

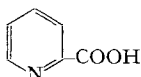
52. Pyridinderivate als Komplexbildner I.

Pyridincarbonsäuren

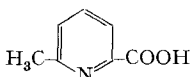
von G. Anderegg

(7. XII. 59)

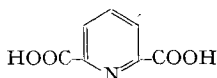
1. Einleitung. – In diesem Artikel berichten wir über Gleichgewichtsmessungen, welche die Komplexbildung von 15 Metallionen mit den Anionen folgender Säuren beschreiben:



Pyridin-2-carbonsäure (Picolinsäure) = HPic



6-Methylpyridin-2-carbonsäure = HMpic



Pyridin-2,6-dicarbonsäure (Dipicolinsäure) = H₂Dipic

Die Anionen dieser Aminosäuren besitzen ein im Vergleich zu ihrer geringen Basizität bemerkenswert hohes Komplexbildungsvermögen, so dass die Metalle schon im sauren Medium gebunden werden. Die Gleichgewichte lassen sich deshalb nur zum Teil mittels pH-Methoden erfassen¹⁾. Oft ist es nötig, auch pM-Methoden heranzuziehen.

Nicht immer kann man dabei die bereits beschriebene Methode²⁾ mit der Hg-Elektrode anwenden. Wenn z. B. ein Ligand sowohl mit Hg^I wie auch mit dem zu untersuchenden zweiten Kation etwa gleich stabile Assoziate bildet, so wird die Anwendung der Hg-Methode fraglich, weil während des Equilibrierens mit metallischem Hg die Konzentration des freien Ions Hg²⁺ sehr klein ($[\text{Hg}_2^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}] = 87,6^3$) wird. Beim Zugeben des Liganden wird dann vorwiegend das zweite Kation gebunden, während [Hg²⁺] praktisch konstant bleibt. Dies ist z. B. im System: «Pic-Hg^I-Cu^{II}» der Fall. In solchen Fällen lässt sich im allgemeinen mit Vorteil an Stelle des Potentials der Quecksilberelektrode das Redoxpotential einer Hg^I-Hg^{II}-Cu^{II}-Mischung bei variabler Ligandkonzentration verfolgen.

Weitere Schwierigkeiten können auch durch Bildung schwerlöslicher Niederschläge entstehen; so bildet «Dipic» mit Hg^I einen schwerlöslichen Niederschlag der Zusammensetzung {Hg₂Dipic}, und es zeigte sich, dass das Potential einer Hg-Elektrode in Anwesenheit eines solchen Niederschlages keine konstanten Werte annimmt. In diesem Fall konnten wir aber mit Erfolg mit einer Kupferamalgam-

¹⁾ G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **33**, 947 (1950).

²⁾ G. SCHWARZENBACH & G. ANDEREGG, *Helv.* **40**, 1773 (1957).

³⁾ G. SCHWARZENBACH & G. ANDEREGG, *Helv.* **37**, 1289 (1954).

Elektrode arbeiten. Die schon früher beschriebenen Methoden (pH, pHg) werden hier nicht weiter erläutert. Wir müssen aber näher ausführen, wie man mit einer Kupferelektrode arbeitet, d. h. die sog. pCu-Methode im einzelnen erläutern.

Die Cu-Amalgam-Elektrode wurde schon von J. BJERRUM⁴⁾ und S. FRONAEUS⁵⁾ zur Bestimmung der Stabilität von Kupferkomplexen angewendet. Diese Arbeit zeigt, wie man mit einer Cu-Amalgam-Elektrode auch die Stabilitätskonstanten von Komplexen anderer Metalle als Kupfer bestimmen kann.

2. Kupfer(II)-Dipic. – Das Cu^{II}-Ion reduziert sich in Anwesenheit von Cu-Metall wie folgt:



und der Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion (I) ist gleich $-6,05^5)$:

$$K_1 = [\text{Cu}^+]^2 / [\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6,05} \quad (20^\circ, \mu = 1) \quad (1)$$

Im Gegensatz zu dem analogen Gleichgewicht bei Quecksilber ist hier das Verhältnis $q = [\text{Cu}^+] / [\text{Cu}^{2+}]$ konzentrationsabhängig und wird mit sinkender Kupferkonzentration immer grösser, wie es die Zahlen der Tab. 1 verdeutlichen. Die von uns be-

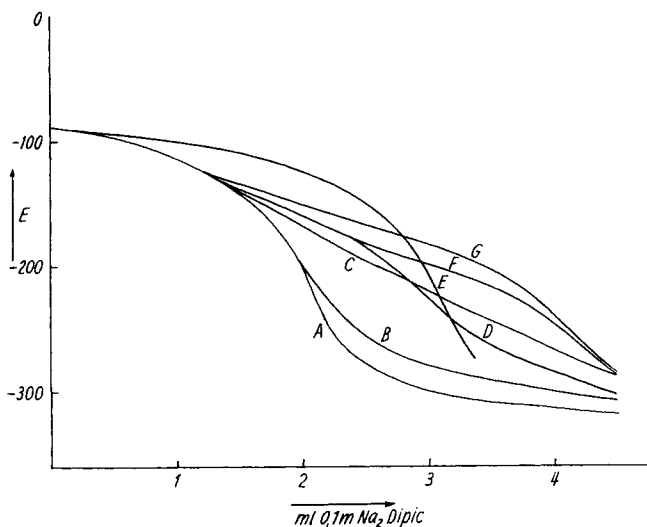
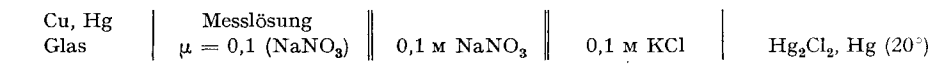


Fig. 1

Titration von Cu^{II} und Gemischen von Cu^{II} mit andern zweiwertigen Kationen mit Dipicolinat bei pH 3,04 an der Kupferamalgam-Elektrode

nützte galvanische Kette erlaubte zugleich die Messung des pH und des Potentials der Amalgam-Elektrode (Bezeichnung Cu,Hg):



⁴⁾ J. BJERRUM & E. J. NIELSEN, Acta chem. scand. 2, 307 (1948); J. POULSEN & J. BJERRUM, *ibid.* 9, 1407 (1955).

⁵⁾ S. FRONAEUS, Komplexsystem hos Kopper, Lund 1948, S. 45.

Zur Eichung dieses Elektrodensystems dienen Lösungen verschiedener Konzentrationen von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ bei konstanter ionaler Stärke $\mu = 0,1$ (NaNO_3). Die Reaktionsgleichung (1) liefert die folgende stöchiometrische Beziehung:

$$[\text{Cu}]_t = [\text{Cu}^+] + [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}]_i + [\text{Cu}^+], \quad (2)$$

wobei $[\text{Cu}]_i$ die ursprüngliche Kupfernitratkonzentration und $[\text{Cu}]_t$ die Totalkonzentration nach dem Equilibrieren bedeutet. Mit Hilfe von (1) und (2) lässt sich die

Tabelle 1. Das Verhältnis q in Funktion der Konzentration $[\text{Cu}^{2+}]$

pCu ^{II}	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pCu ^I	3,52	4,02	4,52	5,02	5,52	6,02	6,52	7,02	7,52	8,02
q	0,0031	0,010	0,031	0,10	0,316	1,0	3,16	10,0	31,6	100,0

Konzentration $[\text{Cu}^{2+}]$ für jede Lösung berechnen und aus den Elektrodenpotentialen das Normalpotential E_0 erhalten:

$$E_0 = E - s/2 \log [\text{Cu}^{2+}].$$

Für an Kupfer gesättigtes Amalgam wurde für E_0 der Wert $-1,1$ mV gefunden (20° , $\mu = 0,1$ (NaNO_3)).

Titriert man $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ von der Konzentration 10^{-3} mit der Lösung des Liganden «Dipic» bei konstantem pH (= 3,04), so erhält man die Kurve A der Fig. 1.

Als Titrationsmittel dient das Dinatriumsalz der Dicipolinsäure. Der pH-Wert von etwa 3 wird durch den Gehalt an freier HNO_3 erzeugt und ändert sich anfänglich beim Zusatz von Dipic^{2-} nur wenig, da das Anion durch das anwesende Kupfer-Ion zum völligen Verschwinden gebracht wird. Im hinteren Teil der Titrationskurven der Fig. 1 erhöht jeder Zusatz des Titrationsmittels den pH-Wert, weil sich der Überschuss des basischen Anions Dipic nun mit H^+ verbindet. Der pH-Wert wurde deshalb durch nachträglichen Zusatz von HNO_3 immer wieder auf 3,04 zurückgebracht.

Auf Grund dieser Kurve lässt sich noch nicht entscheiden, ob sich beim Zusatz sowohl Komplexe von Cu^{II} als auch von Cu^{I} bilden. Zwischen diesen Komplexen existieren aber starke Unterschiede in der Lichtabsorption. Es hat sich nun gezeigt, dass das optische Verhalten eines Gemisches von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und Dicipolinsäure beim Equilibrieren mit Kupferamalgam nicht verändert wird. Das bedeutet, dass in Gegenwart von Dipic keine wesentliche Reduktion eintritt, während sich bei Abwesenheit des Komplexbildners etwa 3% Cu^+ bilden (s. Tabelle 1).

Beim Punkt: $2[\text{Dipic}]_t = [\text{Cu}]_i$ ist in der Kurve A ein deutlicher Sprung zu erkennen, welcher die Bildung eines starken 1:2-Komplexes « $\text{Cu}(\text{Dipic})_2$ » vermuten lässt. Dass dem so ist, zeigt die Tatsache, dass das Produkt $[\text{Cu}^{2+}][\text{Dipic}]^2$ nach dem Sprung konstant bleibt. Der 1:2-Komplex ist also der einzige in der Lösung und ist von der konstant bleibenden Konzentration $[\text{Cu}]_i$, sobald $[\text{Dipic}]_t > 2 \cdot [\text{Cu}]_i$.

Deshalb lassen sich vorerst die Kurvenpunkte rechts des Äquivalenzpunktes: $[\text{Dipic}]_t = 2[\text{Cu}]_i$ auswerten, indem man die freie Ligandkonzentration $[\text{Dipic}]$ mit Hilfe von (3) und (4) ausrechnet:

$$[\text{Cu}]_i = [\text{CuDipic}_2], \quad (3)$$

$$[\text{Dipic}]_t = \alpha \cdot [\text{Dipic}] + 2[\text{CuDipic}_2]; \quad (4)$$

$$\alpha = 1 + [\text{H}]/K_H; K_H \equiv \frac{[\text{H}][\text{Dipic}]}{[\text{HDipic}]}; \beta_2 \equiv \frac{[\text{CuDipic}_2]}{[\text{Cu}][\text{Dipic}]^2}. \quad (5)$$

Aus dem Potential E der Cu-Amalgam-Elektrode erhält man andererseits die freie Kupferkonzentration:

$$\log[\text{Cu}^{2+}] = 2(E - E_0)/s, \quad (6)$$

woraus mit den ebenfalls bekannten Konzentrationen $[\text{Dipic}]$ und $[\text{CuDipic}_2]$ die Brutto-Komplexbildungskonstante β_2 erhalten wird. Der oben erhaltene Wert von

Tabelle 2. $[\text{Cu}]_i = 1,10^{-3}$; $\text{pH} = 3,04$; $\alpha = 10^{1,64}$ titriert mit «Dipic»-Lösung: 0,1 M

E (mV)	$E - E_0$	$-\log[\text{Cu}^{2+}]$	$[\text{Dipic}]_t \cdot 10^3$	$\alpha \cdot [\text{Dipic}] \cdot 10^3$	$2 \cdot \log [\text{Dipic}]$	$\log \beta_2$
-273,8	-272,7	9,38	2,34	0,34	10,22	16,60
-289,3	-288,2	9,92	2,64	0,64	9,67	16,59
-307,2	-306,1	10,52	3,34	1,34	9,02	16,54
-312,5	-311,4	10,71	3,74	1,74	8,80	16,51
-298,7	-297,6	10,23	2,94	0,94	9,34	16,57

β_2 lässt sich dann in der Auswertung des ersten Teils der Kurve benutzen. Es gilt dort:

$$[\text{Cu}]_i = \frac{1}{2} [\text{Cu}^+] + [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuDipic}] + [\text{CuDipic}_2] = \frac{1}{2} [\text{Cu}^+] + [\text{Cu}^{2+}] \cdot \{1 + K_1 [\text{Dipic}] + \beta_2 [\text{Dipic}]^2\}. \quad (7)$$

$$[\text{Dipic}]_t = \alpha \cdot [\text{Dipic}] + [\text{CuDipic}] + 2 [\text{CuDipic}_2] = [\text{Dipic}] + [\text{Cu}^{2+}] \cdot \{K_1 [\text{Dipic}] + 2 \beta_2 [\text{Dipic}]^2\}. \quad (8)$$

Die Kurvenpunkte entsprechend Lösungen mit $[\text{Dipic}]_t/[\text{Cu}]_i \ll 1$ können nicht ausgewertet werden, da dieses Stück der Kurve praktisch unabhängig von der Komplexbildungskonstante ist. Jede zugesetzte Ligandmenge lässt nämlich einfach eine äquivalente Kupfermenge verschwinden, und man hat keine Möglichkeit, die Konzentration des freien Liganden zu ermitteln.

Hingegen ist die Form der Kurve mit $[\text{Dipic}]_t/[\text{Cu}]_i$ zwischen 1 und 2 vom Verhältnis K_1/K_2 der beiden Komplexbildungskonstanten abhängig. Nach dem Zusatz von 1,5 Molen Dipic pro Kupfer zeigt das Potential, dass die Konzentration des freien Kupfers $[\text{Cu}^{2+}]$ auf unter 1% des ursprünglichen $[\text{Cu}]_i$ gesunken ist, so dass man die Summe $[\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}^+]$ gegenüber der Summe von $[\text{CuDipic}]$ und $[\text{CuDipic}_2]$ vernachlässigen kann. Die Gleichungen (7) und (8) reduzieren sich also auf (7') und (8'):

$$[\text{Cu}]_i = [\text{CuDipic}] + [\text{CuDipic}_2]; \quad (7')$$

$$[\text{Dipic}]_t = [\text{CuDipic}] + 2 [\text{CuDipic}_2]. \quad (8')$$

Daraus werden die Konzentrationen der Komplexe CuDipic und $\text{Cu}(\text{Dipic}_2^-)_2$ leicht erhalten und mit der aus dem Potential (Gl. 6) berechneten Konzentration $[\text{Cu}^{2+}]$ gelangt man zum Verhältnis der individuellen Konstanten:

$$K_1/K_2 = [\text{CuDipic}]^2/[\text{CuDipic}_2] [\text{Cu}]. \quad (9)$$

Als Mittelwert erhielten wir derart: $K_1/K_2 = 10^{+1,72}$, was in Kombination mit β_2 die einzelnen Stabilitätskonstanten von CuDipic und $\text{Cu}(\text{Dipic}_2^-)_2$ liefert: $K_1 = 10^{9,14}$, $K_2 = 10^{7,38}$. Zur Kontrolle wurden mehrere Punkte der Titrationskurve mit diesen Zahlen zurückgerechnet und dabei innerhalb der Fehlergrenze wiederum die experimentelle Kurve erhalten.

3. Dipic-Komplexe anderer Metalle. – Für Gleichgewichtsgemische, die neben dem Kupfer noch ein zweites komplexbildendes Kation M enthalten, gelten die Beziehungen:

$$[\text{Cu}]_i = \frac{1}{2} [\text{Cu}^+] + [\text{Cu}^{2+}] + \sum_{n=1}^2 [\text{CuDipic}_n], \quad (10)$$

$$[\text{M}]_t = [\text{M}] + \sum_{m=1} [\text{MDipic}_m], \quad (11)$$

$$[\text{Dipic}]_t = \alpha \cdot [\text{Dipic}] + \sum_{n=1}^2 n [\text{CuDipic}_n] + \sum_{m=1} m [\text{MDipic}_m], \quad (12)$$

pH = konst.

Dabei ist vorausgesetzt worden, dass keine Hydrogen- und Hydroxo-Komplexe existieren, eine Annahme, die beim gewählten pH-Wert in der Gegend von 3 sicherlich erfüllt ist. Von zwei Lösungen L_1 und L_2 mit derselben Kupfer-Ion-Konzentration ($[\text{Cu}]_i = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) enthält L_2 zusätzlich noch das zweite Metall-Ion M . Sowohl L_1 als auch L_2 werden bei konst. pH mit 0,1 M Na_2 Dipic-Lösung titriert, unter Verwendung einer Kupferamalgamelektrode. So sind die Kurven A (L_1), B, C, D, E, F und G der Fig. 1 entstanden (jeweils Lösung L_2 mit verschiedenen Kationen M).

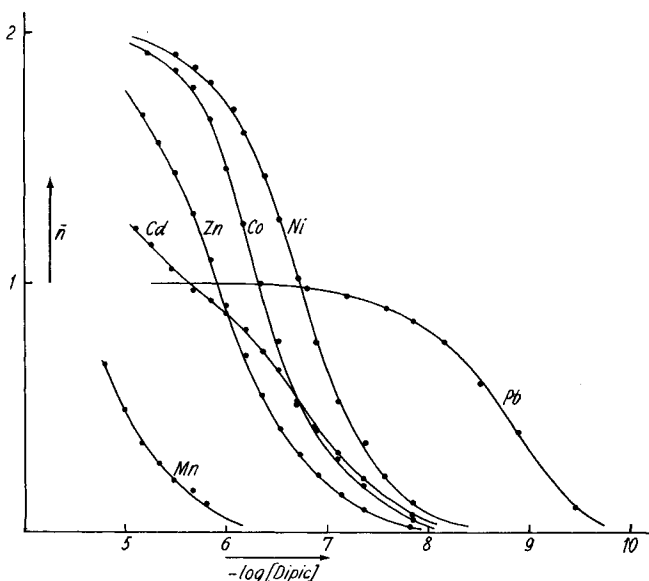


Fig. 2

Komplexbildungskurven, erhalten mit der Kupferamalgam-Elektrode

Punkte der verschiedenen Kurven mit übereinstimmendem Potential entsprechen nun Lösungen mit derselben freien Cu^{2+} -Konzentration. Solche Lösungen enthalten auch dieselbe freie Dipicolinat-Ion-Konzentration. Ein Punkt mit demselben p_{Cu} wird bei Anwesenheit von M (Lösung L_2) erst bei einer grösseren «Dipic»-Zugabe erreicht als bei L_1 , weil sich MDipic -Komplexe bilden:



Das Zeichen = gilt für den Grenzfall, wo das Metall-Ion M keine Komplexe bilden kann. Bei demselben eingestellten Potential E hat dieselbe Menge Dipic mit Cu^{II}

reagiert, und die in L_2 am M komplex-gebundene «Dipic»-Konzentration ergibt sich als Differenz:

$$[\text{Dipic}]_2 - [\text{Dipic}]_1 = \sum_{m=1} m [\text{MDipic}_m]. \quad (13)$$

Wenn man diese Differenz durch $[\text{M}]_t$ dividiert, gelangt man direkt zum BJERRUM-schen Komplexbildungsgrad:

$$\bar{n}_m = \sum_{m=1} m [\text{MDipic}_m] / [\text{M}]_t = \{[\text{Dipic}]_2 - [\text{Dipic}]_1\} / [\text{M}]_t. \quad (14)$$

In der Fig. 1 kann man also für jedes gewünschte pCu (Ordinate) das Produkt $\bar{n} \cdot [\text{M}]_t$ als Abzissenabschnitt zwischen der Kurve A und einer der andern Kurven ablesen. Der Wert von pCu liefert uns aber mit Hilfe von K_1 und K_2 der Kupfer(II)-komplexe auch die freie Konzentration $[\text{Dipic}]$. Damit kann man die Bildungskurven (\bar{n}_m versus $-\log [\text{Dipic}]$) für die Dipic-Komplexe von M konstruieren. Diese sind für die untersuchten Metalle in Fig. 2 aufgezeichnet.

4. Picolinsäure-Komplexe. – Die Picolinatkomplexe der meisten Metalle können mit der üblichen pH-Methode aufgeklärt werden: Beim Kupfer wurde der Picolinatkomplex mit der protonierten Form $\text{H}_3\text{tren}^{3+}$ von β, β', β'' -Triaminotriäthylamin ins Gleichgewicht gesetzt, eine Methode, die ebenfalls schon lange bekannt ist⁶⁾. Man bekommt dabei die Bruttokonstante $\beta_2 = [\text{Cu}(\text{Pic})_2] / [\text{Cu}] \cdot [\text{Pic}]^2$.

Die individuellen Konstanten der beiden Kupferkomplexe CuPic^+ und $\text{Cu}(\text{Pic})_2$ sowie die entsprechenden Nickelkomplexe wurden mit der pHg-Methode untersucht. Dabei fand wegen den eingangs erwähnten Gründen (schwache Komplexbildung mit Hg^{II}) nicht eine Quecksilberelektrode Anwendung, sondern eine Platinelektrode, mit der das Redoxpotential $\text{Hg}^{II}/\text{Hg}^I$ angezeigt werden kann (Bezeichnung: pHg-Redox). Das einwertige Quecksilber bildet mit Picolinsäure keine Komplexe, so dass das Redoxpotential direkt proportional $\log [\text{Hg}^{2+}]$, ist. Es wurde mit Totalkonzentrationen von $[\text{Hg}_2^{2+}]_t = [\text{Hg}^{2+}]_t = 10^{-3}$ gearbeitet und in die Lösung dieses Gemisches in einem Titrationsprozess Picolinat eingetragen. Wiederum wurde der pH-Wert konstant auf einen Wert von etwa 3 gehalten.

Tabelle 3. *Picolinsäure-Komplexe*; $\mu = 0,1$ (NaNO_3); 20°

Methode	Metall-Ion	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log \beta_2$	$\log K_3$	$\log \beta_3$
pH	H	5,23				
pH	Mg	2,20				
pH	Ca	1,81				
pH	Sr	1,70				
pH	Ba	1,65				
pH	Mn	3,57	2,75	6,32	1,8	8,1
pH	Fe	4,90	4,10	9,00	3,30	12,30
pH	Co	5,74	4,70	10,44	3,65	14,09
pHg-Redox	Ni	6,80	5,78	12,58	4,64	17,22
pHg-Redox, tren	Cu	7,95	7,00	14,95		
pH	Zn	5,30	4,32	9,63	3,30	12,92
pH	Cd	4,55	3,61	8,16	2,60	10,76
pH	Pb	4,58	3,34	7,92		
pH	Ag	3,40	2,5	5,9		
pHg	Hg	7,7	7,7	15,55		

⁶⁾ G. SCHWARZENBACH & E. FREITAG, *Helv.* 34, 1503 (1951).

5. Resultate. – Die Tabellen 3, 4 und 5 geben die mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Stabilitätskonstanten wieder. Die jeweils angewandte Methode ist in der ersten Rubrik der Tabellen bezeichnet.

Einige der in den Tabellen aufgeführten Komplexe wurden auch von andern Autoren untersucht⁷⁾. Meist fand dabei die pH-Methode Anwendung, welche wegen

Tabelle 4. *Methylpicolinsäure-Komplexe*; $\mu = 0,1$ (NaNO₃); 20°

Methode	Metall-Ion	log K_1	log K_2	log β_2	log K_3	log β_3
pH	H	5,95				
pH	Mg	2,00				
pH	Ca	2,25				
pH	Sr	2,1				
pH	Ba	2,05				
pH	Mn	3,35	2,4	5,7		
pH	Fe	4,10	3,40	7,50	2,7	10,2
pH	Co	4,65	3,80	8,45		
pH	Ni	5,15	4,35	9,50	3,0	12,5
tren	Cu	7,05	5,60	12,65		
pH	Zn	4,52	3,75	8,27		
pH	Cd	4,40	3,25	7,65		
pH	Pb	4,0				
pH	Ag	3,85	3,15	7,00		
pHg	Hg	–	–	16,2		

Tabelle 5. *Dipicolinsäure-Komplexe*; $\mu = 0,1$ (NaNO₃); 20°

Methode	Metall-Ion	log K_1	log K_2	log β_2
pH	H	4,68	2,10	6,78
pH	Mg	2,30		
pH	Ca	4,40		
pH	Sr	3,89		
pH	Ba	3,46		
pCu	Mn	5,01	3,48	8,49
pH	Fe	5,71	4,65	10,36
pCu	Co	6,65	6,05	12,70
pCu	Ni	6,95	6,55	13,50
pCu	Cu	9,14	7,38	16,52
pCu	Zn	6,35	5,53	11,88
pCu	Cd	6,75	4,40	11,15
pCu	Pb	8,70	2,90	11,60
pH	Ag		schwerlöslich	
pHg	Hg	–	–	20,28

der geringen Basizität der Anionen der Komplexbildner Schwierigkeiten verursacht, und es ist deshalb nicht verwunderlich, dass die Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit mitgeteilten Werten nicht immer gut ist. Einige Autoren haben spektro-

⁷⁾ K. SUZUKI, M. YASUDA & K. YAMASAKI, *J. physic. Chemistry* **61**, 229 (1957); K. SUZUKI & K. YAMASAKI, *Naturwiss.* **44**, 396 (1957); R. W. GREEN, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5608 (1957); F. HOLMES & W. R. C. CRIMMIN, *J. chem. Soc.* **1955**, 1175, 3467; R. M. TICHANE & W. E. BENNETT, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1293 (1957).

photometrisch gearbeitet, was wegen der geringen Unterschiede von Komplex und Komplexbildner im Absorptionsspektrum ebenfalls zu nicht sehr genauen Zahlen führt.

Anmerkung: Die drei Säuren stammen von der Firma Dr. F. RASCHIG, GmbH., Ludwigshafen am Rhein.

Dipicolinsäure und 6-Methylpyridin-2-carbonsäure wurden vor der Verwendung aus Wasser umkristallisiert. Picolinsäure lässt sich durch Sublimieren reinigen. Das alkalimetrisch bestimmte Äquivalentgewicht der so gereinigten Substanzen entsprach exakt der Theorie.

6. Diskussion. – Das hervorstechende Merkmal der Anionen der Pyridincarbonsäuren ist die im Vergleich zu ihrer geringen Basizität bemerkenswert hohe Stabilität ihrer Metallkomplexe. Gewöhnlich geht mit der Tendenz eines Liganden ein Proton zu binden auch die Fähigkeit ein Metallion anzulagern zurück. Das ist für verschiedene Iminodiacetate mit Fig. 3 illustriert worden, wo die Stabilität der Calciumkomplexe gegen den pH-Wert des Iminostickstoffs aufgetragen wurde. Dabei fanden von den vielen von uns früher untersuchten Iminodiessigsäuren⁸⁾ R-N(-CH₂-COO⁻)₂ nur diejenigen Verwendung, die auf dem Substituenten R kein Atom tragen, das als vierter Ligand für Calcium in Frage kommt. Wenn man diese Einschränkung beachtet, bekommt man Punkte, die recht gut auf einer Geraden liegen, entsprechend der Gleichung (15)

$$\log K_{MZ} = a \cdot pK_{HZ} + b. \quad (15)$$

Wenn man in dasselbe Diagramm auch die Dipicolinsäure einträgt, deren Anion ebenfalls ein dreizähliger Komplexbildner ist, so liegt der Punkt drei volle Einheiten

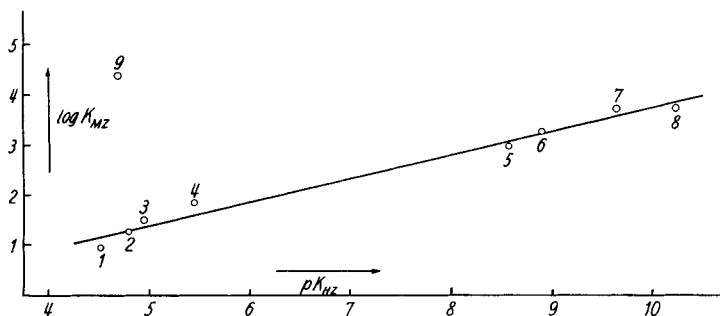


Fig. 3.

Beziehung zwischen Stabilität der Proton-(pK_{HZ}) und der 1:1-Komplexe (log K_{MZ}) folgender Iminodiessigsäurederivate:

- | | |
|--|--|
| 1. Anilindiessigsäure-p-sulfosäure ⁹⁾ | 5. N-Carbäthoxy-β-aminoäthylimino-diessigsäure |
| 2. Anilindiessigsäure-m-sulfosäure | 6. α-Methylmercaptoäthylimino-diessigsäure |
| 3. Anilindiessigsäure | 7. Methyliminodiessigsäure |
| 4. β-(N-Trimethylammonium)-äthylimino-diessigsäure | 8. N-(γ,γ-Dimethylbutyl)-iminodiessigsäure |
| | 9. Dipicolinsäure |

oberhalb der Geraden, einem Faktor von 1000 in der Stabilitätskonstante entsprechend. Analog ist es bei den Komplexen anderer Metalle. Auch die Pyridinmonocarbonsäure ist ein bemerkenswert guter Komplexbildner, wenn man sie mit Derivaten von Aminoessigsäure ähnlicher Acidität vergleicht.

⁸⁾ G. SCHWARZENBACH, G. ANDEREGG, W. SCHNEIDER & H. SENN, *Helv.* 38, 1147 (1955).

⁹⁾ G. SCHWARZENBACH, A. WILLI & R. O. BACH, *Helv.* 30, 1303 (1947).

Die geringe Basizität von Pic und Dipic kann von erheblicher praktischer Bedeutung sein wegen der daraus resultierenden weitgehenden pH-Unabhängigkeit des Bindevermögens für Metallionen. In Fig. 4 ist z. B. pCu als Funktion vom pH bei einer Kupferlösung aufgetragen, die mit zwei Molen Komplexbildner pro g-Atom Metall versetzt worden ist (unter Vernachlässigung der sich eventuell bildenden 1:2-Komplexe), und zwar Iminodiacetat im einen und Dipicolinat im andern Fall. Man erkenne, dass Dipicolinsäure unterhalb $pH = 8$ der wesentlich bessere Komplexbildner ist.

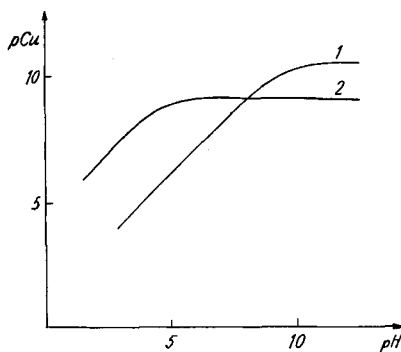


Fig. 4

Pufferkurven der 1:1-Komplexe von Kupfer mit Iminodiacetat (1) und Dipicolinat (2)

Schon das Pyridin selbst bildet stabilere Komplexe als man es auf Grund seiner geringen Basizität erwarten sollte. Der Effekt wird dann aber durch die Einführung der Carboxylatgruppen in 2- und 6-Stellung noch wesentlich verstärkt. Die Basizität des Stickstoffs ändert sich dabei nämlich kaum, während die Komplexstabilitäten wesentlich stärker ansteigen als bei einer Substitution der Wasserstoffe im Ammoniak durch Acetatreste. Das zeigt die Tabelle 6, in welcher Δ den Stabilitätzuwachs, bewirkt durch die Substitution von H in NH_3 durch $-CH_2-COO^-$, und Δ' die Erhöhung, bewirkt durch eine Carboxylgruppe im Pyridin, bedeutet:

$$\Delta = \log K_{MGl} - \log K_{M(NH_3)} \quad Gl = \text{Glycin}$$

$$\Delta' = \log K_{MPic} - \log K_{MPy} \quad Py = \text{Pyridin}$$

Tabelle 6. Differenz der Logarithmen der Stabilitätskonstanten der 1:1 Metallkomplexe von Glycin und Picolinsäure gegenüber Ammoniak und Pyridin¹⁰⁾.

Metallion	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺
Δ	1,4	2,6	2,9	3,4	4,2	3,0	1,8	1,5	0,5
Δ'	3,3	4,2	4,6	5,0	5,5	4,3	3,3	2,6	1,4

Es ist möglich, dass der in Tabelle 6 zum Ausdruck kommende höhere Chelateffekt bei Picolinsäure gegenüber Glycin dadurch zustande kommt, dass die Ebene der Carboxylatgruppe bei Pic mit dem Pyridinring coplanar ist und deren Sauerstoff sich

¹⁰⁾ Alle zitierten Zahlen stammen aus: J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH & L. G. SILLEN, Stability Constants of Metal-ion Complexes with Solubility Products of Inorganic Substances, Part I and II, The Chemical Society, 1957.

deswegen in einer für die Komplexbildung sterisch günstigen Lage befindet, während bei Aminocarboxylat eine sterisch weniger günstige Konstellation vorliegt.

In bezug auf die besondere Koordinationstendenz des Pyridinstickstoffs ist die Meinung geäußert worden, dass deren Ursache im ungesättigten Charakter des aromatischen Systems liege, da dieses befähigt sein könnte, Elektronen aus der d-Schale des Metallions aufzunehmen¹¹⁾. Wie die Fig. 5 zeigt, ist aber die Bevorzugung eines Pyridinderivates gegenüber dem entsprechenden Ammoniakderivat keineswegs bei den Übergangsmetallen und B-Metallen (Kationen mit 18^er-Aussenschale) besonders ausgesprochen. Der Effekt ist zweifellos bei den Erdalkali-Ionen am stärksten, ob- schon bei diesen keine d-Elektronen zur Verfügung stehen.

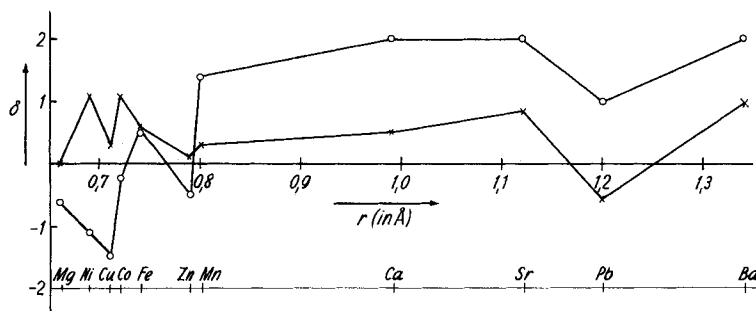


Fig. 5

Stabilitätserhöhung δ der 1:1-Komplexe von Picolinat und Dicolinat gegenüber Glycinat bzw. Iminodiacetat versus Radius des Metall-Ions¹²⁾.

$\circ = \log K_{MDipic} - \log K_{MIm}$ $\times = \log K_{MPic} - \log K_{MGI}$

Da Co^{2+} und Cu^{2+} denselben Radius aufweisen, wurde die Stelle des Cu^{2+} um 0,01 Å nach links verschoben.

In der Fig. 5 sind die Differenzen ($\log K_{MPic} - \log K_{MGI}$) und ($\log K_{MDipic} - \log K_{MIm}$) gegen den Kationenradius des Metalls aufgetragen (Im = Iminodiacetat). Man beobachtet dabei eine mit grösser werdendem Kation zunehmende Bevorzugung des Pyridinderivates, wenn man nur die Erdalkali-Ionen berücksichtigt. Kalottenmodelle der Komplexbildner zeigen, dass die Sauerstoffe der Carboxylgruppen bei den Pyridinderivaten sich dem Stickstoffatom nicht so stark nähern können wie bei Glycin und Iminodiacetat, so dass es in der Tat grössere Kationen für die Koordination bei Pic und Dipic braucht.

Bei den B-Metall-Kationen Zn^{2+} , Hg^{2+} und Pb^{2+} sowie den Kationen der Übergangsmetalle ist der Effekt des Ersatzes des aliphatischen Stickstoffs durch den aromatisch gebundenen weniger gross und unregelmässig. Sicherlich hängt das damit zusammen, dass die Koordination des Stickstoffs bei diesen Kationen einen prozentual grösseren Anteil an der Komplexstabilität ausmacht und die Herabsetzung von dessen Basizität deshalb stärker spürbar wird.

Mangan(II)-Ion verhält sich hingegen wie ein Erdalkali-Ion, was auch seinen sonstigen chemischen Eigenschaften gut entspricht.

¹¹⁾ J. CHATT, *Nature* 165, 637 (1950); F. H. BURSTALL & R. S. NYHOLM, *J. chem. Soc.* 1952, 3570; D. P. CRAIG, A. MACCOLL, R. S. NYHOLM, L. E. ORGEL & L. E. SUTTON, *ibid.* 1954, 332.

¹²⁾ L. H. AHRENS, *Geochim. cosmochim. Acta* 2, 155 (1952).

SUMMARY

The complexes of the anions of picolinic acid, 6-methyl-picolinic acid and dipicolinic acid with 15 metal cations have been studied by various methods. A new possibility of using a copper amalgam electrode (pCu-method) for the investigation of complexes of metals other than copper is described.

In spite of the low basicity of their anions the pyridine-carboxylic acids form metal complexes of a remarkably high stability. The possible reason for this fact is discussed.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

53. Etude des composés d'addition des acides de LEWIS

X. Spectres infrarouges des composés formés par les chlorures d'acide avec le tétrachlorure de titane

par D. Cassimatis, P. Gagnaux et B. P. Susz

(7 XII 59)

Au cours de recherches antérieures, effectuées avec COOKE & HERSCHMANN¹⁾ et avec WUHRMANN²⁾, l'un de nous (B. S.) avait montré que les composés d'addition d'halogénures de benzoyle et d'aluminium, à l'état solide, présentent des spectres d'absorption infrarouge très différents de ceux du fluoborate d'acétylium ou des chloroaluminates d'acétylium et de mésoitylium. Ces derniers possèdent en effet, au voisinage de 2200–2300 cm⁻¹, une bande d'absorption caractéristique des ions carboxonium, tandis que les composés correspondants des chlorure et bromure de benzoyle avec AlCl₃ et AlBr₃ montrent un *abaissement* de la fréquence de vibration de valence accompagnant la présence du carbonyle, qui atteint une valeur proche de 1550 cm⁻¹. Cette valeur est celle que l'on peut attendre de la formation d'une liaison de coordination entre l'atome d'oxygène et l'atome du métal de l'accepteur électronique; l'abaissement est de l'ordre de grandeur observé pour la fréquence carbonyle des cétones unies à un acide de LEWIS (CHALANDON & SUSZ³⁾). De son côté, COOK⁴⁾ a récemment publié les résultats d'une étude du spectre infrarouge des mélanges des chlorures d'acétyle et d'aluminium. Cet auteur trouve soit des fréquences voisines de 2200–2300 cm⁻¹ (état liquide et solution dans le nitrobenzène), soit un abaissement de la fréquence carbonyle (état liquide et solution dans le chloroforme); il conclut à l'existence probable de plusieurs formes du composé d'addition. TEREININ et coll.⁵⁾ ont également cité des fréquences 2210 et 2315 cm⁻¹ indiquant pour CH₃COCl, AlCl₃ la présence d'une forme ionisée.

¹⁾ I. COOKE, B. SUSZ & CH. HERSCHMANN, *Helv.* 37, 1280 (1954).

²⁾ B. P. SUSZ & J.-J. WUHRMANN, *Helv.* 40, 972 (1957).

³⁾ B. P. SUSZ & P. CHALANDON, *Helv.* 41, 697 et 1332 (1958).

⁴⁾ D. COOK, *Canad. J. Chemistry* 37, 48 (1959).

⁵⁾ A. N. TEREININ, V. N. FILIMONOV & D. S. BISTROV, *Iszvestia Akad. Nauk SSSR, Sér. phys.* 22, 1100 (1958).