebenfalls einen pH-Sprung auf. Das dreiprotonige Flachgebiet zwischen  $a = 1$  und  $3$  liegt also separat und wurde mit (6) ausgewertet unter Vernachlässigung von  $\text{Zn}(\text{penten})^{+2}$ . Der Koeffizient  $\nu$  ist also 1, ebenso wie  $\gamma$  und  $\delta$ . Als Einzelwerte für die Gleichgewichtskonstante von II wurden erhalten:

$$-\log K_{\text{II}} = 13,18; 13,20; 13,18; 13,19; 13,20; 13,19; 13,20,$$

und aus dem Mittelwert findet man nach (10):

$$K_{\text{Zn}(\text{Hpenten})}^{\text{Zn}} = 10^{14,20 \pm 0,05},$$

widerum eine etwas kleinere Zahl als aus der Überschusskurve.

Natürlich entsteht bei der Aufnahme der Äquivalentkurve kein Niederschlag. Nach  $a = 4$  steigt diese in das Puffergebiet der folgenden Reaktion auf; demjenigen einer einfachen einprotonigen Säure:



Für den pK-Wert dieser Säure wurde gefunden:

$$\log K_{\text{Zn}(\text{Hpenten})}^{\text{H}} = 8,16,$$

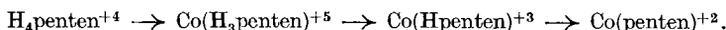
und aus dieser Zahl liefert Gleichung (9) ( $j = 1$ ):

$$K_{\text{Zn}(\text{penten})}^{\text{Zn}} = 10^{16,24}.$$

d) Die Kobalt(II)-Komplexe. Die Überschusskurve mit  $\text{CoSO}_4$  verläuft ähnlich wie beim Zink. Zwischen  $a = 1$  bis  $3$  liegt wieder ein einigermaßen abgetrenntes dreiprotoniges Puffergebiet, das aber etwas steiler ist als dem Fall von „drei Protonen in einem Schritt“ entspricht. Bei  $a = 4$  findet sich ein schwach ausgeprägter pH-Sprung, der in das Puffergebiet für das letzte Proton überleitet, und erst bei  $a = 5$  beginnt ein Niederschlag auszufallen. Aus dieser Kurve wurde erhalten:

$$'K_{\text{H}_4\text{penten}}^{\text{H}} \cdot 'K_{\text{H}_3\text{penten}}^{\text{H}} \cdot 'K_{\text{H}_2\text{penten}}^{\text{H}} = 10^{16,95} \text{ und } 'K_{\text{Hpenten}}^{\text{H}} = 10^{6,94}.$$

Da das Puffergebiet zwischen  $a = 1$  und  $a = 4$  etwas mehr geneigt ist als beim Zink, muss noch ein Komplex auftreten, der mehr als ein Proton enthält. Es handelt sich um  $\text{Co}(\text{H}_3\text{penten})^{+5}$ , so dass die Reaktion (I) lautet:



Die beiden Zwischenprodukte sind aber von verschiedener Wichtigkeit. Der Trihydrogenkomplex  $\text{Co}(\text{H}_3\text{penten})^{+5}$  tritt maximal (nämlich bei  $a = 2$ ) mit einer Konzentration 30% der total anwesenden Menge „penten“ auf, während sich bei  $a = 4$  etwa 80% des Hexamins in Form von  $\text{Co}(\text{Hpenten})^{+3}$  in der Lösung vorfinden. Die einzelnen Glieder des obigen Produktes, der drei scheinbaren Basizitätskonstanten, nämlich:

$$'K_{\text{H}_4\text{penten}}^{\text{H}} = 10^{5,7} \text{ und } 'K_{\text{H}_3\text{penten}}^{\text{H}} \cdot 'K_{\text{H}_2\text{penten}}^{\text{H}} = 10^{11,2},$$

sind deshalb wesentlich weniger genau bekannt als dieses selbst.

Aus diesen Daten liefert (4), wenn die bimetalischen Teilchen vernachlässigt werden:

$$K_{\text{CoH}_3\text{penten}}^{\text{Co}} = 10^{6 \pm 0,3}; K_{\text{CoHpenten}}^{\text{Co}} = 10^{12,71 \pm 0,05}; K_{\text{Copenenten}}^{\text{Co}} = 10^{15,97}.$$

Bei der Äquivalentkurve überlappen sich das dreiprotonige Puffergebiet ( $a = 1$  bis  $4$ ) und das einprotonige ( $a = 4$  bis  $5$ ) stärker als bei der Überschusskurve (s. Fig. 1). Die Auswertung erfolgte mit  $\nu = 0$  mit Hilfe von (6) unter Zuhilfenahme von (9) für die Koeffizienten  $\gamma$  und  $\delta$ . Dabei wurde für die Reaktion II folgende Konstante erhalten:

$$-\log K_{\text{II}} = 21,86; 21,85; 21,84; 21,82; 21,83; 21,87,$$

und aus dem Mittelwert ( $= 21,84$ ):

$$K_{\text{Copenenten}}^{\text{Co}} = 10^{15,75}.$$

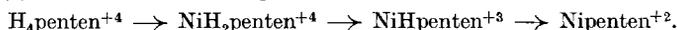
e) Die Nickelkomplexe. Bei der Aufnahme der Neutralisationskurven bei Gegenwart von Nickel stellten sich die Gleichgewichts-pH-Werte sehr langsam ein, eine Erscheinung, die bei Nickel (auch bei anderen Aminen) beobachtet wurde und auf die

Langsamkeit der Komplexbildung zurückzuführen ist. Die Resultate sind deshalb bei diesem Metall mit einem grösseren Fehler behaftet, obschon jedem Punkt 20 bis 60 Min. Zeit für die Einstellung gegeben wurde.

Die Überschusskurve ist zwischen  $a = 1$  und  $4$  etwas stabiler als entsprechend „drei Protonen in einem Schritt“ und ihre Neigung nimmt bei  $a = 4$  besonders stark zu. Man benötigt drei Konstanten, um diese Kurve darzustellen, nämlich:

$$'K_{H_3\text{penten}}^H \cdot 'K_{H_2\text{penten}}^H = 10^{9,4}; \quad 'K_{H_2\text{penten}}^H = 10^{4,5}; \quad 'K_{H\text{penten}}^H = 10^{6,75}.$$

Reaktion (I) lautet hier deshalb folgendermassen:



Damit findet man:

$$K_{NiH_2\text{penten}}^{Ni} = 10^{10,6 \pm 0,5}; \quad K_{NiH\text{penten}}^{Ni} = 10^{15,75 \pm 0,3}; \\ K_{Nipenten}^{Ni} = 10^{19,2 \pm 0,2}.$$

Die Äquivalentkurve ist wieder in Fig. 1 dargestellt. Die Auswertung geschah durch Verwenden von  $\nu = 1$  in Gleichung (6) für das Gebiet zwischen  $a = 1$  und  $4$  und lieferte:

$$-\log K_{II} = 11,66; 11,62; 11,54; 11,56; 11,40; 11,46,$$

und aus dem Mittelwert ( $= 11,54$ ):

$$K_{NiH\text{penten}}^{Ni} = 10^{15,85 \pm 0,2},$$

also innerhalb der hier besonders grossen Fehlerbreite, einen mit dem Resultat aus der Überschusskurve gut übereinstimmenden Wert.

Das Gebiet zwischen  $a = 4$  und  $5$  lieferte:

$$K_{NiH\text{penten}}^H = 10^{6,85},$$

eine Zahl, die etwas grösser ist als  $'K_{H\text{penten}}^H$  der Überschusskurve. Daraus berechnet sich:

$$K_{Nipenten}^{Ni} = 10^{19,30 \pm 0,2}.$$

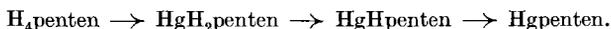
f) Die Quecksilberkomplexe. Mit dem zweiwertigen Quecksilber wurde bei der ionalen Stärke  $\mu = 0,5$  gearbeitet.

Zunächst wurde wieder KCl als Neutralsalz verwendet. In solchen Lösungen liegt das nicht an das Hexamin gebundene Metall vorwiegend als Tetrachlorokomplex  $HgCl_4^{-2}$  vor, und nur der  $9,15 \cdot 10^{13}$ te Bruchteil davon ist als gewöhnliches  $Hg^{+2}$  vorhanden.

1. Die Überschusskurve in 0,5-n. KCl kann nur bis  $a = 4$  verfolgt werden. Hier mündet sie in einen Sprung ein und bei weiterer Zugabe von NaOH entsteht ein weisser Niederschlag. Das zwischen  $a = 1$  und  $a = 4$  liegende Puffergebiet ist steiler als dem Fall von „drei Protonen in einem Schritt“ entspricht. Die Auswertung nach (3') ergab:

$$'K_{H_3\text{penten}}^H = 10^{5,6}; \quad 'K_{H_2\text{penten}}^H \cdot 'K_{H\text{penten}}^H = 10^{10,85},$$

so dass also die Ionisationsstufe  $H_3\text{penten}$  im Gleichgewicht nicht auftritt. Für die Reaktion (I) können wir also schreiben:



Der letzte Schritt ist durch die Niederschlagsbildung gestört. Diese komplexen Teilchen enthalten möglicherweise noch  $Cl^-$  an das Quecksilberatom gebunden.

Aus den scheinbaren Basizitätskonstanten finden wir nach (4):

$$*K_{HgH_2\text{penten}}^{Hg} = 10^{9,6 \pm 0,3}; \quad *K_{HgH\text{penten}}^{Hg} = 10^{13,77 \pm 0,15}.$$

Weil diese Konstanten für die Bildung der Komplexe, ausgehend von den Chlorokomplexen des Quecksilbers gelten, sind sie mit einem Stern bezeichnet worden.

2. Die Äquivalentkurve in 0,5-n. KCl liefert mit Hilfe ihres zwischen  $a = 1$  und  $a = 4$  liegenden Puffergebietes zunächst wieder die Gleichgewichtskonstante der Austauschreaktion II mit  $\nu = 1$ . Folgende Einzelwerte wurden erhalten:

$$-\log K_{II} = 14,28; 14,32; 14,24; 14,23; 14,14; 14,19.$$

Der Mittelwert (= 14,23) ergibt schliesslich nach (10):

$$*K_{\text{HgHpenten}}^{\text{Hg}} = 10^{13,99 \pm 0,1},$$

also diesmal einen etwas grösseren Wert als aus der Überschusskurve.

Während der Aufnahme der Äquivalentkurve entsteht kein Niederschlag. Nach  $a = 4$  steigt sie in das separat liegende Puffergebiet:  $\text{HgHpenten} \rightleftharpoons \text{Hgpenten}$  auf, aus welchem sich der folgende pK-Wert berechnen liess:

$$\log K_{\text{HgHpenten}}^{\text{H}} = 8,59 \pm 0,05,$$

und damit erhalten wir die scheinbare Bildungskonstante von Hgpenten in 0,5-n. KCl:

$$*K_{\text{Hgpenten}}^{\text{Hg}} = 10^{15,63 \pm 0,1}.$$

3. Schliesslich wurde noch eine Äquivalentkurve des Nitrates  $\text{H}_5\text{penten}(\text{NO}_3)_5$ , hergestellt aus dem Pentahydrochlorid mit Silbernitrat, in 0,5-n.  $\text{NaClO}_4$  statt KCl aufgenommen. Diese Kurve (sie ist in Fig. 1 eingetragen) verläuft bis  $a = 2$  unterhalb  $\text{pH} = 3$ , dann folgt ein ziemlich steiles Puffergebiet bis  $\text{pH} = 6$  und  $a = 4$ . Nach einem guten pH-Sprung erhalten wir das letzte Puffergebiet zwischen  $a = 4$  und 5. Quecksilber reagiert also mit dem Hexamin bei Abwesenheit von Chlorionen schon unterhalb  $\text{pH} = 3$  und führt zunächst zum Teilchen  $\text{HgH}_3\text{penten}^{+5}$ . Dieses ist eine dreiprotonige Säure, für welche wir die folgenden pK-Werte fanden:

$$\log K_{\text{HgH}_3\text{penten}}^{\text{H}} = 2,6 \pm 0,4; \quad \log K_{\text{HgH}_2\text{penten}}^{\text{H}} = 4,70 \pm 0,5;$$

$$\log K_{\text{HgHpenten}}^{\text{H}} = 8,62 \pm 0,05.$$

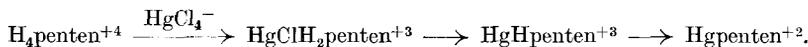
Den zweiten dieser drei Werte kann man mit dem entsprechenden aus der Überschusskurve in 0,5-n. KCl vergleichen:

$$\text{in 0,5-n. KCl: } \log K_{\text{HgH}_2\text{penten}}^{\text{H}} = 5,6.$$

Dieser Vergleich ergibt, dass das Teilchen  $\text{HgH}_2\text{penten}$  in der KCl-Lösung wesentlich weniger acid ist als in der  $\text{NaClO}_4$ -Lösung. Es kann sich also nicht um dasselbe Teilchen handeln. Offenbar enthält dasjenige in der KCl-Lösung noch Chlor an das Quecksilber gebunden, entsprechend der Zusammensetzung  $\text{HgCl}(\text{H}_2\text{penten}^{+3})$ .

Anders steht es mit dem dritten in  $\text{NaClO}_4$  gefundenen pK-Wert, demjenigen von  $\text{HgHpenten}$ , welcher innerhalb der Fehlergrenzen mit dem entsprechenden in KCl übereinstimmt. In beiden Lösungen muss es sich demnach um denselben Vorgang handeln, d. h. dass die in KCl und  $\text{NaClO}_4$  sich bildenden Komplexe  $\text{HgHpenten}^{+3}$  und  $\text{Hgpenten}^{+2}$  miteinander identisch sind. Selbst in 0,5-n. KCl haben also diese beiden Teilchen die angegebene Zusammensetzung, d. h. sie enthalten kein an das Metall gebundenes Chlor.

Die sich bei der Aufnahme der Neutralisationskurven in 0,5-n. KCl abspielenden Vorgänge sind also folgendermassen zu formulieren:



Die mit  $10^{13,99}$  und  $10^{15,63}$  angegebenen Bildungskonstanten messen also wirklich die freie Energie der chlorfreien Komplexe  $\text{HgHpenten}^{+3}$  und  $\text{Hgpenten}^{+2}$ , ausgehend von  $\text{HgCl}_4^{-2}$  und  $\text{Hpenten}^+$  bzw. penten. Sie haben also die folgende Bedeutung:

$$*K_{\text{HgHpenten}}^{\text{Hg}} = \frac{[\text{HgHpenten}]}{[\text{Hpenten}] \cdot \sum_{x=0}^{x=4} [\text{HgCl}_x]}; \quad *K_{\text{Hgpenten}}^{\text{Hg}} = \frac{[\text{Hgpenten}]}{[\text{penten}] \cdot \sum_{x=0}^{x=4} [\text{HgCl}_x]}.$$

Aus den Bildungskonstanten der Chlorokomplexe<sup>1)</sup> findet man nun aber:

$$\sum_{x=0}^{x=4} [\text{HgCl}_x] = 9,15 \cdot 10^{13} \cdot [\text{Hg}],$$

<sup>1)</sup> L. G. Sillén, Acta chem. Scand. 3, 539 (1949).

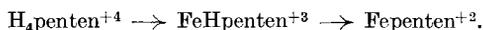
und mit Hilfe dieser Angabe bekommen wir:

$$\mathbf{K}_{\text{HgHpenten}}^{\text{Hg}} = 10^{27,93 \pm 0,1}; \quad \mathbf{K}_{\text{HgHpenten}}^{\text{Hg}} = 10^{29,59 \pm 0,1}.$$

g) Die Eisen(II)-Komplexe. Bei Gegenwart eines Überschusses an Ferroeisen entsteht nach Zugabe von etwas mehr als einem Mol NaOH pro  $\text{H}_5\text{penten}^{+5}$  ein Niederschlag, so dass die Überschusskurve diesmal nicht zugänglich ist.

Bei der Äquivalentkurve gibt es keine derartigen Schwierigkeiten. Um jede Oxydation zu Ferrieisen zu vermeiden, wurde das Gemisch von  $\text{FeSO}_4$ ,  $[\text{H}_5\text{penten}] \text{Cl}_5$  und KCl in einer Hydrierbirne zubereitet, nach Zugabe von Palladiumkohle mit Wasserstoffgas gesättigt und die Lösung dann durch eine Glasfilterplatte direkt in das mit einer Wasserstoffelektrode ausgerüstete und mit  $\text{H}_2$  ausgespülte Titriergefäß gedrückt.

Wie die Fig. 1 zeigt, verläuft die Äquivalentkurve mit  $\text{Fe}^{+2}$  sehr ähnlich wie diejenige mit Mangan. Nur ab  $a = 4$  ist der Verlauf etwas steiler, was anzeigt, dass diesmal der Monohydrogenkomplex  $\text{FeHpenten}^{+3}$  nicht vernachlässigt werden darf. Hingegen ist es sehr wahrscheinlich, dass Di- und Trihydrogenkomplexe nicht auftreten, so dass die Reaktion I lautet:



Auch diesmal gelten natürlich die Gleichungen (6), die wir mit  $\nu = 1$  aufsetzten. Weil keine Überschusskurve zur Verfügung steht, ist diesmal aber  $\gamma$  nicht bekannt, während  $\delta = 1$  beträgt. Für den unbekanntem Koeffizienten schreiben wir nach 7c:

$$\gamma = 1 + \frac{1}{[\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{FeHpenten}}^{\text{H}}},$$

und nun können wir mit Hilfe von (6) die Konzentrationen  $[\text{FeHpenten}]$ ,  $[\text{Fe}]$  und  $[\text{H}_4\text{penten}]$  durch  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\text{H}$  und  $\mathbf{K}_{\text{FeHpenten}}^{\text{H}}$  ausdrücken. Setzt man diese Ausdrücke weiter in die Massenwirkungsgleichung für die Reaktion (II) ein:



so erhalten wir eine Gleichung mit den beiden Unbekannten  $\mathbf{K}_{\text{II}}$  und  $\mathbf{K}_{\text{FeHpenten}}^{\text{H}}$ . Diese Gleichung kann für jeden Punkt der Äquivalentkurve hingeschrieben werden, wobei die durch  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\text{H}$  und  $g$  bedingten numerischen Koeffizienten jedesmal anders sind, und es ist klar, dass man aus je zwei solchen Gleichungen die beiden Unbekannten  $\mathbf{K}_{\text{II}}$  und  $\mathbf{K}_{\text{FeHpenten}}^{\text{H}}$  berechnen kann. Als beste Mittelwerte ergaben sich dabei:

$$-\log \mathbf{K}_{\text{II}} = 18,69 \pm 0,2 \quad \text{und} \quad \log \mathbf{K}_{\text{FeHpenten}}^{\text{H}} = 7,70 \pm 0,25.$$

Damit erhalten wir für die Komplexbildungskonstanten:

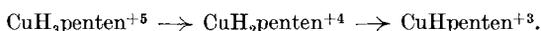
$$\mathbf{K}_{\text{FeHpenten}}^{\text{Fe}} = 10^{8,70 \pm 2}; \quad \mathbf{K}_{\text{Fe}^{+2}}^{\text{Fe}} = 10^{11,20 \pm 0,25}.$$

h) Die Kupferkomplexe. Beim Kupfer(II)-Ion liegt die Schwierigkeit darin, dass beide Neutralisationskurven sehr niedrige pH-Werte durchlaufen, so dass nur ihre oberen Teilstücke auswertbar sind.

Die Überschusskurve kann nur bis  $a = 4$  verfolgt werden. Hier liegt ein pH-Sprung, bei welchem basische Kupfersalze auszufallen beginnen. Das Stück zwischen  $a = 3$  und 4 liegt zwischen  $\text{pH} = 3$  und 4 und daraus konnte ein roher Wert für den scheinbaren pK-Wert von  $\text{H}_2\text{penten}$  berechnet werden, nämlich:

$$\log \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{penten}}^{\text{H}} = 3,14 \pm 0,06.$$

Die Äquivalentkurve verläuft bereits zwischen  $a = 2$  und 3, etwas höher als die Neutralisationskurve einer starken Säure. Offenbar bildet sich vorerst das Teilchen  $\text{CuH}_3\text{penten}^{+5}$ , welches dann rasch hintereinander zwei Protonen verliert:



Aus dem zwischen  $a = 2$  und 4 liegenden Stück der Äquivalentkurve wurden folgende Gleichgewichtskonstanten für diese Reaktionen gefunden:

$$\log \mathbf{K}_{\text{CuH}_3\text{penten}}^{\text{H}} = 3,24 \pm 0,1; \quad \log \mathbf{K}_{\text{CuH}_2\text{penten}}^{\text{H}} = 3,62 \pm 0,06.$$

Das Teilchen  $\text{CuH}_3\text{penten}^{+5}$  entspricht dem Komplex  $\text{CuHtrien}^{+3}$ , welcher beim linear gebauten Triäthylentetramin aufgefunden worden ist<sup>1)</sup>.

Man beachte, dass der pK-Wert von  $\text{CuH}_2\text{penten}^{+3}$  aus der Äquivalentkurve (= 3,62) grösser ist als  $\log K_{\text{H}_2\text{penten}}^{\text{H}}$  der Überschusskurve. Das beweist, dass sich bei Anwesenheit von überschüssigem  $\text{Cu}^{+2}$  bimetallische Teilchen bilden.

Bei  $a = 4$  hat die Äquivalentkurve einen gut ausgebildeten pH-Sprung (s. Fig. 1), welcher in das separat liegende Puffergebiet  $\text{CuHpenten}^{+3} \rightarrow \text{Cupenten}^{+2}$  überleitet. Aus diesem Puffergebiet wurde gefunden:

$$\log K_{\text{CuHpenten}}^{\text{H}} = 8,16 \pm 0,02.$$

Die Überschuss- und Äquivalentkurve liefern also lediglich die Aciditätskonstanten der Hydrogenkomplexe. Ihre Bildungskonstanten gewannen wir aus einer Austauschkurve. Dabei wurde vom Komplex  $\text{CuY}^{-2}$  der Äthylendiamin-tetraessigsäure ausgegangen, der in saurer Lösung stabiler ist als der Hexaminkomplex. Folgendes Gemisch wurde zubereitet:

$$\left. \begin{array}{l} \{\text{Na}_2\text{CuY}\}: 10^{-3} \text{ Mole/Liter} \\ \{\text{penten}, 5 \text{ HCl}\}: 10^{-3} \text{ Mole/Liter} \\ \{\text{CaCl}_2\}: 10^{-2} \text{ Mole/Liter} \\ \{\text{KCl}\}: 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ Mole/Liter} \end{array} \right\} \mu \sim 0,1$$

Fügt man zu diesem Gemisch NaOH, so geht vorerst einmal  $\text{H}_5\text{penten}^{+5}$  in  $\text{H}_4\text{penten}^{+4}$  über und dann steigt die Neutralisationskurve (bei  $a = 1$ ) in ein zwischen  $a = 1$  und 4 liegendes Puffergebiet auf, wo sich folgender Vorgang abspielt:



Das Äthylendiamin-tetraacetat tritt also vom Kupfer an das Calcium über, während sich das Hexamin unter Bildung des Hydrogenkomplexes  $\text{CuHpenten}^{+3}$  an das Schwermetall anlagert. Dieser Austausch puffert bei den pH-Werten 5 bis 6, während das gebildete  $\text{CuHpenten}^{+3}$  erst bei pH = 8 in  $\text{Cupenten}^{+2}$  übergeht. Folgende Gleichungen können zur Auswertung dieses Puffergebietes benutzt werden:

$$\left. \begin{array}{l} [\text{Cu}]_t = 10^{-3} = [\text{CuY}] + \gamma \cdot [\text{CuHpenten}] \\ [\text{penten}]_t = 10^{-3} = \alpha \cdot [\text{H}_4\text{penten}] + \gamma \cdot [\text{CuHpenten}] \\ [\text{H}]_t = g \cdot 10^{-3} = \beta \cdot [\text{H}_4\text{penten}] + \delta \cdot [\text{CuHpenten}] \\ [\text{Y}]_t = 10^{-3} = [\text{CuY}] + [\text{CaY}] \\ [\text{Ca}]_t = 10^{-3} = [\text{Ca}] + [\text{CaY}] \end{array} \right\} \quad (11)$$

Die Koeffizienten  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$  haben wieder die mit (7) angegebene Bedeutung und sind für jeden pH-Wert aus den Basizitätskonstanten der Tab. 1 und den oben angegebenen Werten von  $K_{\text{CuHpenten}}^{\text{H}}$  und  $K_{\text{CuH}_2\text{penten}}^{\text{H}}$  berechenbar. Mit (11) kann man also die 5 unbekannt Konzentrationen:  $[\text{CuY}]$ ,  $[\text{CuHpenten}]$ ,  $[\text{H}_4\text{penten}]$ ,  $[\text{Ca}]$  und  $[\text{CaY}]$  aus jedem Punkt des Austauschpuffergebietes ausrechnen. Damit erhält man dann weiter die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{III}}$  der Reaktion III. Folgende Einzelwerte wurden hierfür gefunden:

$$-\log \cdot K_{\text{III}} = 14,78; 14,77; 14,78; 14,79; 14,78; 14,78,$$

und aus dem Mittelwert:

$$K_{\text{III}} = 10^{-14,78} = \frac{K_{\text{CuHpenten}}^{\text{Cu}} \cdot K_{\text{CaY}}^{\text{Cu}}}{K_{\text{CuY}}^{\text{Cu}} \cdot K_{\text{H}_2\text{penten}}^{\text{H}} \cdot K_{\text{H}_3\text{penten}}^{\text{H}} \cdot K_{\text{H}_4\text{penten}}^{\text{H}}}$$

finden wir die gesuchte Bildungskonstante von  $\text{CuHpenten}^{+3}$ :

$$K_{\text{CuHpenten}}^{\text{Cu}} = 10^{20,40 \pm 0,2}.$$

<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach, Artikel III dieser Serie, Helv. 33, 982 (1950).

Für  $K_{CuY}^{Cu}$  wurde dabei  $10^{18,38}$  und für  $K_{CaY}^{Ca} = 10^{10,59}$  verwendet. In Kombination mit den pK-Werten von  $CuH_3$ penten,  $CuH_2$ penten und  $CuH$ penten findet man schliesslich

$$K_{Cupenten}^{Cu} = 10^{22,44 \pm 0,2}; \quad K_{CuH_2penten}^{Cu} = 10^{13,84};$$

$$K_{CuH_3penten}^{Cu} = 10^{8,42}.$$

### C. Diskussion der Messwerte.

Die Metallkomplexe des Hexamins „penten“ sind alle im Vergleich zu andern Amminkomplexen von einer ungewöhnlich hohen Stabilität. Selbst das Mangan(II)-Ion, welches mit Ammoniak nur ganz lose Assoziat bildet, wird vom „penten“ etwa so stark gebunden wie das Proton vom Ammoniak. Die Bildungskonstanten vom Nickel-Kupfer- und Quecksilberkomplex erreichen ausserordentlich hohe Beträge.

**Tabelle 2.**  
Zusammenstellung der Komplexbildungskonstanten  
(aus Äquivalentkurven berechnete Werte)

	Mn <sup>+2</sup>	Fe <sup>+2</sup>	Co <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Cd <sup>+2</sup>	Hg <sup>+2</sup>
log $K_{MHpenten}^M$ . .	—	8,70	12,50	15,85	20,40	14,20	12,44	27,95
log $K_{Mpenten}^M$ . . .	9,37	11,20	15,75	19,30	22,44	16,24	16,15	29,59

Trotz dieser grossen Stabilitätskonstanten müssen aber in diesen Assoziaten, welche bis zu 5 kondensierte Chelatringe aufweisen, Spannungen vorhanden sein. Man erkennt dieses einmal daran, dass der „Chelateffekt“, d. h. die Stabilisierung gegenüber den entsprechenden Komplexen mit Ammoniak, Äthylendiamin und Diäthylentriamin, doch nicht ganz die Ausmasse erreicht, die auf Grund einer spannungsfreien Koordination der 6 Aminogruppen der „penten“-Molekel zu erwarten war<sup>1)</sup>.

Andererseits erkennt man das Vorhandensein von Spannungen am Auftreten der Hydrogenkomplexe. Wir wollen uns einmal ein Teilchen vorstellen, bei welchem das Metallkation nur 5 der 6 vorhandenen Aminogruppen von „penten“ angelagert hat. Ein solches Teilchen muss natürlich noch verhältnismässig starke basische Eigenschaften besitzen, d. h. es wird ein Proton an seine abstehende, nicht benutzte Aminogruppe anzulagern vermögen und dabei in  $MHpenten^{+3}$  übergehen können. Allerdings wird die Basizität von  $Mpenten^{+2}$  schwächer sein als diejenige von „penten“, weil ja nur eine einzige unbesetzte Aminogruppe vorhanden ist und vor allem weil die positive Ladung des Metallkations einen abstossenden elektrostatischen Einfluss auf das Proton ausübt. Es ist leider schwer, die Grösse dieses Einflusses vorherzusagen. Da das Metallkation nicht so nah an den zu koordinierenden Stickstoff herantritt wie das Proton bei der Bildung eines

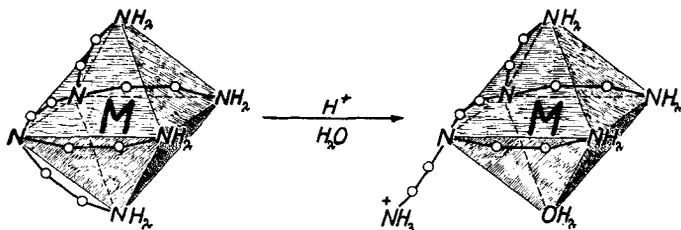
<sup>1)</sup> G. Schwarzenbach, Helv. 35, 2356 (1952).

Ammoniumions, ist sein acidifizierender Einfluss auf die abstehende Aminogruppe, trotz der doppelten positiven Ladung, wahrscheinlich eher kleiner als derjenige des Protons. Die bisherige Erfahrung lehrt<sup>1)</sup>, dass ein  $M\text{penten}^{+2}$  mit abstehender Aminogruppe einen um etwa 2 Einheiten niedrigeren  $pK$ -Wert haben sollte als die Base „penten“ selbst. Nach dieser Überlegung betrachten wir die experimentell ermittelten Basizitätskonstanten der „penten“-Komplexe:

M	=	Fe <sup>+2</sup>	Co <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>	Cd <sup>+2</sup>	Hg <sup>+2</sup>
$\log K_{MH\text{penten}}^H$	=	7,70	6,95	6,75	8,16	8,16	6,49	8,59

Wenn wir diese Zahlen mit der Basizität von „penten“ selbst vergleichen ( $\log K_{H\text{penten}}^H = 10,20$ ), so kommen wir zum Schluss, dass die Komplexe  $\text{Cu}\text{penten}^{+2}$ ,  $\text{Zn}\text{penten}^{+2}$  und  $\text{Hg}\text{penten}^{+2}$  eine völlig freie, unkoordinierte Aminogruppe besitzen müssen. Die  $pK$ -Werte der ersten beiden dieser Komplexe liegen ziemlich genau zwei Einheiten unter demjenigen von „penten“ und beim Quecksilber ist die Differenz noch kleiner, offenbar wegen des grösseren Durchmessers dieses Kations, entsprechend einer etwas grösseren Entfernung seiner Ladung vom Protonenacceptor. Den Schluss, dass die Komplexe  $\text{Hg}\text{penten}^{+2}$ ,  $\text{Cu}\text{penten}^{+2}$  und  $\text{Zn}\text{penten}^{+2}$  nicht koordinierte, abstehende Aminogruppen enthalten, können wir auch aus dem Verhalten dieser Metalle gegenüber Ammoniak und „en“ ziehen: Das höchste Ammoniakat des Quecksilbers ist der Tetraminkomplex. Vom Kupfer(II)-ion weiss man, dass sich in sehr stark ammoniakalischen Lösungen höchstens 5 Ammoniakmolekeln koordinieren, und dass eine der drei Äthylendiaminmolekeln in  $\text{Cu}(\text{en})_3^{+2}$  nur mit einer einzigen Aminogruppe am Kupfer haftet<sup>2)</sup>. Vom Zink kennt man allerdings ein Hexammoniakat und einen Triäthylendiamin-komplex  $\text{Zn}(\text{en})_3^{+2}$ ; jedoch werden zwei der 6 Ammoniakmolekeln und die dritte der drei „en“-Molekeln sehr leicht wieder abgegeben.

In den „penten“-Komplexen von  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  und  $\text{Cd}^{+2}$  wirkt das Hexamin hingegen hexafunktionell. Die Basizität ihrer Komplexe ist geringer, weil bei der Anlagerung des Protons zuerst eine der koordinierten Aminogruppen vom Metall gelöst werden muss:



<sup>1)</sup> Als Beispiel ist vor allem an die Kupferkomplexe  $\text{Cu}\text{ptn}^{+2}$  und  $\text{Cu}(\text{ptn})^{+2}$  mit Triaminopropan (= „ptn“) zu denken, in welchen offensichtlich das Metall von den drei Aminogruppen des Komplexpartners nur deren zwei als Liganden benutzt (s. *Helv.* **33**, 1001—1004 (1950)).

<sup>2)</sup> *J. Bjerrum & E. J. Nielsen, Acta chem. scand.* **2**, 299 (1948).

Diese Ablösung findet aber erstaunlich leicht statt. Das Kation Nipenten<sup>+2</sup> ist z. B. eine nur um 1,4 pK-Einheiten schwächere Base als Cupenten<sup>+2</sup>. Am besten scheint das Hexamin als hexafunktionseller Komplexpartner für das Cd<sup>+2</sup> zu passen, denn hier benötigt man die grösste Energie, um eine der 6 koordinierten Aminogruppen abzulösen, obschon die Haftfestigkeit von Ammoniak am Cadmium wesentlich geringer ist als am Nickel.

## SUMMARY.

N, N, N', N'-Tetrakis-( $\beta$ -aminoethyl)-ethylendiamine, abbreviated with „penten“, which contains 6 basic nitrogen atoms, forms metal complexes of a very high stability. The stability constants of Mn(penten)<sup>+2</sup>, Fe(penten)<sup>+2</sup>, Co(penten)<sup>+2</sup>, Ni(penten)<sup>+2</sup>, Cu(penten)<sup>+2</sup>, Zn(penten)<sup>+2</sup>, Cd(penten)<sup>+2</sup> and Hg(penten)<sup>+2</sup> have been determined. In the complexes of Mn, Fe, Co, Ni and Cd „penten“ functions doubtless as a hexadentate group. In spite of this fact, the complexes of these metals add protons rather easily, forming hydrogen complexes MHpenten<sup>+3</sup>. This is probably due to some strain within the 5 condensed chelate rings. Protons are still more easily added by the complexes of Cu, Zn and Hg, where the hexamine „penten“ functions probably as a tetradentate or a pentadentate group only. Cu(penten)<sup>+2</sup> and Hg(penten)<sup>+2</sup> can even add two protons each, forming CuH<sub>2</sub>penten<sup>+4</sup> and HgH<sub>2</sub>penten<sup>+4</sup>. Some evidence is given for the existence of CuH<sub>3</sub>penten<sup>+5</sup>, CoH<sub>3</sub>penten<sup>+5</sup>, NiH<sub>2</sub>penten<sup>+4</sup>, CdH<sub>3</sub>penten<sup>+5</sup> and HgH<sub>3</sub>penten<sup>+5</sup>.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 75. Sur la constitution de l'acide chondroïtine-sulfurique

par Kurt H. Meyer † et Gérard Baldin.

(27 II 53)

Dans un travail publié en 1948<sup>1)</sup>, Kurt H. Meyer & A. Siegrist avaient proposé pour l'acide chondroïtine-sulfurique, une formule de constitution qui se distingue de la formule Ia (voir fig. 2) par une liaison osidique allant du carbonyle de la chondrosamine au C-3 de l'acide glucuronique (et non au C-4 comme dans la formule Ia). Depuis lors, quelques publications<sup>2)3)4)</sup> ont apporté des résultats contre-

<sup>1)</sup> K. H. Meyer, M. Odier & A. Siegrist, *Helv.* **31**, 1422 (1948).

<sup>2)</sup> J. Einbinder & M. Schubert, *J. Biol. Chem.* **191**, 593 (1951); **185**, 725 (1950).

<sup>3)</sup> M. L. Wolfrom, R. K. Madison & M. J. Cron, *Am. Soc.* **74**, 1491 (1952).

<sup>4)</sup> J. E. Jorpes, B. Werner & B. Aberg, *J. Biol. Chem.* **176**, 277 (1949).