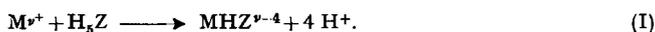


und Überschusskurven, bei der man auch die Stabilität des Hydrogenkomplexes und des bimetalischen Komplexes erhält, ist früher eingehend beschrieben worden⁴⁾.

3. *Hydrogenkomplexe.* Durch alle anderen in Tab. 2 aufgeführten Metallionen werden die Puffergebiete der DTPA so stark gesenkt, dass die pH-Methode nicht mehr angewendet werden kann. Äquivalente Gemische von Pentaessigsäure und Schwermetallsalz sind so acid wie die Lösung einer Mineralsäure, so dass man die Neutralisationskurve von freien Wasserstoffionen von einer Konzentration erhält, die dem Vierfachen der eingebrachten Konzentrationen von DTPA und M^{p+} entspricht. Das fünfte Äquivalent NaOH wird hingegen erst bei etwas höheren pH-Werten aufgenommen, in einem oft deutlich ausgebildeten Puffergebiet, das meistens zwischen pH 4 und 5 liegt. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass die Reaktion I schon vor der Zugabe der NaOH völlig nach rechts abläuft, wobei zunächst der Hydrogenkomplex MHZ^{p-4} entsteht:



Die durch die erst später zu beschreibenden Methoden bekannt gewordenen Bildungskonstanten beweisen, dass das Gleichgewicht (I) bei sämtlichen in Tab. 2 aufgeführten Metallionen, mit einziger Ausnahme des Calciums, völlig rechts liegt, so dass äquimolekulare Gemische von DTPA und M^{p+} freie Wasserstoffionen und den Hydrogenkomplex im Verhältnis von 4:1 enthalten.

Bei der Zugabe des fünften Mols NaOH wird der Hydrogenkomplex in den normalen 1:1-Komplex verwandelt:



und aus dem erwähnten Puffergebiet resultiert die Gleichgewichtskonstante von (II), welche die Acidität des Protonendonator MHZ^{p-4} misst:

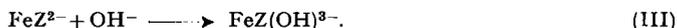
$$K_{MHZ}^H = \frac{[MHZ]}{[H] \cdot [MZ]} = [H] \cdot \frac{1-p}{p}. \quad (2)$$

In (2) bedeutet p der Protonierungsgrad von MZ^{p-5} , der nach folgender Gleichung erhalten wurde ($[NaOH]$ = Konzentration der eingetragenen Menge NaOH und $[Z]_t$ Totalkonzentration der DTPA):

$$p = 5 - \frac{[NaOH] + [H] - [OH]}{[Z]_t}. \quad (3)$$

Bei jedem Metall wurden jeweils 7 Punkte des Puffergebietes (II) ausgewertet und dabei ausgezeichnete Übereinstimmung der Einzelwerte erhalten. Von den Mittelwerten sind die Logarithmen in der ersten Kolonne der Tab. 2 aufgeführt.

Beim dreiwertigen Eisen wird bei der Titration eines äquimolekularen Gemisches mit Pentaessigsäure in einem im alkalischen Bereich liegenden Puffergebiet noch ein sechstes Mol NaOH verbraucht, indem ein Hydroxokomplex entsteht:

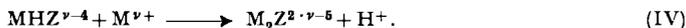


Der Komplex FeZ^{2-} fungiert also nochmals wie ein Protonendonator mit dem pK-Wert 10,05:

$$K = \frac{[FeZOH] \cdot [H]}{[FeZ]} = 10^{-10,05}. \quad (4)$$

⁴⁾ G. SCHWARZENBACH, Helv. **33**, 947 (1950); G. SCHWARZENBACH & H. ACKERMANN, Helv. **31**, 1029 (1948); G. SCHWARZENBACH, B. MAISSEN & H. ACKERMANN, Helv. **35**, 2333 (1952).

4. *2:1-Komplexe.* Wenn man einen Überschuss des komplexbildenden Metalls anwendet ($[M]_t > [Z]_t$), so verläuft das Puffergebiet für das 5. Mol zugegebener NaOH durch tiefere pH-Werte als bei der Äquivalentkurve. Daraus folgt, dass $MZ^{\nu-5}$ nochmals als Komplexbildner für das überschüssig zugegebene Metall dient, entsprechend der Reaktion (IV):



Der pH-Effekt von (IV) gegenüber (II) kann in der üblichen Weise ausgewertet werden, indem man zunächst die Gleichgewichtskonstante von (IV) berechnet. Von den Konzentrationen der vier Reaktionsteilnehmer wird $[H^+]$ direkt gemessen und die drei übrigen folgen aus den Beziehungen (5):

$$\left. \begin{aligned} [MHZ] &= p \cdot [Z]_t, \\ [M_2Z] &= [Z]_t \cdot (1 - \alpha \cdot p), \\ [M] &= [M]_t - [Z]_t \cdot (2 - \alpha \cdot p). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Das darin enthaltene p ist wiederum durch (3) gegeben, und α hat die folgende Bedeutung:

$$\alpha \equiv 1 + 1/[H] \cdot K_{MHZ}^H. \quad (6)$$

Schliesslich liefert eine Kombination der Konstanten von II und IV das Gleichgewicht der einfachen Anlagerung von M an MZ:

$$K_{M_2Z}^M = \frac{[M_2Z]}{[M] \cdot [MZ]} = K_{IV} \cdot K_{MHZ}^H. \quad (7)$$

Die erhaltenen Werte sind in der letzten Kolonne der Tab. 2 aufgeführt.

5. *Zweimetallkomplexe.* Man kann MZ auch als Komplexbildner für ein zweites Metallion M' benutzen, welches verschieden ist von M, und so zu Assoziaten $MM'Z$ gelangen. Voraussetzung hierfür ist, dass der Komplex MZ stabiler ist als $M'Z$, da sonst M' das Kation M verdrängen wird. Solche Komplexe mit zwei verschiedenen Metallen wurden studiert, indem zu äquimolekularen Mischungen von Ni^{2+} und DTPA das Kation eines zweiten Metalls zugesetzt und damit eine Senkung des Puffergebietes $NiHZ^{2-} \rightleftharpoons NiZ^{3-} + H^+$ bewirkt wurde, wobei sich folgender Vorgang abspielt:



Die Auswertung geschieht ganz analog wie die Auswertung von Vorgang (IV). Die Stabilitätskonstanten der sich bildenden, zwei verschiedene Metalle enthaltenden Assoziate sind in Tab. 3 enthalten.

6. *Quecksilberkomplexe.* Weil Quecksilbermetall selbst auf kleinste Aktivitäten seiner Ionen konzentrationsrichtig anspricht, kann man mit einer solchen Elektrode die Konzentration $[Hg^{2+}]$ in einer Lösung des Quecksilberkomplexes im Gemisch mit überschüssigem Komplexbildner bestimmen, womit man direkt die Stabilitätskonstante von HgZ^{3-} erhält⁵⁾.

Standardlösungen von DTPA und des Quecksilberkomplexes wurden in verschiedenen Verhältnissen gemischt, mit Natriumacetat oder NaOH verschiedene gewünschte pH-Werte eingestellt, und die Mischungen mit metallischem Quecksilber unter Stickstoffatmosphäre einige Std. equilibriert. Dann wurde durch Messung des Potentials des Quecksilbertropfens die Konzentration $[Hg^{2+}]$ und mit der Glaselektrode $[H]$ ermittelt. Die Standardlösung des Quecksilberkomplexes entstand durch Vermischen äquimolekularer Mengen von DTPA- und $Hg(NO_3)_2$ -Lösungen.

⁵⁾ G. SCHWARZENBACH & G. ANDEREGG, Helv. 40, 1773 (1957).

Für die Berechnung dienen folgende Gleichungen, in denen $[DTPA]_e$ und $[HgDTPA]_e$ die Totkonzentrationen des eingebrachten Komplexbildners und des eingebrachten Komplexes bedeuten:

$$[DTPA]_e = [Z] \cdot (1 + [H] \cdot K_1^H + [H]^2 \cdot K_1^H \cdot K_2^H + [H]^3 \cdot K_1^H \cdot K_2^H \cdot K_3^H \dots), \quad (8)$$

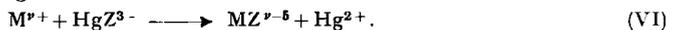
$$[HgDTPA]_e = [HgZ] + [HgHZ] = [HgZ] \cdot (1 + [H] \cdot K_{MHZ}^H). \quad (9)$$

Gleichung (8) liefert die Konzentration $[Z]$ mit Hilfe von $[H]$ und der Basizitätskonstanten der Tab. 1; (9) ergibt $[HgZ]$ mit Hilfe des pK -Wertes des Hydrogenkomplexes $HgHZ^{2-}$ ($pK = 4,24$, s. Tab. 2), und das Potential des Quecksilbers liefert $[Hg]$. Diese Grössen kann man zu K_{HgZ} zusammensetzen:

$$K_{HgZ} = \frac{[HgZ]}{[Hg] \cdot [Z]} = 10^{26,70 \pm 0,1} \quad (20^\circ \mu = 0,1 \text{ (NaNO}_3\text{)}). \quad (10)$$

Es wurden 13 einzelne Messungen ausgeführt, wobei $[DTPA]$ zwischen $0,2 \cdot 10^{-3}$ und $2 \cdot 10^{-3}$, $[HgDTPA]$ zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und 10^{-3} und der pH -Wert zwischen 4,29 und 6,86 variiert wurde. Die ionale Stärke wurde mit $NaNO_3$ auf $\mu = 0,1$ konstant gehalten. Die Resultate für $\log K_{HgZ}$ lagen alle zwischen 26,61 und 26,80 und lieferten den angegebenen Mittelwert.

7. Anwendung der *pHg-Methode*. Ebenfalls mit der Quecksilberelektrode lässt sich das Gleichgewicht erfassen, bei dem das Ion Hg^{2+} und ein zweites Kation M^{v+} miteinander um den Komplexbildner konkurrieren⁵⁾. Man mischt die DTPA-Komplexe der beiden Metalle, fügt noch überschüssiges Kation M^{v+} hinzu und hat dann in der Lösung das folgende Gleichgewicht:



Wenn man nur solche Kationen in Form von M^{v+} einsetzt, deren DTPA-Komplexe wesentlich weniger stabil sind als der Quecksilberkomplex, so bleibt die Konzentration von Hg^{2+} sehr klein und kann in den stöchiometrischen Gleichungen vernachlässigt werden. Diese sind durch (11) gegeben, wobei die mit e indizierten Konzentrationen den eingebrachten Mengen der drei Reaktionsteilnehmer entsprechen. Die Gleichungen (11) berücksichtigen, dass auch die Hydrogenkomplexe sowie das bimetallische Assoziat M_2Z auftreten können, während HgZ^{3-} nur eine geringe Tendenz hat, M^{v+} zum Zweimetallkomplex anzulagern.

$$\left. \begin{aligned} [HgDTPA]_e &= [HgZ] + [HgHZ] &= [HgZ] \cdot (1 + [H] \cdot K_{HgHZ}^H), \\ [MDTPA]_e &= [MZ] + [MHZ] + [M_2Z] &= [MZ] \cdot (1 + [H] \cdot K_{MHZ}^H + [M] \cdot K_{M_2Z}^{MZ}), \\ [M]_e &= [M] + [M_2Z] &= [M] \cdot (1 + [MZ] \cdot K_{M_2Z}^M). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

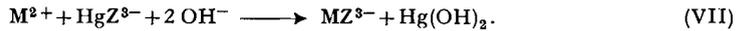
Mit diesen drei Gleichungen und dem experimentell bestimmten pH können die Konzentrationen der ersten drei Teilnehmer am Gleichgewicht (VI) berechnet werden, während die Konzentration $[Hg]$ mit der Quecksilberelektrode direkt gemessen wird. Die damit erhaltene Konstante für das Gleichgewicht (VI) ist aber identisch mit dem Verhältnis der Stabilitätskonstanten von HgZ und MZ , eine Beziehung, die zu K_{MZ}^M führt:

$$K_{VI} = \frac{[MZ] \cdot [Hg]}{[HgZ] \cdot [M]} = K_{MZ}^M / K_{HgZ}^H. \quad (12)$$

Mit dieser *pHg-Methode* wurden die Komplexe von Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} untersucht und dabei nachfolgende Zahlen erhalten. Die angegebenen Fehlergrenzen bedeuten die grössten Abweichungen von 6 Einzelwerten. Die Temperatur ist wieder 20° und die ionale Stärke 0,1 ($NaNO_3$).

M^{2+}	:	Mn	Pb	Zn	Ni	Cu
$\log K_{MZ}^M$	=	$15,60 \pm 0,08$	$18,80 \pm 0,03$	$18,40 \pm 0,3$	$20,32 \pm 0,08$	$21,55 \pm 0,6$

8. Gleichgewichte mit Quecksilberhydroxyd. Eine weitere Möglichkeit, um zu den Stabilitätskonstanten K_{MZ} zu kommen, ergibt sich durch die Überlagerung von (VI) mit der Bildung von Quecksilberhydroxyd. Fügt man zu einem äquimolekularen Gemisch eines Metallions M^{2+} und des Quecksilberkomplexes HgZ^{3-} Natriumhydroxyd, so wechselt der Komplexbildner auf das Kation M^{2+} über und es entsteht monomolekular gelöstes $Hg(OH)_2$, analog wie bei der entsprechenden Reaktion mit den EDTA-Komplexen⁶⁾:



Die NaOH wird in einem Puffergebiet aufgenommen, welches um so tiefer liegt, je stabiler der Komplex MZ^{3-} ist. Bei den Schwermetallen befindet es sich zwischen pH 4–5 und 8–9 und bei den Erdalkalien oberhalb pH 9. Zu deren Auswertung dienen die Gleichungen (13):

$$\left. \begin{aligned} a) [Z]_t = c &= [HgZ] + [HgHZ] + [MZ] + [MHZ] + [M_2Z] = \\ & [HgZ] \cdot (1 + [H] \cdot K_{HgHZ}^H) + [MZ] \cdot (1 + [H] \cdot K_{MHZ}^H) + [M] \cdot K_{M_2Z}^M, \\ b) [M]_t = c &= [M] + [MZ] + [MHZ] + 2 [M_2Z] = \\ & [M] + [MZ] \cdot (1 + [H] \cdot K_{MHZ}^H) + 2 [M] \cdot K_{M_2Z}^H, \\ c) [Hg]_t = c &= [Hg(OH)_2] + [HgZ] + [HgHZ] = \\ & [Hg(OH)_2] + [HgZ] \cdot (1 + [H] \cdot K_{HgHZ}^H), \\ d) [NaOH] = a \cdot c &= [OH] - [H] + 2 [Hg(OH)_2] - [HgHZ] - [MHZ] = \\ & 2 [Hg(OH)_2] + [OH] - [H] - [HgZ] [H] \cdot K_{HgHZ}^H - [MZ] [H] \cdot K_{MHZ}^H. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Nachdem [OH] durch die pH-Messung bekannt geworden ist, kann man mit Hilfe von (13) aus der vorgelegten Konzentration c und der zugefügten [NaOH] die Konzentrationen $[Hg(OH)_2]$, $[HgZ]$, $[MZ]$ und $[M]$ berechnen. Diese liefern dann die Gleichgewichtskonstante von (VII), aus welcher gemäss mit Gleichung (14) die Bildungskonstante von MZ^{3-} hervorgeht:

$$K_{VII} = \frac{[Hg(OH)_2] \cdot [MZ]}{[M] \cdot [HgZ] \cdot [OH]^2} = K_{Hg(OH)_2} \cdot K_{MZ}^M / K_{HgZ}^H. \quad (14)$$

$K_{Hg(OH)_2}$ ist dabei die Bruttobildungskonstante von monomolekularem Quecksilberhydroxyd, welche mit den pK-Werten des Hg^{II} -Ions zusammenhängt und bei 20° und $\mu = 0,1$ den folgenden Wert hat:

$$K_{Hg(OH)_2} = \frac{[Hg(OH)_2]}{[Hg] \cdot [OH]^2} = \frac{[Hg(OH)_2] \cdot [H]^2}{[Hg]} \cdot \frac{1}{K_w^2} = 10^{+21,40}. \quad (15)$$

Für jedes der derart untersuchten Metalle wurden 7 bis 8 Punkte des Puffergebietes der Reaktion VII ausgewertet. Folgende Mittelwerte für die Bildungskonstante von MZ^{3-} wurden dabei erhalten, wobei die angegebenen Fehlergrenzen die maximal beobachteten Abweichungen der Einzelwerte vom Mittel sind:

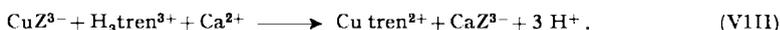
M^{2+}	Cd	Zn	Co	Pb	Ni	Cu	Ca
$\log K_{MZ}^M =$	19,31	18,75	19,29	19,05	20,10	20,1	10,8
	$\pm 0,04$	$\pm 0,05$	$\pm 0,1$	$\pm 0,03$	$\pm 0,08$	$\pm 0,4$	$\pm 0,5$

⁶⁾ G. ANDEREGG & G. SCHWARZENBACH, Helv. 41, 988 (1958).

9. *Konkurrenzreaktion zwischen DTPA und «tren».* Um die mit den unter 7 und 8 beschriebenen Methoden erhaltenen Ergebnisse noch weiter zu überprüfen, ist die Komplexbildung von Cu^{2+} auf eine dritte unabhängige Art untersucht worden, die erstmals schon 1947 mit H. ACKERMANN beschrieben worden ist⁷⁾. Auch der Eisen(II)-Komplex wurde derart studiert, da dieser ein starkes Reduktionsmittel ist und das bei den Methoden 7 und 8 verwendete Quecksilber zu Metall reduziert, was deren Anwendung ausschliesst. Auch die Stabilität des Cer(III)-Komplexes wurde mit der «tren»-Methode gemessen.

Die typischen Amminokomplexbildner unter den Metallen geben in alkalischer Lösung mit der vierzähligen Base $\text{N} \equiv (\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_3$, Tris- β -aminoäthylamin (= «tren»), Assoziate von grosser Stabilität. Diese sinkt aber stärker ab mit sinkendem pH als die Stabilität der Komplexonate, so dass letztere in saurer Lösung stabiler sind als die «tren»-Komplexe, währenddem es bei hohen pH-Werten umgekehrt ist. Man kann also in saurer Lösung das Metallkomplexonate mit dem Triammonium-Ion $\text{H}_3\text{tren}^{3+}$ mischen, ohne dass eine Reaktion eintritt. Wenn man nun aber Alkalihydroxyd hinzufügt, so wechselt das Metallion von Aminopolycarboxylat auf das Tetramin über. Es entsteht ein Puffergebiet, dessen Lage man durch Zusatz eines weiteren Metallions, welches keine grosse Affinität zu «tren» hat, verändern kann.

Für die Untersuchung des *Kupferkomplexes* wurde eine äquimolekulare Lösung von CuCl_2 , DTPA und $[\text{H}_3\text{tren}]\text{Cl}_3$ (Konzentration: $c = 10^{-3}$) mit einem Überschuss von CaCl_2 ($c = 10^{-2}$) versetzt, mit KCl die ionale Stärke von $\mu = 0,1$ eingestellt und das Gemisch mit NaOH titriert, wobei insgesamt 8 Mole OH^- aufgenommen werden. Vor Beginn des Eintragens der NaOH enthält das Gemisch pro Mol DTPA vier H^+ , den Hydrogenkomplex CuHZ^{2-} , $\text{H}_3\text{tren}^{3+}$ und Ca^{2+} . Nachdem die freien Wasserstoffionen neutralisiert sind, kommt man in das Puffergebiet $\text{CuHZ}^{2-} \rightarrow \text{CuZ}^{3-}$ und darauf schliesst sich zwischen pH 6,5 und 7,5 ein weiteres Puffergebiet an, welches der Reaktion VIII zuzuschreiben ist:



Die Konzentration $[\text{H}]$ liefert die potentiometrische Messung, $[\text{Ca}]$ bleibt praktisch konstant zu 10^{-2} , und die Konzentrationen der andern vier Reaktionsteilnehmer an (VIII) ergibt sich aus den vier stöchiometrischen Gleichungen (16):

$$\left. \begin{aligned} [\text{Cu}] &= c = [\text{CuHZ}] + [\text{CuZ}] + [\text{Cu tren}] = [\text{CuZ}] \cdot (1 + [\text{H}] \cdot K_{\text{CuHZ}}^{\text{H}}) + [\text{Cu tren}] \\ [\text{tren}] &= c = [\text{Cu tren}] + \sum_0^3 [\text{H}_j \text{tren}] = [\text{Cu tren}] + \beta \cdot [\text{H}_3 \text{tren}] \\ [\text{Z}]_{\text{t}} &= c = [\text{CuHZ}] + [\text{CuZ}] + [\text{CaZ}] + [\text{CaHZ}] = [\text{CuZ}] \cdot (1 + [\text{H}] \cdot K_{\text{CuHZ}}^{\text{H}}) \\ &\quad + [\text{CaZ}] \cdot (1 + [\text{H}] \cdot K_{\text{CaHZ}}^{\text{H}}) \\ [\text{H}]_{\text{t}} &= 8 \cdot c - [\text{NaOH}] = [\text{H}] - [\text{OH}] + [\text{CuHZ}] + [\text{CaHZ}] + [\text{H tren}] + 2 [\text{H}_2 \text{tren}] \\ &\quad + 3 [\text{H}_3 \text{tren}] \\ &= [\text{H}] - [\text{OH}] + [\text{CuZ}] \cdot [\text{H}] \cdot K_{\text{CuHZ}}^{\text{H}} + [\text{CaZ}] \cdot [\text{H}] \cdot K_{\text{CaHZ}}^{\text{H}} \gamma + [\text{H}_3 \text{tren}] \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Die beiden Koeffizienten β und γ kann man aus den pK-Werten von «tren» leicht berechnen:

$$\beta = 1 + \frac{1}{[\text{H}] \cdot K_3^{\text{H}}} + \frac{1}{[\text{H}]^2 \cdot K_2^{\text{H}} \cdot K_3^{\text{H}}} + \frac{1}{[\text{H}]^3 \cdot K_1^{\text{H}} \cdot K_2^{\text{H}} \cdot K_3^{\text{H}}},$$

$$\gamma = 3 + \frac{2}{[\text{H}] \cdot K_3^{\text{H}}} + \frac{1}{[\text{H}]^2 \cdot K_2^{\text{H}} \cdot K_3^{\text{H}}}$$

⁷⁾ H. ACKERMANN & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **32**, 1544 (1949); G. SCHWARZENBACH & E. FREITAG, *Helv.* **34**, 1492, 1503 (1951).

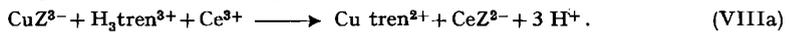
14 Punkte des durch den Vorgang (VIII) hervorgerufenen Puffergebietes wurden derart ausgewertet und die Konzentrationen zum MWG-Ausdruck von (VIII) zusammengesetzt, wobei sich folgendes Resultat ergab:

$$K_{\text{VIII}} = \frac{[\text{H}]^3 \cdot [\text{CaZ}] \cdot [\text{Cu tren}]}{[\text{CuZ}] \cdot [\text{H}_3 \text{tren}] \cdot [\text{Ca}]} = 10^{-20,00 \pm 0,1}, \quad (17)$$

$$K_{\text{VIII}} = \frac{K_{\text{Cu tren}} \cdot K_{\text{CaZ}}}{K_{\text{CuZ}} \cdot K_1^{\text{H}} \cdot K_2^{\text{H}} \cdot K_3^{\text{H}}}. \quad (18)$$

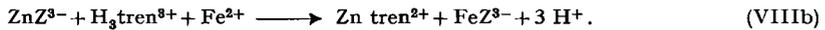
Die Gleichung (18) zeigt, wie sich K_{VIII} zusammensetzt aus den Bildungskonstanten der Komplexe CuZ^{3-} , CaZ^{3-} , Cu tren^{2+} ($K_{\text{Cu tren}} = 10^{19,02}$) und den drei Basizitätskonstanten von «tren» ($K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 10^{28,44}$). Der in (17) gegebene Zahlenwert von K_{VIII} liefert: $K_{\text{CuZ}} = 10^{21,53}$ in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem nach Abschnitt 7 gewonnenen Wert.

Um den *Cer*-Komplex zu untersuchen, wurde das Gemisch von CuCl_2 , DTPA und $[\text{H}_3\text{tren}]\text{Cl}_3$ in Gegenwart von CeCl_3 neutralisiert. Das Puffergebiet des Austausches liegt nun zwischen pH 5 und 6, und es spielt sich dabei folgender Prozess ab:



Für den Gleichgewichtsausdruck dieser Reaktion wurde der Wert $10^{-10,49}$ gefunden und daraus K_{CeZ} zu $10^{20,4}$ berechnet.

Der *Eisen(II)*-Komplex wurde durch Neutralisation eines Gemisches von ZnCl_2 , DTPA, $[\text{H}_3\text{tren}]\text{Cl}_3$ und FeCl_2 untersucht, gemäss der Reaktion VIIIb:



Die Konstante dieser Reaktion beträgt $10^{-16,37}$, woraus sich K_{FeZ} zu $10^{15,97}$ ergibt.

10. *Redoxpotential Eisen(II)–Eisen(III)*. Die Stabilität des Eisen(III)-Komplexes der DTPA lässt sich über das bei Gegenwart eines Überschusses des Komplexbildners sich einstellende Redoxpotential erhalten⁸⁾.

Die Lösung von FeSO_4 mit überschüssiger DTPA wurde vorerst in einer Hydrierbirne mit Wasserstoff und Palladiumkohle völlig reduziert, durch eine Glasfritte in das Titriergefäss gedrückt und dann mit festem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ versetzt, worauf sich der Potentialwert an einer blanken Platinelektrode rasch einstellt. Die Gesamtkonzentrationen an Fe^{II} und Fe^{III} betragen je 10^{-3} und diejenige der DTPA $3 \cdot 10^{-3}$. Durch Zugabe von NaOH wurden dann verschiedene pH-Werte zwischen 3,5 und 8 erzeugt und jeweils das Redoxpotential registriert.

Die Lösungen enthalten den Eisen(II)-Komplex in Form von FeZ^{3-} und FeHZ^{2-} von der Gesamtkonzentration 10^{-3} und einem ebenfalls bekannten, durch das pH gegebenen Verhältnis. Mit Hilfe der Bildungskonstanten von FeZ^{3-} lässt sich daraus die Konzentration $[\text{Fe}^{2+}]$ berechnen, und das Redoxpotential liefert damit auch $[\text{Fe}^{3+}]$. Die Konzentration von $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Z}]$ ist mit der Totalkonzentration von Fe^{III} identisch ($= 10^{-3}$), und $[\text{Z}]$ erhält man aus dem pH und der Totalkonzentration des überschüssig anwesenden Komplexbildners ($= 10^{-3}$). Derart wurde für die Bildungskonstante des Eisen(III)-Komplexes der Mittelwert: $\log K_{\text{FeZ}} = 27,50$ erhalten. Die 7 Einzelwerte lagen zwischen 27,47 und 27,53.

11. *Die Genauigkeit* der mit den beschriebenen Methoden erhaltenen Stabilitätskonstanten der Komplexe der DTPA ist sicher etwas weniger gut als bei den früher für die EDTA-Komplexe publizierten Werten, was mit der grösseren Kompliziertheit der Gleichgewichte zusammenhängt. Über das Auftreten der Teilchen MZ, MHZ und

⁸⁾ G. SCHWARZENBACH & J. HELLER, Helv. 34, 576 (1951).

M_2Z ist aber kein Zweifel möglich, und ihre in Tab. 2 enthaltenen Stabilitätszahlen sind gut fundiert, indem die Mehrzahl von ihnen durch zwei voneinander unabhängige Methoden erhalten worden sind.

B. Diskussion

Tabelle 1. *Logarithmen der scheinbaren Basizitätskonstanten bei 20° und $\mu = 0,1$ (KCl)*

$$K_j^H \equiv \frac{[H_jZ]}{[H] \cdot [H_{j-1}Z]}$$

	$\log K_1^H$	$\log K_2^H$	$\log K_3^H$	$\log K_4^H$	$\log K_5^H$
DTPA . .	$10,58 \pm 0,03$	$8,60 \pm 0,02$	$4,27 \pm 0,02$	$2,64 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,2$
«den» . .	9,94	9,13	4,34		

Die drei ersten Zahlenwerte lassen wiederum deutlich eine Ähnlichkeit mit den in Tab. 1 ebenfalls registrierten pK-Werten des der Pentaessigsäure zugrunde liegenden Diäthylentriamins «den» erkennen. Der erste pK-Wert ist bei DTPA etwas grösser als bei «den» und der zweite etwas kleiner, so dass eine grössere Differenz $\Delta pK = (\log K_1^H - \log K_2^H)$ entsteht. Das ist beim Vergleich von EDTA mit Äthylendiamin «en» genau so, und die durch Substitution der Wasserstoffe durch Acetatgruppen bewirkte Vergrösserung von ΔpK beträgt in beiden Fällen etwa gleich viel, nämlich 1,17 bei DTPA und 1,30 bei Äthylendiamin-tetraessigsäure.

Sicherlich setzen sich die beiden ersten Protonen auf die endständigen Stickstoffe des Anions der DTPA. Der Ort der Anlagerung des dritten Protons ist unsicher; ob schon die Zahlenwerte für pK_3 bei DTPA und «den» fast übereinstimmen, könnte sich dieses dritte Proton entweder an den mittleren Stickstoff oder an die mittelständige Carboxylatgruppe angelagert haben. Bei pK_4 und pK_5 handelt es sich unzweifelhaft um Aciditätswerte von stark acidifizierten Carboxylgruppen, d.h. solchen Essigsäuregruppen, die an einem bereits protonierten Stickstoff hängen.

Tabelle 2. *Gleichgewichtskonstanten bei 20° und $\mu = 0,1$ (KCl oder $NaNO_3$)*

Genauigkeit etwa $\pm 0,1$ Einheiten

$$K_{MHZ}^H \equiv \frac{[MHZ]}{[H] \cdot [MZ]} ; K_{MHZ}^M \equiv \frac{[MHZ]}{[M] \cdot [HZ]} ; K_{MZ} \equiv \frac{[MZ]}{[M] \cdot [Z]} ; K_{M_2Z}^M \equiv \frac{[M_2Z]}{[M] \cdot [MZ]}$$

Metallion	$\log K_{MHZ}^H$	$\log K_{MHZ}^M$	$\log K_{MZ}$	$\log K_{M_2Z}^M$
Ca ²⁺	6,11	6,42	10,89	1,98
Mn ²⁺	4,64	8,63	15,60	2,09
Fe ²⁺	5,35	10,71	15,97	2,98
Co ²⁺	4,74	13,43	19,27	3,51
Ni ²⁺	5,62	15,26	20,22	5,41
Cu ²⁺	4,74	15,69	21,53	5,54
Zn ²⁺	5,43	13,40	18,55	4,36
Cd ²⁺	4,06	12,79	19,31	2,96
Pb ²⁺	4,52	12,81	18,87	3,41
Hg ²⁺	4,24	20,36	26,70	—
Fe ³⁺	3,56	19,48	27,50	—
Ce ³⁺	< 3	—	20,40	—

Gegenüber der Äthylendiamin-tetraessigsäure sind die meisten Komplexe MZ^{3-} der DTPA um 2 bis 2,5 Einheiten stabiler⁹⁾. Der Quecksilberkomplex erfährt sogar eine Stabilitätserhöhung um 5 Einheiten, was mit der besonderen Tendenz von Hg^{2+} zusammenhängt, zwei Stickstoffe in linearer Anordnung anzulagern, welches mit DTPA, nicht aber mit Äthylendiamin-tetraessigsäure erreicht werden kann. Damit hängt auch zusammen, dass der DTPA-Komplex des Quecksilbers kein OH^- , NH_3 und Cl^- mehr zu binden vermag, während der Äthylendiamin-tetraessigsäure-Komplex die Assoziate $HgYOH^{3-}$, $HgY(NH_3)^{2-}$, $HgYCl^{3-}$ bildet. Auch beim Cer ist die Bevorzugung der Pentaessigsäure vor EDTA besonders gross, vielleicht weil dieses Metallion die Koordinationszahl 8 betätigen kann. Das würde auch die Tatsache erklären, dass beim Cer keine bimetalischen Teilchen gefunden werden konnten.

Die gegenüber den Äthylendiamin-tetraessigsäure-Komplexen erhöhte Stabilität der DTPA-Komplexe macht die Diäthylentriamin-pentaessigsäure für die Komplexometrie sehr interessant. Setzt man die DTPA als Titrationsmittel anstelle der üblichen Äthylendiamin-tetraessigsäure (EDTA) ein, so erhält man für Titrationen oberhalb $pH = 7$ erheblich grössere pM -Sprünge, und damit verbunden vielfach schärfere Indikatorumschläge.

Die besondere Tendenz der Komplexe MZ^{3-} , ein Proton anzulagern, kommt in den verhältnismässig hohen pK -Werten der Hydrogenkomplexe MHZ^{2-} zum Ausdruck (= $\log K_{MHZ}^H$). Diese sind teilweise so hoch, dass es sich kaum um den pK -Wert einer Carboxylgruppe handeln kann und das Proton auf einem Stickstoff sitzen muss.

Recht stabil sind auch die bimetalischen Komplexe. Sie entsprechen in ihrer Stabilität etwa einem Komplex mit Iminodiessigsäure entsprechender Acidität. So bindet der Komplex NiZ^{3-} andere Metallionen etwa so stark wie $R-N-(CH_3-COO^-)^2$, dessen Stickstoff durch den Substituenten R acidifiziert worden ist auf pK 5,6, d. h. den Wert $\log K_{NiHZ}^H$. Die Stabilität dieser Zweimetallkomplexe ist aus Tab. 3 zu ersehen.

Tabelle 3. *Bildungskonstanten* $K_{MM'Z}^{M'}$ = $\frac{[MM'Z]}{[M'] \cdot [MZ]}$, $M = Ni^{2+}$

Metallion M'	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Mn^{2+}	Ca^{2+}
$\log K_{MM'Z}^{M'}$	5,41	4,56	3,97	1,90	1,37

Nach Abschluss der Experimente für diese Veröffentlichung erschien eine amerikanische Arbeit über denselben Gegenstand¹⁰⁾. Die Autoren haben erneut, wie WÄNNINEN, die Erdalkalikomplexe der DTPA mit der pH -Methode, zusätzlich dann aber auch die Komplexe von Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} und Cd^{2+} untersucht, unter Verwendung der «tren»-Methode. Die von ihnen erhaltenen Bildungskonstanten für die Hydrogenkomplexe MHZ^{2-} sind in guter und diejenigen für die Komplexe MZ^{3-} in leidlicher Übereinstimmung mit unseren Resultaten. Im Durchschnitt finden sie um 0,2 bis 0,4 Einheiten kleinere Werte für $\log K_{MZ}$ als wir. Dazu ist zu sagen, dass die «tren»-Methode mit besonders grossen Fehlern behaftet ist, weil bei der Berech-

⁹⁾ Dieser Befund war zu erwarten, steht aber im Gegensatz zu den Angaben von L. HOLLECK & G. LIEBOLD, Naturwiss. **44**, 582 (1957). Diese Autoren beschreiben nicht genau, wie sie zu den Stabilitätskonstanten der DTPA-Komplexe von Kupfer ($K_{CuZ} = 10^{18,11}$) und Neodym ($K_{NdZ} = 10^{15,97}$) gekommen sind. Ihre Befunde beruhen sicherlich auf einem Irrtum, indem die Kompliziertheit der Gleichgewichte mit DTPA nicht genügend berücksichtigt wurde.

¹⁰⁾ E. J. DURHAM & D. P. RYSKIEWICH, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4812 (1958).

nung die Wasserstoffionenkonzentration in der dritten Potenz eingeht. Der Behauptung der amerikanischen Autoren, dass die Schwermetalle keine bimetallischen Assoziate bilden würden, können wir nicht beipflichten.

SUMMARY

Diethylenetriamine-pentaacetic acid (DTPA) forms with metal cations M^{v+} the complexes MZ^{v-5} ; MHZ^{v-4} , M_2Z^{2v-5} , where Z^{5-} stands for the anion of DTPA. Complexes $MM'Z^{v_1+v_2-5}$ containing two different metals are also formed. The stability constants of these species with Ca, Mn, Fe^{II} , Fe^{III} , Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Hg, Ce have been determined, using 7 methods. The DTPA-complexes are considerably more stable than the corresponding EDTA-complexes which makes DTPA a considerably better titrant in complexometry.

Laboratorium für anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

91. Fluoreszierende Stoffe aus *Drosophila melanogaster*

12. Mitteilung¹⁾

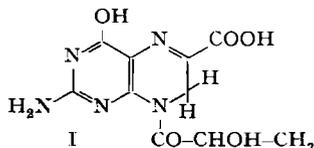
Die gelb fluoreszierenden Pterine: Sepiapterin und Iosepiapterin

von M. Viscontini und E. Möhlmann

Herrn Prof. Dr. P. KARRER zum 70. Geburtstag gewidmet

(11. III. 59)

Schon bei den ersten chromatographischen Untersuchungen der fluoreszierenden Stoffe in *Drosophila melanogaster* von E. HADORN & H. MITCHELL²⁾ wurden zwei gelb fluoreszierende Stoffe Fl 5 und Fl 7 gefunden, die neben Riboflavin auftreten. Diese gelben Produkte kommen in der Wildform nur in geringer Menge vor, sind jedoch in der Mutante *sepia* stark angereichert. H. S. FORREST & H. K. MITCHELL³⁾ konnten im Jahre 1954 den einen dieser gelben Stoffe (Fl 5) isolieren. Sie glaubten, ihm folgende Strukturformel zuschreiben zu können:



I. ZIEGLER-GÜNDER & E. HADORN⁴⁾ nannten dieses isolierte Produkt Sepiapterin. Wir haben diesen Namen in der vorliegenden Arbeit beibehalten und im Einverständnis mit Prof. HADORN den zweiten gelben Stoff (Fl 7) auf Grund seiner chemischen

¹⁾ 11. Mitteilung: M. VISCONTINI & H. R. WEILENMANN *Helv.* **41**, 2170 (1958).

²⁾ *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* **37**, 650 (1951).

³⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5656, 5658 (1954).

⁴⁾ *Zeitschr. Vererbungs.* **89**, 235 (1958).