

Zusammenfassung

2,6-Dimethyl-4-phenyl-3,5-dicarbäthoxy-dihydro-pyridin (I), die isomeren 1,2,6-Trimethyl-4-phenyl-3,5-dicarbäthoxy-dihydro-pyridine (II und X), 2,4,6-Trimethyl-3,5-dicarbäthoxy-dihydro-pyridin (V), die isomeren 1,2,4,6-Tetramethyl-3,5-dicarbäthoxy-dihydro-pyridine (III und XI), 2,6-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxy-dihydro-pyridin (VI) sowie die isomeren 1,2,6-Trimethyl-3,5-dicarbäthoxy-dihydro-pyridine (IV und XII) wurden hergestellt, genau untersucht und ihre Konstitutionsformeln ermittelt. UV.- und IR.-Spektren dieser Verbindungen werden mitgeteilt. Ausserdem wird ein neues N-Methyl-dihydro-nicotinsäureamid beschrieben, in welchem sehr wahrscheinlich das 1,6-Dihydroderivat vorliegt; für das seit langem bekannte N-Methyl-dihydro-nicotinsäureamid wird daher in Übereinstimmung mit anderen Autoren die 1,4-Dihydrostruktur für wahrscheinlich gehalten.

Zürich, Chemisches Institut der Universität

219. Stabilität und Kinetik bei Komplexbildungsreaktionen VIII¹⁾. Polarographisches Verhalten einiger Zink- und Cadmium-Komplexe

von K. W. Bernauer, D. Walz und S. Fallab

(12. IX. 58)

Die bisher meist angewandte polarographische Methode zur Ermittlung von Komplexstabilitätskonstanten beruht auf der Bestimmung der Funktion $\Delta E_{\frac{1}{2}} = f([L])^2$.

Bei konstant gehaltener Totalkonzentration an Metallsalz wird die Ligandenkonzentration $[L]$ variiert und jeweils die durch die Bildung des Komplexes $(MeL_p)^{n+}$ resultierende Verschiebung der Welle $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ gemessen. Es gilt dann bei reversibler Reduktion zum Metall und unter der Voraussetzung, dass L im Überschuss vorhanden ist²⁾:

$$\Delta E_{\frac{1}{2}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{K} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[L]^p} \quad (1)$$

Diese Methode versagt und führt zu falschen Werten für K, wenn die Reduktion in Gegenwart des Komplexbildners L irreversibel wird²⁾, oder wenn die Dissoziation des Komplexes $(MeL_p)^{n+}$ zu langsam ist im Vergleich zur Elektrodenreaktion.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten ergibt sich dann, wenn sich nur *eine* komplexe Partikel, z. B. $(MeL)^{2+}$ bildet

¹⁾ VII. S. FALLAB & H. ERLNMEYER, *Helv.* **39**, 2130 (1956).

²⁾ P. DELAHAY, *Instrumental Analysis*, New York 1957, p. 79.

und sich das Dissoziationsgleichgewicht (2) so langsam einstellt, dass während der Lebensdauer eines Quecksilbertropfens keine messbare Menge $(\text{MeL})^{2+}$ dissoziiert³⁾. Wenn Me^{2+} im Überschuss vorhanden ist, entstehen unter Umständen⁴⁾ zwei getrennte Wellen und $[\text{Me}^{2+}]$ kann so direkt bestimmt werden⁵⁾. Die Bedingung der langsamen Dissoziation ist indessen nur in seltenen Fällen verwirklicht.



In der vorliegenden Arbeit interessierten wir uns für weitere Möglichkeiten der Anwendung der Polarographie auf die Untersuchung von Komplexeleichgewichten. Wir arbeiteten durchwegs mit Lösungen, in denen Metallion und Ligand in äquivalenter Menge vorhanden sind, $[\text{Me}^{2+}]_{\text{Tot}} = [\text{L}]_{\text{Tot}} = c$, und wir bestimmten die Verschiebung $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ im Polarogramm solcher Lösungen gegenüber der Welle einer genau gleich hergestellten, jedoch keinen Liganden L enthaltenden Lösung, in Abhängigkeit von c ⁶⁾.

Wir fanden in den von uns untersuchten Systemen, in Lösungen der Zn^{2+} - und Cd^{2+} -Komplexe der Iminodiessigsäure (IDE), die bereits von verschiedenen Autoren mit andern Methoden untersucht worden sind⁷⁾, dass bei genügender Pufferkonzentration (0,1 m) und hoher Ionenstärke (KNO_3 , 0,5-m.) in relativ konzentrierten Lösungen, in denen noch keine nennenswerte Dissoziation eingetreten ist, $E_{\frac{1}{2}}$ konstant (siehe Fig. 1) und unabhängig von c ist. Bei genügend starker Verdünnung hingegen, bei der $(\text{MeL})^{2+}$ praktisch vollständig dissoziiert ist, verhält sich die Lösung polarographisch, wie wenn kein Ligand L zugegen wäre, d. h. $\Delta E_{\frac{1}{2}} = 0$. Trägt man $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ als Funktion von $-\log c$ auf, so ergibt sich das in Fig. 2 gezeigte Bild.

In einem mittleren Konzentrationsgebiet, in dem der Dissoziationsgrad α stark zunimmt mit $-\log c$, findet ein steiler Abfall von $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ statt. Unter der Annahme, dass $d(\Delta E_{\frac{1}{2}})/d(-\log c)$ in der Umgebung von $\alpha = 0,5$ ein Maximum durchläuft, lässt sich so leicht die Konzentration $c_{\alpha=0,5}$ graphisch ermitteln, bei der der Komplex $(\text{MeL})^{2+}$ zu 50% dissoziiert ist⁸⁾. Durch die Wahl des pH kann dafür gesorgt werden, dass die Konzentration $c_{\alpha=0,5}$ in den polarographisch gut zugänglichen Konzentrationsbereich gerät. Für Systeme, in denen nur eine komplexe Partikel $(\text{MeL})^{2+}$ gebildet wird, gilt dann für einen Liganden L, der im angewandten Milieu protoniert vorliegt:

$$\log K = \log 2 - \log c_{\alpha=0,5} + pK_1 + pK_2 + \log ([\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2). \quad (3)^9$$

³⁾ K. BRIL & P. KRUMHOLZ, J. phys. Chem. 57, 874 (1953).

⁴⁾ Falls die Halbwellenpotentiale der koordinierten Partikel $(\text{MeL})^{2+}$ und des hydratisierten Metallions $(\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_x)^{2+}$ weit genug auseinander liegen.

⁵⁾ H. ACKERMANN & G. SCHWARZENBACH, Helv. 35, 487 (1952).

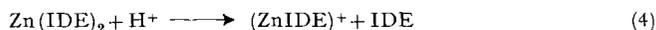
⁶⁾ Lösungen, die $[\text{Me}^{2+}]$ und $[\text{L}]$ in äquivalenter Menge enthalten, sind bereits von anderen Autoren polarographisch untersucht worden. J. TOMES, Coll. Trav. chim. Tchéc. 15, 241 (1950) fand z. B. in Lösungen von $\text{Hg}(\text{CN})_2$, dass $E_{\frac{1}{2}}$ nicht unabhängig von c ist, sondern mit zunehmender Verdünnung nach positiveren Werten verschoben wird.

⁷⁾ S. CHABEREK & A. E. MARTELL, J. Amer. chem. Soc. 74, 5052 (1952).

⁸⁾ Voraussetzung ist, dass bei der Verdünnung die Dissoziationsgeschwindigkeit nicht in den kritischen Bereich gerät, wo sie die Elektrodenreaktion beeinflusst.

⁹⁾ In (3) bedeuten K die Komplexstabilitätskonstante, K_1 und K_2 die Säuredissoziationskonstanten des protonierten Liganden. In einem pH-Gebiet, wo $K_2 < [\text{H}^+] \ll K_1$, vereinfacht sich (3) zu $\log K = \log 2 - \log c_{\alpha=0,5} + pK_2 + \log ([\text{H}^+] + K_2)$.

Auf diese Weise studierten wir zunächst in verschiedenen Pufferlösungen das System Zn^{2+} -IDE. Eine erste Welle bei $-0,995 \text{ V}^{10)}$ (Fig. 1) entspricht der Diffusion der Partikel $(\text{ZnIDE})^+$. Die Zn^{2+} -Welle von Lösungen, die keine Iminodiessigsäure enthalten, liegt bei $E_{\frac{1}{2}} = -0,972 \text{ V}$. Im Konzentrationsbereich zwischen $4 \cdot 10^{-3}$ -m. und $4 \cdot 10^{-4}$ -m. zeigt sich noch eine zweite Welle mit $E_{\frac{1}{2}}'' = -1,314 \text{ V}$ (Fig. 1), die offenbar der Diffusion der Partikel $\text{Zn}(\text{IDE})_2$ entspricht¹¹⁾. $E_{\frac{1}{2}}''$ ist unabhängig von der Konzentration c , was darauf schliessen lässt, dass die Dissoziation (4)



langsam ist.

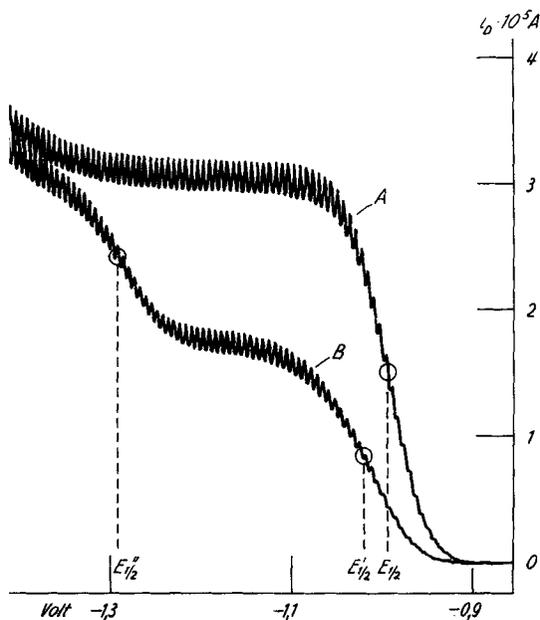


Fig. 1

Grundelektrolyt KNO_3 0,5-m.; 2-Aminopyridin 0,1-m.; pH 6,8₅.

A: $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{Tot}} = 4 \cdot 10^{-3}$; B: $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{Tot}} = [\text{IDE}]_{\text{Tot}} = 4 \cdot 10^{-3}$

Die Funktion $\Delta E_{\frac{1}{2}} = |E_{\frac{1}{2}}' - E_{\frac{1}{2}}| = f(-\log c)$ ergibt den in Fig. 2 dargestellten Verlauf. Bei niedrigem pH-Wert erfolgt die Dissoziation (2) entsprechend der geringeren Konzentration an nicht protoniertem Liganden schon in konzentrierterer Lösung. Aus $c_{\alpha=0,5}$ und dem entsprechenden pH lässt sich nach (3) die Stabilitätskonstante K berechnen (siehe Tab.).

Auf die gleiche Weise bestimmten wir für das System Cd^{2+} -IDE die Funktion $\Delta E_{\frac{1}{2}} = f(-\log c)$.

Auch in konzentrierter Lösung zeigte sich hier keine zweite Welle. Das bedeutet, dass die der Dissoziation (4) entsprechende Reaktion mit Cd^{2+} rasch

¹⁰⁾ Alle Potentiale sind gegen die Ag/AgCl-Elektrode gemessen.

¹¹⁾ Beide Stufen sind diffusionskontrolliert.

erfolgt, und dass $E_{1/2}'$ in diesem Falle auch abhängig ist von der Bildung einer geringen Menge $\text{Cd}(\text{IDE})_2$, die aber in verdünnter Lösung zu vernachlässigen ist.

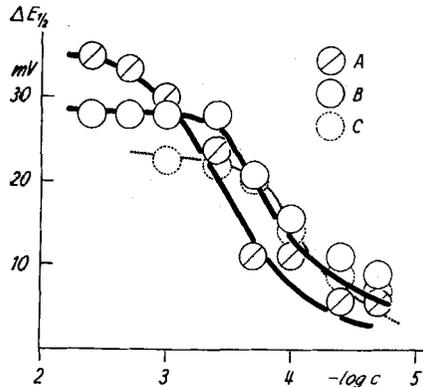


Fig. 2

Verlauf der Funktion $\Delta E_{1/2} = f(-\log c)$ für das System Iminodiessigsäure- Zn^{2+} ,
 A: pH 6,3₅; B: pH 6,5₀; C: pH 6,8₅

Als weitere Komplexbildner untersuchten wir Histidin¹²⁾, Histidyl-Histidin und Pyridin-2,6-dicarbonsäure¹³⁾. Es zeigte sich, dass die Methode versagt, wenn die Bildungskonstante für den 1:2-Komplex zu nahe auf K folgt. Anstelle des S-förmigen Verlaufs der Funktion $\Delta E_{1/2} = f(-\log c)$ (wie z. B. Fig. 3A und B) erhält man in diesen Fällen einen uncharakteristischen und stetigen Abfall von $\Delta E_{1/2}$ (Fig. 3C). Die Stabilitätskonstanten der Zn^{2+} - und Cd^{2+} -Komplexe von Pyridin-2,6-dicarbonsäure liessen sich aus diesem Grunde so nicht bestimmen.

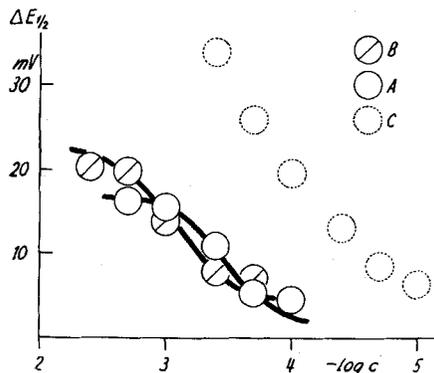


Fig. 3

Verlauf der Funktion $\Delta E_{1/2} = f(-\log c)$ für A: Histidin- Cd^{2+} , pH 7,1₅;
 B: Histidyl-histidin- Cd^{2+} , pH 7,0₀; C: Pyridin-2,6-dicarbonsäure- Cd^{2+} , pH 3,0₀

¹²⁾ N. C. LI & R. A. MANNING, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5285 (1955).

¹³⁾ K. SUZUKI & K. YAMASAKI, Naturwissenschaften **44**, 396 (1957).

Beim System Histidin-Zn²⁺ ergab sich ein normaler Kurvenverlauf bei pH 6,5, während bei pH 7,0 durch das Auftreten einer zweiten komplexen Partikel die Welle deformiert wird und eine Auswertung deshalb nicht möglich war. Cd²⁺-Histidin ergab bei pH 7,15 wiederum einen normalen Verlauf (Fig. 3A).

Das System Cd²⁺-Histidyl-Histidin untersuchten wir bei den pH-Werten 6,5₀, 7,0₀ (Fig. 3B) und 7,2₀. log K ergab sich aus den 3 Versuchsreihen übereinstimmend zu 4,2₀¹⁴). Die Stabilitätskonstante des Zn²⁺-Histidyl-Histidin-Komplexes hingegen liess sich nicht ermitteln, da mit allen Lösungen vom pH \geq 4,9 Maxima auftraten, die weder durch Gelatine noch durch Methylrot zu unterdrücken waren.

Stabilitätskonstanten einiger Zn²⁺- und Cd²⁺-Komplexe

Komplexbildner	Puffer	pH	Me ²⁺	E _½ ¹⁶⁾ Volt	-log c _{α=0,5}	log K ¹⁷⁾	Lit.-Werte
Iminodiessigsäure pK-Werte ⁷⁾ : 2,65, 9,38	2-Picolin . . .	6,5 ₀	Cd ²⁺	-0,545	2,8 ₅	6,0 ₅	5,35 ⁷⁾
	2-Aminopyridin	6,9 ₀	Cd ²⁺	-0,548	3,2 ₅	6,0 ₅	
	2-Aminopyridin	6,8 ₅	Zn ²⁺	-0,972	3,9 ₅	6,8 ₀	7,03 ⁷⁾
	2-Picolin . . .	6,5 ₀	Zn ²⁺	-0,950	3,6 ₅	6,8 ₅	
	2-Picolin . . .	6,3 ₅	Zn ²⁺	-0,985	3,4 ₅	6,8 ₀	
Histidin pK-Werte ¹³⁾ : 6,05, 9,17	2-Aminopyridin	7,1 ₅	Cd ²⁺	-0,550	3,4 ₀	5,8 ₀	log β ₂ =11,10 ¹²⁾ 6,67 ¹²⁾
	2-Picolin . . .	6,5 ₀	Zn ²⁺	-0,985	3,4 ₀	6,5 ₅	
Histidyl-Histidin pK-Werte ¹⁵⁾ : 2,25, 5,60, 6,80, 7,80	2-Aminopyridin	7,2 ₀	Cd ²⁺	-0,548	3,2 ₀	4,2 ₀	
	2-Aminopyridin	7,0 ₀	Cd ²⁺	-0,544	3,0 ₀	4,2 ₀	
	2-Picolin . . .	6,5 ₀	Cd ²⁺	-0,545	2,5 ₀	4,2 ₀	

Experimentelles. Die polarographischen Messungen wurden mit einem Polarecord-Type E 261 (METRON AG, Herisau) durchgeführt. Das Elektrodensystem bestand aus einer Hg-Tropfelektrode und einer Ag/AgCl-Vergleichselektrode. Die Halbwellenpotentiale konnten auf \pm 2 mV genau bestimmt werden. Die Verschiebungen $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ zwischen der Stufe des Metallions und der Stufe des Komplexes wurden auf demselben Polarogramm direkt graphisch ermittelt.

Der Grundelektrolyt war 0,5-m. an KNO₃ und 0,1-m. an Puffer. Je nach dem benötigten pH verwendeten wir Chloressigsäure (pH < 3,5), Essigsäure (pH 3,5–5,0), Pyridin (pH 5,0–6,0), 2-Picolin (pH 5,5–6,5) oder 2-Aminopyridin (pH 6,25–7,5) als Puffer. Die pH-Werte wurden jeweils nach der polarographischen Messung kontrolliert. Die Streuung betrug \pm 0,05 pH. Die Fehlergrenze bei der Bestimmung von $-\log c_{\alpha=0,5}$ betrug \pm 0,2.

¹⁴⁾ Der Berechnung wurde der pK-Wert 7,8 (α -Aminogruppe)¹⁵⁾ zugrunde gelegt. Berücksichtigt man noch den pK-Wert 6,8 (Imidazolstickstoff des zweiten Histidyl-Restes), so weist der aus den 3 Versuchsreihen berechnete Wert für log K einen starken Gang auf. Es lässt sich daraus schliessen, dass Histidyl-histidin unter diesen Bedingungen bei der Chelatbildung nur die funktionellen Gruppen des einen Histidyl-Restes betätigt.

¹⁵⁾ The Proteins, Vol. 1 part A, Academic Press Inc., New York 1953, p. 470.

¹⁶⁾ Die Halbwellenpotentiale sind korrigiert für den Spannungsabfall in der Messzelle.

¹⁷⁾ Scheinbare Stabilitätskonstanten.

Herrn Prof. Dr. H. ERLÉNMEYER danken wir für seine stete Hilfe und für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse. Herrn Dr. B. PRIJS danken wir für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

Der CIBA-STIFTUNG möchten wir auch an dieser Stelle für einen finanziellen Beitrag danken.

Die Untersuchung und insbesondere die Anschaffung eines Polarographen wurde durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* ermöglicht, wofür auch hier bestens gedankt sei.

SUMMARY

A new polarographic method for determining complex-stability constants is described. In solutions where the total metal-ion concentration is equal to the ligand concentration, a relation has been found between the shift of the half-wave potential and the degree of dissociation. The stability constants of some Cd^{2+} and Zn^{2+} complexes, determined by this method, are in agreement with those cited in the literature.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel

220. Elektrodengläser mit Zusatz von Germaniumdioxyd

von W. Simon und Dorothee Wegmann

(12. IX. 58)

Germaniumdioxyd entspricht den Kriterien¹⁾, die für die Ausbildung des glasigen Zustandes²⁾ vorgeschlagen wurden und kann somit als Glasbildner betrachtet werden. Dementsprechend sind auch verschiedentlich Germaniumgläser beschrieben worden³⁾. Es ist uns jedoch nicht bekannt, ob derartige Gläser als Elektrodengläser zur pH-Messung Verwendung gefunden haben. In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet, die im Hinblick auf den Einsatz von Germaniumgläsern zur Herstellung von Glaselektroden ausgeführt wurden. Es werden vorläufig einige jener Gläser berücksichtigt, welche sich von bekannten Elektrodengläsern nur dadurch unterscheiden, dass ein Teil des Gehaltes an Siliciumdioxyd durch eine äquimolekulare Menge Germaniumdioxyd ersetzt worden ist.

¹⁾ W. H. ZACHARIASEN, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3841 (1932); V. M. GOLDSCHMIDT, Trans. Farad. Soc. **25**, 253 (1929); K. H. SUN, J. Amer. ceram. Soc. **30**, 277 (1947); A. DIETZEL, Z. Elektrochem. **48**, 9 (1942); J. E. STANWORTH, J. Soc. Glass Technol. **30**, 54 (1946); A. WINTER, C. r. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **240**, 73 (1955); Cahiers Phys. **57/58**, 10 (1955).

²⁾ H. SALMANG, Die Glasfabrikation, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1957, S. 1.

³⁾ L. M. DENNIS & A. M. LAUBENGAYER, J. Amer. chem. Soc. **47**, 1945 (1925); J. Phys. chem. **30**, 1510 (1926); G. WEISSENBERG & N. MEINERT, DBP 942945 (1956); vgl. auch H. RAWSON & E. P. DENTON, DBP 1015580 (1957); J. E. STANWORTH, H. RAWSON & E. P. DENTON, DBP 1015579 (1957).