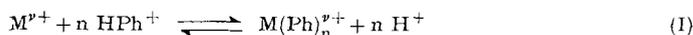


30. Die Phenanthrolinkomplexe einiger Übergangsmetalle

von G. Anderegg

(15. XII. 58)

Kürzlich wurde von uns gezeigt¹⁾, wie man ganz allgemein eine Quecksilber-elektrode zur Aufklärung der Gleichgewichte bei Metallkomplexen heranziehen kann. Wir berichten hier von einem weiteren derartigen Beispiel mit 1:10-Phenanthrolin (Kurzzeichen Ph) als Komplexbildner. Es ist schwierig, die Phenanthrolinkomplexe mit der pH-Methode zu untersuchen, weil Phenanthrolin nur wenig basisch ist und dabei so stabile Komplexe bildet, dass das Gleichgewicht (I) bei den meisten Metallkationen M^{p+} fast völlig rechts liegt²⁾:



Diese Schwierigkeit wird von den Autoren mehrerer früherer Arbeiten erwähnt³⁾, wurde aber bisher nie befriedigend überwunden. So erklären sich die vielen einander widersprechenden Mitteilungen über die Stabilität der Phenanthrolinkomplexe, was uns veranlasste, die Gleichgewichte erneut mit der von uns entwickelten pHg-Methode zu untersuchen.

Es gibt dabei einen kürzeren Weg, als von den allgemeinen, im ersten Artikel entwickelten Gleichungen auszugehen. Spezielle Verhältnisse liegen deshalb vor, weil das einwertige Quecksilber mit dem Phenanthrolin einen sehr schwerlöslichen Niederschlag bildet.

a) Vorerst ist es notwendig, sich über allfällige Quecksilber(II)-Komplexe zu informieren. Auch aus einer Lösung von Quecksilber(II)-nitrat fällt beim Zugeben von Phenanthrolin ein Niederschlag aus, wenn nicht sehr verdünnt, nämlich bei Konzentrationen unter $5 \cdot 10^{-4}$ gearbeitet wird. Beim Zufügen von NaOH zu einer derartigen klaren verdünnten Lösung von $Hg(NO_3)_2$ und Ph im Verhältnis von 1:2 und 1:4 entsteht kein Niederschlag von Quecksilberoxyd, sondern es bildet sich in einem zwischen pH 8,0 und 9,5 liegenden Puffergebiet molekular gelöstes $Hg(OH)_2$, gemäss der Gleichung:



Dieses Puffergebiet liefert auch die Gleichgewichtskonstante der Reaktion II, aus der dann mit Hilfe der Bildungskonstanten für $Hg(OH)_2$ ⁴⁾ die Bruttobildungskonstante des Komplexes $[Hg(Ph)_2]^{2+}$ zu erhalten ist:

$$\beta_{Hg(Ph)_2} = [Hg(Ph)_2]/[Hg] \cdot [Ph]^2 = 10^{19}. \quad (I)$$

¹⁾ G. SCHWARZENBACH & G. ANDEREGG, *Helv.* **40**, 1773 (1957).

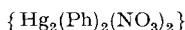
²⁾ W. W. BRANDT, F. P. DWYER & E. C. GYARFAS, *Chem. Reviews* **54**, 959 (1954).

³⁾ H. IRVING & D. L. MELLOR, *J. chem. Soc.* **1955**, 3457; I. M. KOLTHOFF, D. L. LEUSSING & T. S. LEE, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 390 (1951); M. YASUDA, K. SONE & K. YAMASAKI, *J. phys. Chem.* **60**, 1667 (1956); D. W. MARGERUM, R. I. BYSTOFF & C. V. BANKS, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4211 (1956).

⁴⁾ G. ANDEREGG, G. SCHWARZENBACH, M. PADMOYO & Ö. F. BORG, *Helv.* **41**, 988 (1958).

Wegen der grossen Verdünnungen ist nur die Grössenordnung dieser Konstanten erhältlich, was aber für unsere Zwecke genügend ist.

b) Nun wollen wir uns dem Löslichkeitsprodukt der Fällung mit einwertigem Quecksilber zuwenden. Diese hat in Nitratlösung die Zusammensetzung



Das geht aus einer Titrationskurve von Hg_2^{2+} mit Phenanthrolin hervor.

Es wurde von einer Standardlösung von Quecksilber(II)-nitrat ausgegangen und durch Zuzufügen von NaNO_3 und HNO_3 ein Gemisch erhalten mit: $[\text{Hg}]_t = 1,5 \cdot 10^{-4}$; $[\text{H}] = 10^{-3}$; $[\text{NO}_3] = 10^{-1}$. Diese Lösung wurde nun mehrere Std. mit Quecksilber geschüttelt, um das Gleichgewicht zwischen Hg^{I} und Hg^{II} zu erreichen. Dadurch werden $[\text{H}]$ und $[\text{NO}_3]$ nicht verändert, das gelöste Quecksilber liegt aber nachher zu 98,7% in einwertiger Form vor, und es gilt:

$$[\text{Hg}]_t = [\text{Hg}_2^{2+}] + [\text{Hg}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-4}.$$

In 100 ml dieser Lösung wurden unter Stickstoffatmosphäre steigende Mengen einer Phenanthrolinnitratlösung der Molarität 0,0145-m. Ph, HNO_3 eingetragen, dabei wird das Potential eines Quecksilbertropfens gegenüber einer 0,1-m. Calomelektrode laufend verfolgt. Nach 10–30 Min. war jeweils ein sauber konstant bleibender Potentialwert erreicht, der in Tab. 1 mit E bezeichnet ist.

Tabelle 1. Titration von 100 ml $1,5 \cdot 10^{-4}$ -m. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, equilibriert mit metallischem Quecksilber, mit 0,0145-m. Ph, HNO_3 bei $\mu = 0,1$ (NaNO_3) und 20°

ml 0,0145-m. Ph, HNO_3	E Millivolt	E-E ₀	$-\log$ [Hg_2^{2+}]	Δ ml	$-2 \cdot \log$ [Ph]	$-\log$ K_s'
2,50	150,6	301,7	10,37	0,43	12,310	22,68
3,00	130,6	321,7	11,06	0,93	11,640	22,70
3,50	119,7	332,6	11,44	1,43	11,268	22,71
4,00	119,1	340,2	11,70	1,93	11,006	22,71
4,50	106,1	346,2	11,90	2,43	10,806	22,71
5,00	102,0	350,3	12,05	2,93	10,644	22,69

Kurve A der Fig. 1 stellt diese Titration graphisch dar. Man erkennt an ihr, dass nach Eintragen von 2 Mol. Ph pro $[\text{Hg}]_t$ das Potential sprunghaft absinkt. Die Phenanthrolinmengen, die über diesen Sprung hinaus zugefügt wurden, bleiben offenbar in Lösung mit der Konzentration $[\text{Ph}]'$:

$$[\text{Ph}]' = [\text{Ph}]_t - 2[\text{Hg}]_t = \Delta \text{ml} \cdot t_{\text{Ph}} / V. \quad (2)$$

Δ ml bedeuten die über den Äquivalenzpunkt (Sprung) hinaus zugegebene Anzahl ml der Phenanthrolinlösung, t_{Ph} deren Titer und V das jeweilige Volumen des Gleichgewichtsgemisches.

Das überschüssig zugefügte Phenanthrolin ist bei $\text{pH} = 3$ fast ausschliesslich als Ion HPh^+ vorhanden, und die Konzentration der freien Base erhält man aus dem pK -Wert des Phenanthrolinium-Ions, dem bei 20° und $\mu = 0,1$ der Wert 4,95 zukommt:

$$[\text{Ph}] = [\text{Ph}]' / (1 + [\text{H}^+] \cdot 10^{\text{pK}}). \quad (3)$$

Aus dem Potential E erhält man andererseits die Konzentration $[\text{Hg}_2^{2+}]$:

$$E = E_0 + \frac{s}{2} \cdot \log [\text{Hg}_2^{2+}]. \quad (4)$$

E_0 hängt zusammen mit dem formalen Normalpotential π_1^c des Quecksilbers⁵⁾. Die Grösse wurde aber empirisch für unsere Lösungen von $\text{pH} = 3$ und $\mu = 0,1$ neu er-

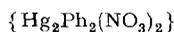
⁵⁾ G. SCHWARZENBACH & G. ANDEREGG, Helv. **37**, 1289 (1954).

mittelt mit Lösungen bekannten Gehaltes an $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, die mit metallischem Quecksilber equilibriert worden waren und deren Gehalt an $[\text{Hg}_2^{2+}]$ aus dem Gleichgewicht $2\text{Hg}^{\text{I}} \leftrightarrow \text{Hg}^0 + \text{Hg}^{\text{II}}$ genau berechenbar sind. Dabei wurde auch die geringe Hydrolyse des Ions Hg^{2+} bei $\text{pH} = 3$ berücksichtigt. Für E_0 wurde derart der Wert $+452,3$ mV gefunden.

Die Konzentrationen $[\text{Hg}_2^{2+}]$ und $[\text{Ph}]$ sind in der Tab. 1 eingetragen für Punkte nach dem Potentialsprung, und die Zahlen der letzten Kolonne zeigen, dass das Produkt:

$$K_s' = [\text{Hg}_2^{2+}] \cdot [\text{Ph}]^2 \quad (5)$$

ausgezeichnet konstant ist. Um das Löslichkeitsprodukt des Niederschlages



zu bekommen, ist lediglich noch mit dem Quadrat von $[\text{NO}_3^-]$ ($= 10^{-1}$) zu multiplizieren, so dass man erhält: $K_s = 10^{-24,70}$.

In der Lösung über diesem Niederschlag ist auch etwas Quecksilber(II)-Komplex vorhanden. Die Konzentration von Hg^{2+} berechnet sich mit Hilfe des Quotienten $q = 87,6^5$) des Verhältnisses zwischen Hg^{I} und Hg^{II} , welches sich an metallischem Quecksilber einstellt,

$$[\text{Hg}^{2+}] = [\text{Hg}_2^{2+}] / q. \quad (6)$$

Diese Grösse haben wir mit β_{HgPh_2} und $[\text{Ph}]^2$ zu multiplizieren, um die Konzentration $[\text{Hg}(\text{Ph})_2]^{2+}$ zu erhalten. Als Kombination von (5) und (6) ergibt sich:

$$[\text{Hg}(\text{Ph})_2]^{2+} = \beta_{\text{HgPh}_2} \cdot K_s' / q \sim 10^{-6}. \quad (7)$$

Man erkenne, dass die Konzentration des Quecksilber(II)-Komplexes konstant bleibt, sobald sich bei Beginn der Titration die ersten Mengen des Niederschlages des Quecksilber(I)-Komplexes gebildet haben. Beim Potentialsprung der Kurve A ist das einwertige Quecksilber quantitativ ausgefallen und das zweiwertige Metall hat sich praktisch völlig in den Komplex HgPh_2^{2+} verwandelt, so dass pro $[\text{Hg}]_t$ exakt zwei Mole Phenanthrolin verbraucht worden sind. Die über den Potentialsprung hinaus zugegebenen Mengen Phenanthrolin werden also nicht mehr an das Metall gebunden, was den Ansatz (2) rechtfertigt.

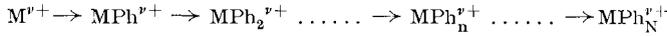
c) Eine Quecksilberelektrode in einer Suspension von $\{\text{Hg}_2\text{Ph}_2(\text{NO}_3)_2\}$ erlaubt uns nicht nur, die Konzentration $[\text{Hg}_2^{2+}]$ zu bestimmen, sondern wegen der Beziehung (5) auch $[\text{Ph}]$ zu ermitteln, denn eine Kombination von (4) und (5) ergibt:

$$E = E_0 + \frac{s}{2} \cdot \log K_s' - s \cdot \log [\text{Ph}]. \quad (8)$$

Das ergibt nun die Möglichkeit der Ermittlung der Stabilitätskonstanten der Phenanthrolinkomplexe vieler anderer Metallkationen. Die Lösung des zu untersuchenden Metalls wird mit Quecksilber(I)-nitrat versetzt, unter Konstanthaltung ionaler Stärke und pH wird Phenanthrolin eingetragen und das Potential einer Quecksilberelektrode verfolgt. Derart sind die Kurven B, C, D, F und G der Fig. 1 entstanden. Die Bedingungen sind dabei dieselben wie bei Kurve A, nämlich $\mu = 0,1$; $[\text{H}^+] = 10^{-3}$; $[\text{NO}_3^-] = 10^{-1}$; die Quecksilberkonzentration betrug wiederum $1,5 \cdot 10^{-4}$ und das Lösungsvolumen 100 ml.

Aus den Kurven B bis G ist leicht ersichtlich, dass bei Gegenwart eines weiteren komplexbildenden Metalls zur Erreichung eines bestimmten Potentialwertes der

Quecksilberelektrode mehr Phenanthrolin gebraucht wird. Dieser Mehrverbrauch, der für die Kurve F als Δa eingezeichnet worden ist, entspricht derjenigen Menge Phenanthrolin, welche das zweite anwesende Metall für seine Komplexbildung angelagert hat. Für die Stufenreaktion:



liefert uns eine solche Titrationskurve also die beiden für die Komplexbildungsfunktion nötigen Grössen, nämlich die Konzentration $[Ph]$ des freien Liganden und die von M^{r+} aufgenommene Ligandmenge. Die Ligandkonzentration wird natürlich aus dem Potential E nach (8) erhalten und der Komplexbildungsgrad aus dem Abstand Δa von der Bezugskurve A:

$$\sum_{n=1}^N n \cdot [MPh_n] = \Delta a \cdot t_{Ph} / V. \tag{9}$$

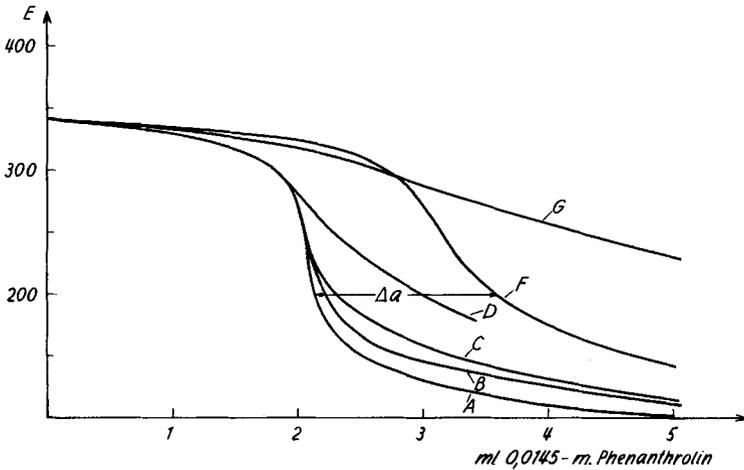


Fig. 1

Man braucht die mit (9) erhaltene Grösse nur noch durch die Totalkonzentration des Metalls M zu dividieren, um den Komplexbildungsgrad zu erhalten:

$$\bar{n} = \frac{1}{[M]_t} \cdot \sum_{n=1}^N n \cdot [MPh_n]. \tag{10}$$

Derart sind die Zahlen der Tab. 2 erhalten worden. Wie man aus der Komplexbildungsfunktion (\bar{n} gegen $\log[Ph]$) die Komplexbildungskonstanten erhalten kann, ist erstmals von BJERRUM und später auch von verschiedenen andern Autoren diskutiert worden⁶⁾. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tab. 3 zusammengefasst.

⁶⁾ J. C. SULLIVAN & J. C. HINDMANN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 6091 (1952); H. IRVING & H. S. ROSSOTTI, J. chem. Soc. **1953**, 3397; J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH & L. G. SILLEN Stability Constants of Metal-ion Complexes with Solubility Products of Inorganic Substances, Part I Organic Ligands, The Chemical Society London, 1957.

Tabelle 2. *Ligandkonzentration und Komplexbildungsgrade*

E	- log Ph	Cu ²⁺	\bar{n}			
			Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
330	9,247	0,60	0,101	—	—	—
320	9,075	0,760	0,415	—	—	—
310	8,903	0,825	0,642	—	—	—
300	8,731	0,856	0,870	—	—	—
290	8,560	0,890	0,970	—	—	—
280	8,388	0,925	1,180	0,030	—	—
270	8,216	0,980	1,540	0,077	—	—
260	8,044	1,005	1,815	0,139	—	—
250	7,872	1,043	2,143	0,217	0,000	—
240	7,700	1,082	2,492	0,334	0,020	—
230	7,528	1,140	2,780	0,441	0,040	0,000
220	7,356	1,208	—	0,542	0,097	0,020
210	7,184	1,324	—	0,676	0,120	0,049
200	7,012	1,420	—	0,850	0,164	0,071
190	6,840	1,535	—	1,023	0,252	0,106
180	6,668	1,65	—	1,160	0,381	0,152
170	6,496	1,816	—	—	0,480	0,197
160	6,324	1,950	—	—	0,618	0,235
150	6,152	2,110	—	—	0,734	0,387
140	5,980	—	—	—	0,832	0,548
130	5,808	—	—	—	1,060	0,805

Die hier beschriebene pHg-Methode eignet sich besonders zur Untersuchung von Phenanthrolinkomplexen mit Stabilitätskonstanten zwischen 10^6 und 10^{11} . Bei weniger stabilen Komplexen benötigt man in der Lösung einen so grossen Wert der Konzentration des freien Phenanthrolins, dass er bei $\text{pH} = 3$ kaum mehr zu erreichen ist. Bei Komplexen mit Stabilitätskonstanten von mehr als 10^{11} vermag das Kation M^{r+} dem Niederschlag $\{\text{HgPh}_2(\text{NO}_3)_2\}$ das Phenanthrolin zu entreissen. Es findet dann keine Bildung des Niederschlages mehr statt und die Quecksilberelektrode spricht dann auch nicht mehr auf die Konzentration $[\text{Ph}]$ an.

So erklären sich die Lücken in der Tab. 3. Nur beim Nickel erhält man alle drei Konstanten. Auch beim Kupfer wird noch eine dritte Phenanthrolinmolekel schwach gebunden, man kann aber mit der pHg-Methode den Komplexbildungsgrad kaum über 2 steigern. Analoges gilt für Co^{2+} , Zn^{2+} und Cd^{2+} , bei denen man \bar{n} nicht über 1 steigern kann, so dass lediglich die erste Bildungskonstante K_1 erhältlich ist.

Tabelle 3. *Bildungskonstanten der Phenanthrolinkomplexe im Medium*
 $\mu = 0,1 \text{ NaNO}_3$ bei 20°

	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
log K_1	9,30	8,80	7,31	6,40	6,01
log K_2	6,84	8,30			
log K_3		7,70			
log β_3		24,80			

Schwache Komplexe kann man aber auch beim Phenanthrolin vorzüglich mit der pH-Methode untersuchen. In einer folgenden Arbeit wollen wir zeigen, wie sich die pH- und die pHg-Methode gegenseitig ergänzen und dann auch die Zahlenreihe der Tab. 3 vervollständigen.

Dem *Schweizerischen Nationalfonds* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

1:10-Phenanthroline (Ph) forms a precipitate with Hg^{I} having in nitrate solution the composition $\{\text{Hg}_2\text{Ph}_2(\text{NO}_3)_2\}$ and the solubility product of $K_s = 10^{-24.70}$ (20° , $\mu = 0,1$). In a suspension of this precipitate a mercury electrode responds on [Ph] similarly to a calomel electrode responding on $[\text{Cl}^-]$. This response was used for the investigation of the complex formation of phenanthroline with the cations Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . The results are given.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

31. Heilmittelchemische Studien in der heterocyclischen Reihe

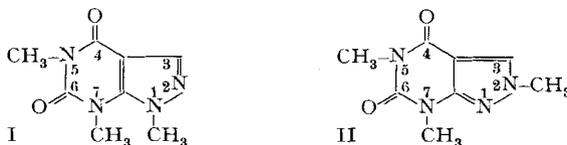
25. Mitteilung¹⁾

Pyrazolo-pyrimidine III²⁾Paraxanthin-, Theobromin- und Theophyllin-Analoga der
Pyrazolo[3,4-d]pyrimidin-Reihe³⁾

von P. Schmidt, K. Eichenberger, M. Wilhelm und J. Druey

(13. XII. 58)

In unserer letzten Mitteilung²⁾ klärten wir die Struktur der beiden Koffein-ähnlichen, isomeren Tri-N-methyl-4,6-dioxo-4,5,6,7-tetrahydro-pyrazolo[3,4-d]pyrimidine I und II mit Hilfe der UV.-Absorptionsspektren auf.



Nachfolgend berichten wir nun über den Aufbau dieser beiden isomeren Tri-N-methyl-Verbindungen und über die Herstellung der fünf möglichen Di-N-methyl-Derivate des 4,6-Dioxo-4,5,6,7-tetrahydro-pyrazolo[3,4-d]pyrimidins, V, VI, XXIV,

¹⁾ 24. Mitteilung, s. H. U. DAENIKER & J. DRUEY, *Helv.* **41**, 2148 (1958).

²⁾ Pyrazolo-pyrimidine II, s. P. SCHMIDT, K. EICHENBERGER & J. DRUEY, *Helv.* **41**, 1052 (1958).

³⁾ Der Inhalt der vorliegenden Publikation wurde auszugsweise am IV. Internationalen Kongress für Biochemie in Wien (1. – 6. September 1958) vorgetragen.