

## ZUSAMMENFASSUNG

1. Die abnorm grossen Effekte beim Dampfdruck der isotopen Stickstoffmonoxide werden gewöhnlich auf Assoziationsgleichgewichte zwischen einzelnen Molekelsorten im Kondensat zurückgeführt. Nach dieser Auffassung muss «monomerisiertes» Stickoxid kleinere Isotopieeffekte zeigen als die gewöhnliche Flüssigkeit, die im wesentlichen aus  $(\text{NO})_2$ -Molekeln besteht. Eine Dissoziation des dimeren flüssigen Stickoxids sollte sich durch Verdünnen mit einem indifferenten Lösungsmittel erreichen lassen. Dafür wurde flüssiges Methan gewählt.

2. Das Zustandsdiagramm von  $\text{NO}/\text{CH}_4$  wurde bei  $111,2^\circ\text{K}$  eingehend untersucht. Es tritt ein Dampfdruckmaximum von 786 mm Hg beim Molenbruch 0,865 für  $\text{CH}_4$  auf, während bei dieser Temperatur reines Methan 731,1 mm Hg und reines Stickoxid 206,7 mm Hg Dampfdruck haben. Dementsprechend ist die maximale Mischungswärme bei  $\gamma = 0,5$  negativ; sie beträgt  $-95,6$  cal/Mol Mischung. Die HEITLER'sche Theorie erweist sich als gute Näherung zur Beschreibung der Verhältnisse im Phasendiagramm. Das System  $\text{NO}/\text{CH}_4$  ist bisher die bei der tiefsten Temperatur bekannte azeotrope Mischung, was auf die Sonderstellung des Radikals  $\text{NO}$  zurückzuführen ist.

3. Eine 3-proz. Lösung von Stickoxid mit 42 Atom-%  $^{15}\text{NO}$  in flüssigem Methan wurde auf ihren Trennparameter  $\delta$  hinsichtlich der Stickstoffisotope zwischen Dampf und Kondensat untersucht. Er ergibt sich zu 0,014, während unverdünntes Stickoxid ein 2,3mal grösseres  $\delta$  von 0,031 aufweist. Dieser Befund bestätigt die Richtigkeit der eingangs erwähnten Hypothese, dass die Isotopieeffekte entscheidend von den Assoziationsgleichgewichten im Kondensat abhängen.

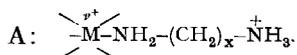
Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität

## 144. Protonierte Metallkomplexe zweizähliger Liganden

von G. Schwarzenbach und I. Szilard

(6. IV. 62)

Es ist leicht einzusehen, dass Komplexe von Chelatliganden existieren müssen, bei denen nur einige der Ligandatome des Komplexbildners am Metall sitzen, während die andern ein Proton binden. Solche protonierte Chelatkomplexe sind erstmals bei der Äthylendiamin-tetraessigsäure (EDTA; Anion  $\text{Y}^{4-}$ ) aufgefunden worden<sup>1)</sup>, z. B.  $\text{Cr}(\text{HY})(\text{H}_2\text{O})$ ;  $\text{Fe}(\text{HY})\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}(\text{HY})\text{Br}^-$  usw. Auch in den Gleichgewichtsmischungen von Metall-Ionen mit dem Hexamin «penten»  $[(\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]$  wurden ganz allgemein Assoziante der Zusammensetzung  $\text{M}(\text{H penten})^{n+1}$  festgestellt<sup>2)</sup>. Protonierte Komplexe sind natürlich auch bei zweizähligen Liganden denkbar und müssen etwa bei Diaminen die folgende Struktur A besitzen:



<sup>1)</sup> G. SCHWARZENBACH, Helv. 32, 839 (1949).

<sup>2)</sup> G. SCHWARZENBACH & P. MOSER, Helv. 35, 2359 (1952).

Wenn wir den zweizähligen Liganden mit Z bezeichnen, so ist also nicht nur die Serie der normalen Komplexe:  $MZ, MZ_2, MZ_3$ , sondern es sind auch Hydrogenkomplexe zu erwarten:  $MHZ, MHZ_2, MH_2Z_2$  usw. Bei den vielen Gleichgewichtsstudien, die mit Diaminen schon ausgeführt worden sind<sup>3)</sup>, hat man aber die Existenz dieser Hydrogenkomplexe gewöhnlich einfach vernachlässigt. Lediglich bei den Addukten mit dem Silber-Ion ist systematisch nach den protonierten Komplexen gesucht und sind sie auch gefunden worden<sup>4)</sup>. Die dabei angewandte Methode versagt aber bei andern Metallen. In der vorliegenden Abhandlung soll gezeigt werden, wie die mononuclearen Hydrogenkomplexe bei Gleichgewichtsuntersuchungen allgemein erfasst werden können.

*Definitionsgleichungen.* Individuelle Komplexbildungskonstanten werden mit  $K$  und Bruttokonstanten mit  $\beta$  bezeichnet. Die Formel des Komplexes, dessen Stabilität die betreffende Konstante angibt, dient meist als unterer Index und die Partikel, durch deren Addition das Assoziat entsteht, als oberer Index. Stets werden Konzentrationen in den Massenwirkungsausdrücken verwendet, und es wird vorausgesetzt, dass die Aktivitätskoeffizienten durch eine genügend hohe und konstant gehaltene ionale Stärke in sämtlichen Gleichgewichtsmischungen dieselben Werte besitzen:

$$K_1^H = \frac{[HZ]}{[H] \cdot [Z]} = \beta_1^H; \quad K_2^H = \frac{[H_2Z]}{[H] \cdot [HZ]}; \quad \beta_2^H = \frac{[H_2Z]}{[H]^2 \cdot [Z]}; \quad (1)$$

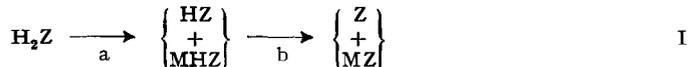
$$K_{MZi} = \frac{[MZi]}{[MZ_{i-1}] \cdot [Z]}; \quad \beta_i = \frac{[MZi]}{[M] \cdot [Z]^i}; \quad (2)$$

$$K_{MHjZi}^H = \frac{[MHjZi]}{[H] \cdot [MH_{j-1}Zi]}; \quad \beta_{MHjZi}^H = \frac{[MHjZi]}{[H]^j [MZi]}; \quad (3)$$

$$K_{M(HZ)_i}^{HZ} = \frac{[M(HZ)_i]}{[HZ] \cdot [M(HZ)_{i-1}]}; \quad \beta_{M(HZ)_i}^{HZ} = \frac{[M(HZ)_i]}{[M] \cdot [HZ]^i}. \quad (4)$$

### I. Auswertung von Überschusskurven

Bei der oben erwähnten Untersuchung der Silberkomplexe von Diaminen<sup>4)</sup> wurde der diprotonierte Komplexbildner vorgelegt und dann einfach in Gegenwart eines grossen Überschusses an Silber-Ion alkalimetrisch titriert, wobei sich folgende Übergänge abspielen:



Da das Metall im grossen Überschuss anwesend ist, sind nur 1:1-Komplexe zu berücksichtigen und die Konzentration des nicht komplexierten Metalls kann mit der Totalkonzentration gleichgesetzt werden ( $[M] = [M]_{tot}$ );  $[M]$  bleibt also während der Neutralisation konstant, wenn man nicht bis in die pH-Gebiete hinaufgeht, in denen das Metall-Ion  $OH^-$  sich anzulagern beginnt. Die Konstanz von  $[M]$  hat zur Folge, dass, unabhängig vom jeweiligen pH-Wert der Lösung, die Konzentrationsverhältnisse sowohl von  $HZ$  und  $MHZ$  als auch von  $Z$  und  $MZ$  konstant bleiben

<sup>3)</sup> J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH, L. G. SILLÉN, «Stability Constants», Tabellen, publiziert von der Chem. Soc. London 1957, 1958.

<sup>4)</sup> G. SCHWARZENBACH, Helv. 35, 2333 (1952).

(Gleichungen 2 und 4 mit  $i = 1$ ), so dass die scheinbaren Dissoziationskonstanten des Protondonators  $H_2Z$ ,  $K_a$  und  $K_b$ , vom jeweiligen Neutralisationsgrad unabhängig sind:

$$K_a = \frac{[H] \cdot ([HZ] + [MHZ])}{[H_2Z]} = \frac{1 + K_{MHZ}^{HZ} \cdot [M]}{K_2^H}, \quad (5)$$

$$K_b = \frac{[H] \cdot ([Z] + [MZ])}{[HZ] + [MHZ]} = \frac{1}{K_1^H} \cdot \frac{1 + K_{MZ}^{MHZ} \cdot [M]}{1 + K_{MHZ}^{HZ} \cdot [M]}. \quad (6)$$

Da  $[M]$  ( $= [M]_{tot.}$ ) während der Neutralisation von  $H_2Z$  konstant bleibt, sind  $K_a$  und  $K_b$  Konstanten, und der Zusammenhang zwischen dem Protonierungsgrad  $\phi$  und dem pH-Wert gehorcht, trotz der Anwesenheit des komplexbildenden Metalls, dem bekannten Gesetz (9) für die Titration einer zweiprotonigen Säure mit den Dissoziationskonstanten  $K_a$  und  $K_b$ .

Neutralisationsgrad:  $a =$  Mole zugefügter NaOH pro Säure (7)

$$\phi = 2 - a - \frac{[H] - [OH]}{[Z]_{tot.}} = \frac{[HZ] + [MHZ] + 2[H_2Z]}{[Z] + [MZ] + [HZ] + [MHZ] + [H_2Z]} \quad (8)$$

$$\phi + (\phi - 1) \cdot \frac{[H]}{K_b} + (\phi - 2) \cdot \frac{[H]^2}{K_a \cdot K_b} = 0 \quad (9)$$

Man kann somit aus der experimentellen Neutralisationskurve die scheinbaren Dissoziationskonstanten  $K_a$  und  $K_b$  in der üblichen Weise finden, und erhält dann mit den Gleichungen (5) und (6) sowohl die Stabilität des protonierten Komplexes MHZ als auch diejenige des normalen 1:1-Komplexes MZ.

Diese Methode zur Untersuchung der Hydrogenkomplexe ist 1950 erstmals beschrieben<sup>5)</sup> und dann sowohl bei uns als auch in mehreren anderen Laboratorien<sup>6)</sup> angewandt worden. Sie ist an die Voraussetzung gebunden, dass in der Lösung mit überschüssigem Metall-Ion die Komplexbildung mit Z oder HZ in niedrigeren pH-Gebieten stattfindet als die Aufnahme von  $OH^-$  durch das Kation M, was z. B. bei Silber der Fall ist, wo sich erst oberhalb pH 9 das Teilchen  $Ag(OH)_2$  und dann schwerlösliches Silberhydroxid zu bilden beginnt. Bei allen andern Metall-Ionen beginnt die Komplexbildung mit Diaminen aber gleichzeitig oder oberhalb der Fällungsgrenze des betreffenden Metallhydroxids, so dass das Diammonium-Ion  $H_2Z^{2+}$  nicht in Gegenwart überschüssigen Metalls neutralisiert werden kann, und zwar werden die Bedingungen mit zunehmender Kettenlänge des Diamins  $HN_2-(CH_2)_x-NH_2$  immer ungünstiger, weil mit  $x$  die Basizität des Diamins ansteigt, die Stabilität der Metallkomplexe wegen des kleiner werdenden Chelateffektes aber absinkt. Deshalb haben wir erst beim Silber gewisse Kenntnisse über die Stabilität von protonierten Komplexen vom Typus A. Es ist bisher keine Methode bekannt, mit der die protonierten Komplexe allgemein erfasst werden können<sup>7)</sup>.

<sup>5)</sup> G. SCHWARZENBACH, *Helv.* 33, 947 (1950).

<sup>6)</sup> H. B. JONASSEN & L. WESTERMAN, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 4275, 6581 (1959).

<sup>7)</sup> Gute Darstellungen der Methoden der messenden Komplexchemie findet man in den beiden Büchern: F. J. C. ROSSOTTI & H. ROSSOTTI, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, New York-Toronto-London 1961; H. L. SCHLÄFER: *Komplexbildung in Lösung*, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

## II. Allgemeine Methode

Wenn die Lösung eines zweiwertigen Metall-Ions mit einem Diamin versetzt wird, entsteht gewöhnlich ein Niederschlag von Metallhydroxid. Man kann die Fällung aber durch Zugabe eines grossen Überschusses an protoniertem Komplexbildner verhindern, da durch eine genügend hohe Konzentration von  $H_2Z^{2+}$  die für die Komplexbildung notwendigen Konzentrationen an  $HZ^+$  und  $Z$  schon bei niedrigeren pH-Werten zu erreichen sind (Gleichung 1). Eine solche Gleichgewichtsmischung ist jedoch viel komplizierter als die bei Gegenwart von Metallüberschuss durch Titration entstehenden Lösungen, da wegen des Überschusses an Komplexbildner nicht nur 1:1-Komplexe entstehen, so dass neben  $H_2Z^{2+}$ ,  $HZ^+$  und  $Z$  ganze Serien der Assoziate  $MH_jZ_i$  anwesend sind. Das Gleichgewicht zwischen diesen vielen Teilchen lässt sich aber erfassen, wenn man von solchen Gemischen nicht nur  $[H]$ , sondern auch  $[M]$  misst. An Serien von Lösungen, in denen das Verhältnis der Totalkonzentrationen an Metall  $[M]_{tot.}$ , Komplexbildner  $[Z]_{tot.}$  und saurem Wasserstoff  $[H]_{tot.}$  systematisch verändert wird, sind sowohl die Konzentration des freien Wasserstoffions  $[H]$  als auch diejenige des nichtkomplexierten Metalls  $[M]$  experimentell zu bestimmen.

a) *Experimentelle Ausführung.* Bei unseren Versuchen haben wir  $[M]_{tot.} = 10^{-3}$  jeweils konstant gehalten und verschiedene Mengen des Komplexbildners in der diprotonierten Form  $H_2Z$  zugefügt. Selbst die kleinste der gewählten Ligandkonzentrationen entsprach aber einem grossen Überschuss des Komplexbildners gegenüber dem Metall, so dass für alle Lösungen die Bedingung  $[Z]_{tot.} \gg [M]_{tot.}$  erfüllt war. Jede der Lösungen mit verschiedenem  $[Z]_{tot.}$  wurde dann mit NaOH titriert, um  $[H]_{tot.}$  zu variieren, und dabei wurden die Konzentration  $[M]$  mit einer auf das betreffende Metall ansprechenden Elektrode und  $[H]$  mit der Glaselektrode Punkt für Punkt ermittelt. Dabei fand eine so starke NaOH-Lösung Verwendung, dass die Zunahme des Lösungsvolumens vernachlässigt werden konnte, die Konzentrationen  $[M]_{tot.}$  und  $[Z]_{tot.}$  während der Titration also praktisch konstant blieben. Die Resultate wurden durch Auftragen von pH gegen pM ( $= -\log[M]$ ) graphisch dargestellt, wobei eine Schar von Kurven entstand, von denen jede einzelne einem bestimmten Wert  $[Z]_{tot.}$  entsprach. Nun wurden bei runden pH-Werten, z. B. 4,00; 4,25; 4,50 usw. Parallelen zu der Abszisse gezogen und aus den Schnittpunkten mit den Kurven die entsprechenden Werte für pM abgelesen. Die Daten dienen zur Konstruktion neuer Kurven: pM gegen  $[Z]_{tot.}$ , von denen jede einem bestimmten pH-Wert entsprach. Wir wollen diese Kurven Iso-pH-Kurven nennen. Die Funktionen  $[M]$  in Abhängigkeit von  $[Z]_{tot.}$  bei konstantem pH lassen sich leicht mathematisch auswerten.

b) *Iso-pH-Funktionen.* In Lösungen konstanten pH-Wertes sind die Konzentrationsverhältnisse der Teilchen, die sich um ein Proton voneinander unterscheiden, konstant, also etwa die Verhältnisse:  $[Z]/[HZ]$ ;  $[HZ]/[H_2Z]$ ;  $[MZ]/[MHZ]$  usw. Wir schreiben nun die Totalkonzentration des nicht an das Metall gebundenen Liganden, die Totalkonzentration aller 1:1-Komplexe, diejenige aller 1:2-Komplexe usw.:

$$[Z]' = [Z] + [HZ] + [H_2Z] = \alpha_Z \cdot [Z] \quad (10)$$

$$[MZ]' = [MZ] + [MHZ] = \alpha_{MZ} \cdot [MZ] \quad (11)$$

$$[MZ_2]' = [MZ_2] + [MHZ_2] + [MH_2Z_2] = \alpha_{MZ_2} \cdot [MZ_2] \quad (12)$$

$$[MZ_3]' = [MZ_3] + [MHZ_3] + [MH_2Z_3] + [MH_3Z_3] = \alpha_{MZ_3} \cdot [MZ_3] \quad (13)$$

usw.

Die Verteilungsfunktionen  $\alpha$  sind eindeutige Funktionen des pH-Wertes:

$$\alpha_Z = 1 + [\text{H}] \cdot \beta_1^{\text{H}} + [\text{H}]^2 \cdot \beta_2^{\text{H}} \quad (14)$$

$$\alpha_{\text{MZ}} = 1 + [\text{H}] \cdot \beta_{\text{MHZ}}^{\text{H}} \quad (15)$$

$$\alpha_{\text{MZ}_2} = 1 + [\text{H}] \cdot \beta_{\text{MHZ}_2}^{\text{H}} + [\text{H}]^2 \cdot \beta_{\text{MH}_2\text{Z}_2}^{\text{H}} \quad (16)$$

$$\alpha_{\text{MZ}_3} = 1 + [\text{H}] \cdot \beta_{\text{MHZ}_3}^{\text{H}} + [\text{H}]^2 \cdot \beta_{\text{MH}_2\text{Z}_3}^{\text{H}} + [\text{H}]^3 \cdot \beta_{\text{MH}_3\text{Z}_3}^{\text{H}} \quad (17)$$

Natürlich kann man auch noch die 1:4-Komplexe, 1:5-Komplexe usw. berücksichtigen. Allgemein gilt für die Totalkonzentration aller Komplexe mit  $i$  Liganden pro Metall:

$$[\text{MZ}_i]' = \sum_{j=0}^i [\text{MH}_j\text{Z}_i] = \alpha_{\text{MZ}_i} \cdot [\text{MZ}_i], \quad (18)$$

wobei

$$\alpha_{\text{MZ}_i} = 1 + \sum_{j=1}^i [\text{H}]^j \cdot \beta_{\text{MH}_j\text{Z}_i}^{\text{H}} \quad (19)$$

Durch Kombination mit (2) und (10) erhält man aus (18):

$$[\text{MZ}_i]' = \beta_i \frac{\alpha_{\text{MZ}_i}}{\alpha_Z^i} \cdot [\text{M}] \cdot [\text{Z}]'^i = \beta_i' \cdot [\text{M}] \cdot [\text{Z}]'^i \quad (20)$$

Die Konstante  $\beta_i'$  kann man die scheinbare Bildungskonstante des Komplexes mit  $i$  Liganden pro Metall nennen. Sie hat bei einem bestimmten pH einen ganz bestimmten, fixierten Wert, da die Verteilungskoeffizienten (Gleichung 19) eindeutige Funktionen von  $[\text{H}]$  sind:

$$\beta_i' = \beta_i \cdot \frac{\alpha_{\text{MZ}_i}}{\alpha_Z^i} = \frac{[\text{MZ}_i]'}{[\text{M}] \cdot [\text{Z}]'^i} \quad (21)$$

Die Gleichung (21) entspricht natürlich der Gleichung (2) und besagt, dass sich in Lösungen konstanten pH-Wertes die Totalkonzentration aller 1:i-Komplexe  $[\text{MZ}_i]'$  bei Variation der Totalkonzentration des Komplexbildners  $[\text{Z}]'$  nach demselben Gesetz ändert, wie wenn es sich um einen einzelnen Komplex  $\text{MZ}_i$  handeln würde. Für die Änderung von  $[\text{M}]$ , der Konzentration des nicht komplexierten Metall-Ions bei Variation von  $[\text{Z}]_{\text{tot.}}$ , gelten in Lösungen konstant bleibenden pH-Wertes also dieselben Funktionen, die LEDEN<sup>8)</sup> vor etwa 20 Jahren erstmals für den Fall der Halogenokomplexe des Cadmiums formulierte, wo natürlich keine protonierten Komplexe vorkommen:

$$[\text{M}]_{\text{tot.}} = [\text{M}] + [\text{MZ}]' + [\text{MZ}_2]' + \dots, \quad (22)$$

und durch Kombination mit (21):

$$\left( \frac{[\text{M}]_{\text{tot.}}}{[\text{M}]} \right)_{\text{pH} = \text{const.}} = 1 + \beta_1' [\text{Z}]' + \beta_2' [\text{Z}]'^2 + \dots \quad (23)$$

Die Konstanten  $\beta_i'$  findet man nach LEDEN am besten graphisch, indem man nacheinander die Funktionen  $F_1$ ,  $F_2$  usw. gegen  $[\text{Z}]'$  aufträgt. Das kann man in unserem Falle deshalb leicht machen, weil der Komplexbildner in grossem Überschuss

<sup>8)</sup> I. LEDEN, Dissertation, Lund 1943.

gegenüber dem Metall anwesend ist, so dass man anstelle von  $[Z]'$  die bekannte Grösse  $[Z]_{tot.}$  verwenden kann:  $[Z]' = [Z]_{tot.}$

$$(F_1)_{pH=const.} = \frac{1}{[Z]_{tot.}} \cdot \left( \frac{[M]_{tot.}}{[M]} - 1 \right)_{pH=const.} = \beta'_1 + \beta'_2 \cdot [Z]_{tot.} + \beta'_3 \cdot [Z]_{tot.}^2 \dots \quad (24)$$

$$(F_2)_{pH=const.} = \left( \frac{F_1 - \beta'_1}{[Z]_{tot.}} \right)_{pH=const.} = \beta'_2 + \beta'_3 [Z]_{tot.} + \dots \quad (25)$$

allgemein:

$$(F_i)_{pH=const.} = \left( \frac{F_{i-1} - \beta'_{i-1}}{[Z]_{tot.}} \right)_{pH=const.} = \beta'_i + \beta'_{i+1} \cdot [Z]_{tot.} + \dots \quad (26)$$

Man erkennt, dass  $F_1$  als Funktion von  $[Z]_{tot.}$  aufgetragen eine Kurve darstellt, die, auf  $[Z]_{tot.} = 0$  extrapoliert, den Zahlenwert für  $\beta'_1$  liefert. Sie hat bei  $[Z]_{tot.} = 0$  die Neigung von  $\beta'_2$ , so dass man auch für diese Konstante einen ersten Zahlenwert erhält. Sobald man  $\beta'_1$  kennt, kann man die Funktion  $F_2$  bilden, die gegen  $[Z]_{tot.}$  aufgetragen eine Kurve gibt, welche die Ordinate beim Wert  $\beta'_2$  trifft und dort die Neigung  $\beta'_3$  besitzt usw. Schon das Aussehen der Kurven für  $F_1$  lässt sofort die Zahl der sich bildenden Komplexe erkennen, denn wenn sich nur 1:1-Komplexe bilden, verläuft  $F_1$  der Abszisse parallel. Wenn auch 1:2-Komplexe entstanden sind, so ist  $F_1$  eine Gerade mit der Neigung  $\beta'_2$ , und wenn zudem 1:3-Assoziate auftreten, so ist  $F_1$  eine nach oben gekrümmte Kurve.

c) Die *pH-Abhängigkeit der  $\beta'_i$ -Werte*. Aus den für die verschiedenen runden pH-Werte erhaltenen Zahlenwerten für  $\beta'_1, \beta'_2$  usw., die wie unter *b* beschrieben erhalten worden sind, kann man schliesslich herausfinden, welche protonierten Assoziate sich bilden und wie gross deren Stabilität ist. Für die verschiedenen pH-Werte rechnen wir nach (14)  $\alpha_Z$  aus und bilden das Produkt  $\beta'_i \cdot \alpha_Z^i$ . Aus (21) finden wir in Kombination mit (19):

$$\beta'_i \cdot \alpha_Z^i = \beta_i + \beta_i \cdot [H] \cdot \beta_{MHZ}^H + \beta_i \cdot [H]^2 \cdot \beta_{MHZi}^H \dots \quad (27)$$

Wenn also das erwähnte Produkt gegen  $[H]$  aufgetragen wird, erhält man eine Kurve, die beim Extrapolieren auf  $[H] = 0$  die Ordinate beim Abschnitt  $\beta_i$  trifft. Wenn sich keine Hydrogenkomplexe bilden, so verläuft sie parallel zur Abszisse, denn dann sind alle  $\beta_{MHZ}^H = 0$ . Wenn sich nur ein einziger Hydrogenkomplex bildet, so ist die Kurve  $\beta'_i \cdot \alpha_Z^i$  eine Gerade, deren Neigung durch das Produkt  $\beta_i \cdot \beta_{MHZ}^H$  bestimmt ist usw.

In der Praxis ist die Zahl der Hydrogenkomplexe auf wenige Teilchen beschränkt. Ist der Komplexbildner  $Z$  nur zweizählig, so kann es ja nur einen einzigen mono-protonierten 1:1-Komplex und nur einen mono- und einen diprotonierten 1:2-Komplex geben. Die Funktion (27) ist also auf wenige Glieder beschränkt und deshalb leicht numerisch auszuwerten.

d) *Anwendung*. Das in diesem Abschnitt II beschriebene Verfahren ist eine allgemeine Methode, mit der prinzipiell sämtliche protonierten Komplexe mehrzähliger Liganden erfasst werden können. In Wirklichkeit ist aber die Anwendung doch recht beschränkt, weil es nur wenige auf Metall-Ionen ansprechende Elektroden gibt, mit denen man die Konzentration  $[M]$  experimentell bestimmen kann. Am wenigsten Schwierigkeiten hat man mit Silberelektroden und Quecksilberelektroden, die schon auf die kleinsten Mengen der Ionen  $Ag^+$  bzw.  $Hg^{2+}$  konzentrationsrichtig ansprechen.

Silberkomplexe sind aber schon eingehend mit Überschusskurven untersucht worden. Beim Quecksilber kann man keine Überschusskurven aufnehmen, weil sich schon bei niedrigeren pH-Werten HgO auszuscheiden beginnt. Wie wir in Kapitel III zeigen, kann das beschriebene allgemeine Verfahren mit Erfolg auf Quecksilberkomplexe angewandt werden.

Ag<sup>+</sup> und Hg<sup>2+</sup> sind aber komplexchemisch Sonderfälle, da die Ligandatome O und N nur in der Zweizahl und linear angelagert werden. Man möchte auch gerne etwas über die protonierten Komplexe von Metall-Ionen mit tetraedrischer, quadratischer und oktaedrischer Koordinationssphäre erfahren. Leider gibt es keine Elektroden, mit denen die Konzentration von *d*<sup>0</sup>-Kationen oder diejenige der Kationen der Übergangsmetalle gemessen werden könnten. Einzig eine Kupferamalgamelektrode spricht ziemlich gut auf die Ionen Cu<sup>2+</sup> an. Bei ihrer Verwendung stösst man aber auf die Komplikation der gleichzeitigen Anwesenheit von Cu<sup>I</sup> und Cu<sup>II</sup> in Lösungen, die mit metallischem Kupfer im Gleichgewicht sind.

Man muss sich deshalb auf die Untersuchung von *d*<sup>10</sup>-Kationen beschränken, zu denen ja auch Ag<sup>+</sup> und Hg<sup>2+</sup> gehören. Noch einigermaßen befriedigend arbeitet eine Cadmiumamalgamelektrode. Sie ist allerdings einer Silber- oder Quecksilber-elektrode weit unterlegen, indem sie nur bis hinunter zu  $[M] \cong 10^{-6}$  sauber Konzentrationsrichtig auf die Ionen Cd<sup>2+</sup> anspricht. Diese Überlegungen führten uns zur Untersuchung einiger Komplexe des Cd<sup>2+</sup> als eines Kations mit oktaedrischer Koordination.

### III. Durchführung der Messungen und Berechnungen

Wir hatten den Wunsch zu zeigen, dass die unter I beschriebene Methode der Auswertung einer Überschusskurve dasselbe Resultat wie die unter II beschriebene allgemeine Methode liefert. Das wurde an Hand der Malonat- und Succinat-Komplexe des Cadmiums gezeigt, weil die Komplexbildung hier unterhalb pH = 6 verläuft, so dass Überschusskurven aufgenommen werden können. Die Komplexbildung ist bei diesen Beispielen zudem nur schwach, so dass [Cd] nicht weiter absinkt als bis etwa 10<sup>-5</sup>, was die Verwendung einer Cadmiumamalgamelektrode ermöglicht.

Mit einer Cd-Hg-Elektrode wurde dann auch die Komplexbildung von Cd<sup>2+</sup> mit Trimethyldiamin und Tetramethyldiamin untersucht, wobei sich aber bereits Schwierigkeiten bemerkbar machten, da wegen der Bildung von CdOH<sup>+</sup>, Cd(OH)<sub>2</sub> und von polynuclearen Teilen, pH-Werte von über 9 vermieden werden mussten.

Die weiteren Beispiele betreffen die Hg<sup>II</sup>-Komplexe von Tetramethyldiamin und Pentamethyldiamin, die mit einer Quecksilberelektrode studiert wurden.

Da der Komplexbildner im Überschuss vorhanden sein muss, und zwar bei den Diaminen in Form des Diammonium-Ions H<sub>2</sub>Z<sup>2+</sup>, war es nötig, die hohe ionale Stärke von mindestens 1 zu wählen, um die Konstanz von  $\mu$  zu gewährleisten. Manchmal diente dabei Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> als Inertelektrolyt, da mit steigender Ligandkonzentration dann einfach Ba<sup>2+</sup> durch das ebenfalls zweifache Kation H<sub>2</sub>Z<sup>2+</sup> ersetzt werden konnte und dabei eine bessere Konstanz der ionalen Stärke erreicht wurde.

Bei der nun folgenden Wiedergabe der Messdaten soll auf die Aufführung der sehr zahlreichen pH- und pM-Messwerte verzichtet werden. Sie sind in umfangreichen Tabellen in der Dissertation des einen von uns enthalten<sup>9)</sup>. Die vorliegende

<sup>9)</sup> IMRE SZILARD, Dissertation ETH, Zürich 1961, Juris-Verlag Zürich.

Publikation enthält deshalb lediglich einige Überschusskurven und dann besonders die graphische Darstellung der  $F$ -Funktionen, sowie kleine Tabellen mit den Konstanten  $\beta_1'$ , den Verteilungsfunktionen  $\alpha$ , und dann natürlich die Messresultate.

In allen Figuren mit Geraden wurde eine Ausgleichrechnung ausgeführt, um die nach der Statistik jeweils beste Gerade durch die Messpunkte ziehen zu können.

a) *Cadmium und Malonat.* – 1. Fig. 1 zeigt die Neutralisationskurve von  $10^{-3}$  M Malonsäure in 1 M  $\text{NaClO}_4$  und zugleich eine Überschusskurve bei Gegenwart von  $4,0 \cdot 10^{-2}$  M  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$  und entsprechend reduzierter  $\text{NaClO}_4$ -Konzentration, so dass die ionale Stärke für beide Kurven  $\mu = 1$  beträgt.

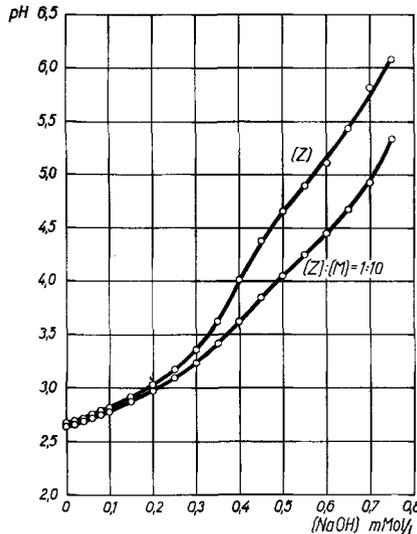


Fig. 1. Einfache Neutralisationskurve und Überschusskurve von Malonsäure,  $\mu = 1$  ( $\text{NaClO}_4$ )

Diese Kurven entsprechen folgenden Aciditätskonstanten:

$$\log K_1^{\text{H}} = 5,03; \quad \log K_a = -2,49; \quad \log K_2^{\text{H}} = 2,61; \quad \log K_b = -4,48.$$

Nach (5) und (6) berechnet sich damit, wenn für  $[M] = 4,0 \cdot 10^{-2}$  eingesetzt wird:

$$\log K_{\text{MZ}} = 1,96; \quad \log K_{\text{MHZ}}^{\text{HZ}} = 0,90; \quad \log K_{\text{MHZ}}^{\text{H}} = 3,97.$$

Die letzte dieser drei Zahlen, der  $\text{p}K$ -Wert des Hydrogenkomplexes als Protonendonator, ist nach folgender Beziehung zu erhalten:

$$K_{\text{MHZ}}^{\text{HZ}} \cdot K_1^{\text{H}} = K_{\text{MHZ}}^{\text{H}} \cdot K_{\text{MZ}}. \tag{28}$$

2. Für die Untersuchung des Systems mit der in Abschnitt II beschriebenen Methode wurden 10 Lösungen zubereitet mit stets  $[\text{Cd}] = 10^{-3}$  und verschiedenen Konzentrationen an freier Malonsäure, entsprechend einer Variation von  $[\text{Z}]_{\text{tot}}$  zwischen 0,033 und 0,33. Die ionale Stärke wurde überall mit  $\text{NaClO}_4$  zu  $\mu = 1,0$  ergänzt. Jede dieser Lösungen wurde anschliessend mit  $\text{NaOH}$  titriert, wobei sowohl das Potential einer Cadmiumamalgamelektrode als auch dasjenige einer Glas-

elektrode laufend verfolgt wurden. Aus den 10 Kurven pH gegen pM wurden für die pH-Werte 3,75 bis 5,00, mit Intervallen von 0,25 Einheiten, die Konzentrationen  $[M]$  der 10 Lösungen gefunden und die Funktion  $F_1$  nach Gleichung (24) gebildet. Diese findet sich in Fig. 2 gegen  $[Z]_{tot.}$  für die 6 pH-Werte aufgetragen.

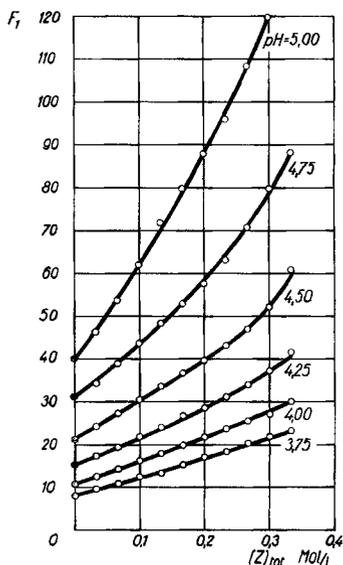


Fig. 2. Funktionen  $F_1$  für Malonsäure-Cadmium bei 6 pH-Werten

Die Kurven der Fig. 2 lassen sich mit grosser Sicherheit nach links verlängern, um den Schnittpunkt mit der Ordinate bei  $[Z]_{tot.} = 0$  zu finden, der  $\beta_1'$  liefert. Die Neigung der Kurven bei  $[Z]_{tot.} = 0$  gibt andererseits  $\beta_2'$ . Die Kurven sind bei hohen  $[Z]_{tot.}$ -Werten deutlich nach oben gekrümmt, was zeigt, dass sich dort auch 1:3-Komplexe zu bilden beginnen. Die Genauigkeit der Messwerte ist jedoch nicht genügend, um ein zuverlässiges  $\beta_3'$  zu bekommen.

Die Werte für  $\beta_1'$  und  $\beta_2'$  aus Fig. 2 sind in Tabelle 1 eingetragen, wo sich auch die Werte für  $\alpha_Z$  und die Produkte  $\beta_1' \cdot \alpha_Z$  und  $\beta_2' \cdot \alpha_Z^2$  finden. Der Verteilungskoeffizient  $\alpha_Z$  wurde nach (14) mit den pK-Werten ( $\beta_1^H = 10^{5.03}$ ;  $\beta_2^H = 10^{7.64}$ ) aus der einfachen Neutralisationskurve (s. Abschnitt 1) berechnet.

Tabelle 1. Werte von  $\beta_1'$  und  $\beta_2'$  für Cadmium und Malonat

pH	$\alpha_Z$	$\beta_1'$	$\beta_2'$	$\beta_1' \cdot \alpha_Z$	$\beta_2' \cdot \alpha_Z^2$	$\frac{1}{[H]} \left( \frac{\beta_2' \cdot \alpha_Z^2}{\beta_2} - 1 \right)$
5,00	2,069	40,0	207	83,8	890	$3 \cdot 10^4$
4,75	2,890	31,0	118	89,6	984	$2,3 \cdot 10^4$
4,50	4,390	21,1	90	92,2	1740	$4,7 \cdot 10^4$
4,25	7,075	15,1	63	106,8	3150	$6,2 \cdot 10^4$
4,00	12,090	10,6	55	128,2	8040	$10,5 \cdot 10^4$
3,75	21,130	7,9	45	167,0	20000	$15,5 \cdot 10^4$

In Fig. 3 ist das Produkt  $\beta_1' \cdot \alpha_Z$  und in Fig. 4 das Produkt  $\beta_2' \cdot \alpha_Z^2$  gegen  $[H]$  aufgetragen worden. Im ersten Fall entsteht eine Gerade, da der 1:1-Komplex ja höchstens monoprotoniert werden kann, so dass in Gleichung (27) rechts nur die beiden ersten Glieder zu berücksichtigen sind. Aus dem Schnittpunkt dieser Geraden mit der Ordinate findet man  $\beta_1$  und aus deren Neigung  $\beta_1 \cdot \beta_{MHZ}^H$ , so dass man auch den pK-Wert des Hydrogenkomplexes ( $= \log \beta_{MHZ}^H$ ) erhält.

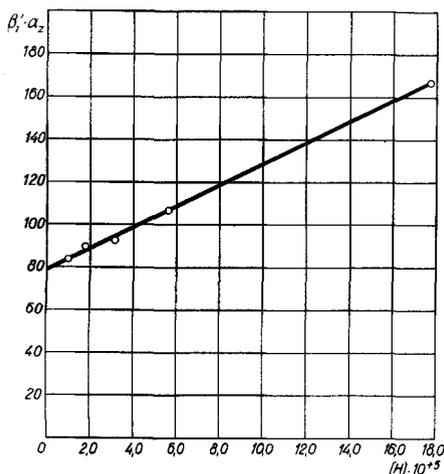


Fig. 3.  $\beta_1' \cdot \alpha_Z$  gegen  $[H]$

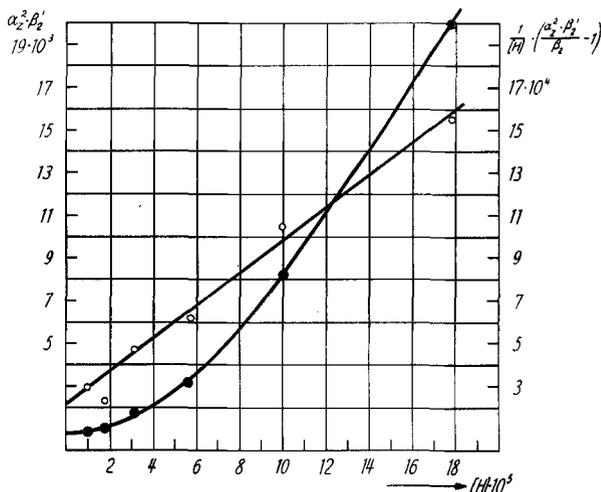


Fig. 4. ●  $\beta_2' \cdot \alpha_Z^2$  gegen  $[H]$ ; ○ Funktion (29)

Die entsprechende Kurve der Fig. 4 ist gekrümmt, was anzeigt, dass zwei Hydrogenkomplexe vorkommen, nämlich  $MHZ_2$  und  $MH_2Z_2$ , entsprechend drei Gliedern der rechten Seite von Gleichung (27). Durch eine Extrapolation auf  $[H] = 0$  findet man  $\beta_2$ . Mit Hilfe dieser Konstanten bildet man folgende Funktion:

$$\left( \frac{\beta_2' \cdot \alpha_Z^2}{\beta_2} - 1 \right) \frac{1}{[H]} = \beta_{MHZ_1}^H + [H] \cdot \beta_{MH_2Z_2}^H \quad (29)$$

Auch Funktion (29) ist in Fig. 4 gegen  $[H]$  eingezeichnet worden. Die Punkte liegen, allerdings mit einer ziemlichen Streuung, auf einer Geraden, deren Schnittpunkt mit der Ordinate  $\beta_{MHZ_1}^H$  und deren Neigung  $\beta_{MH_2Z_2}^H$  ergeben. Wenn man  $\beta_{MH_2Z_2}^H$  durch  $\beta_{MHZ_1}^H$  dividiert, so erhält man  $K_{MH_2Z_2}^H$ . Diese Konstanten sind mit erheblichen Fehlern behaftet, doch ist an der Richtigkeit der Grössenordnung nicht zu zweifeln.

Als Resultat der Messungen mit der Amalgamelektrode wurde erhalten:

$$\begin{aligned} \log K_{MZ} &= 1,89, & \log K_{MHZ}^H &= 3,80; \\ \log \beta_2 &= 2,85, & \log K_{MH_2Z_2}^H &= 4,4; \\ \log K_{MZ_2} &= 0,96, & \log K_{MH_2Z_2}^H &= 4,5. \end{aligned}$$

Die Übereinstimmung der mit den beiden Methoden (Überschusskurve und allgem. Verfahren) erhaltenen Zahlen für die Stabilität der 1:1-Komplexe  $MZ$  und  $MHZ$  ist befriedigend. Das allgemeine Verfahren liefert darüber hinaus noch Zahlenwerte für die Stabilität der 1:2-Komplexe:  $MZ_2$ ,  $MHZ_2$  und  $MH_2Z_2$ .

b) *Cadmium und Succinat*. – 1. Fig. 5 zeigt die Neutralisationskurve und Überschusskurve von Bernsteinsäure ( $c = 10^{-3}$ ) bei  $\mu = 1$  ( $\text{NaClO}_4$ ). Die Konzentration des  $\text{Cd}^{2+}$  bei der Überschusskurve betrug  $4 \cdot 10^{-2}$ . Aus den beiden Kurven kann man die folgenden pK-Werte entnehmen:

Einfache Neutralisationskurve:

$$\log K_1^{\text{H}} = 5,11,$$

$$\log K_2^{\text{H}} = 3,98.$$

Überschusskurve:

$$\log K_a = -3,82,$$

$$\log K_b = -4,79.$$

Aus diesen Zahlen erhält man nach (5) und (6) für die Stabilität der 1:1-Komplexe:

$$\log K_{\text{MZ}} = 1,71; \quad \log K_{\text{MHZ}}^{\text{HZ}} = 1,01; \quad \log K_{\text{MHZ}}^{\text{H}} = 4,41.$$

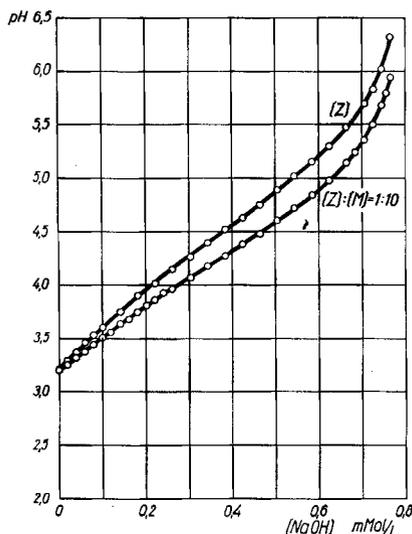


Fig. 5. Einfache Neutralisationskurve und Überschusskurve von Bernsteinsäure bei  $\mu = 1$  ( $\text{NaClO}_4$ )

2. Die Messungen mit der Cadmiumamalgamelektrode wurden analog denjenigen mit Malonsäure ausgeführt.

10 Lösungen mit einer Totkonzentration des Cadmiums von  $[\text{M}]_{\text{tot}} = 10^{-3}$  enthielten verschiedene Bernsteinsäuremengen, entsprechend  $[\text{Z}]_{\text{tot}}$  zwischen 0,033 und 0,333, sowie die zur Erreichung von  $\mu = 1$  notwendige Menge  $\text{NaClO}_4$ . Alle 10 Lösungen wurden mit  $\text{NaOH}$  titriert, wobei mit einer Amalgamelektrode pM und einer Glaselektrode pH gemessen wurden. Durch die 10 derart erhaltenen Kurven pH gegen pM wurden bei den pH-Werten 5,25, 5,00, 4,75, 4,50, 4,25, 4,00 Schnitte gelegt und so für jeden dieser pH-Werte  $[\text{M}]$  als Funktion von  $[\text{Z}]_{\text{tot}}$  erhalten.

Schliesslich wurde  $F_1 = \left( \frac{[\text{M}]_{\text{tot}}}{[\text{M}]} - 1 \right) \cdot \frac{1}{[\text{Z}]_{\text{tot}}}$  gegen  $[\text{Z}]_{\text{tot}}$  aufgetragen und die Fig. 6 erhalten.

Die Funktion  $F_1$  verläuft streng linear, was nach Gleichung (24) bedeutet, dass nur 1:1- und 1:2-Komplexe zu berücksichtigen sind, 1:3-Assoziat aber nicht vorkommen. Die Zahlen für  $\beta_1'$  kann man beim Schnittpunkt der Geraden der Fig. 6 mit der Ordinate ablesen. Für die Bestimmung von  $\beta_2'$  kann man die Neigung von  $F_1$  benutzen oder  $F_2 = (F_1 - \beta_1') \cdot 1/[\text{Z}]_{\text{tot}} = \beta_2'$  bilden. In Fig. 7 sind die für  $F_2$  er-

haltenen Zahlen eingetragen worden, wobei man erkennt, dass  $F_2$  für jeden pH-Wert einen konstanten Wert besitzt, nämlich  $\beta_2'$ , was wiederum die Abwesenheit der 1:3-Assoziate beweist. In Tabelle 2 sind die derart graphisch erhaltenen Zahlen für  $\beta_1'$  und  $\beta_2'$  zusammengestellt neben den  $\alpha_Z$ -Werten und den Produkten  $\alpha_Z \cdot \beta_1'$ ,  $\alpha_Z^2 \cdot \beta_2'$ .

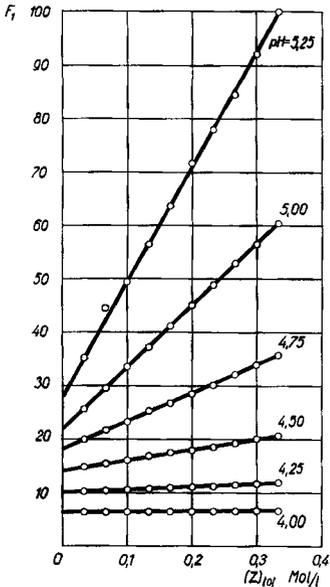


Fig. 6.  $F_1$  als Funktion von  $[Z]_{tot}$  für Cd-Bernsteinsäure

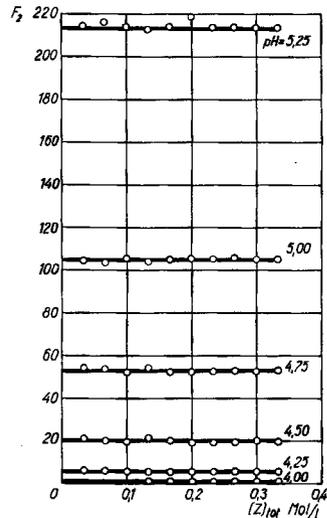


Fig. 7.  $F_2$  als Funktion von  $[Z]_{tot}$ .

Tabelle 2. Werte für  $\beta_1'$ ,  $\beta_2'$ ,  $\alpha_Z$ ,  $\alpha_Z \cdot \beta_1'$  und  $\alpha_Z^2 \cdot \beta_2'$

pH	$\alpha_Z$	$\beta_1'$	$\beta_2'$	$\beta_1' \cdot \alpha_Z$	$\beta_2' \cdot \alpha_Z^2$
5,25	1,77	28	214	49,5	668
5,00	2,42	22	115	53,3	678
4,75	3,56	18	53	64,1	669
4,50	6,33	14	20	88,6	800
4,25	12,20	10	5,5	122	812
4,00	26,23	6,2	0,98	162	672

Wenn man  $\beta_1' \cdot \alpha_Z$  gegen  $[H]$  aufträgt, erhält man eine Gerade (Fig. 8), weil der 1:1-Komplex nur in Form von MZ und MHZ auftreten und die Gleichung (27) rechts nur zwei Glieder aufweisen kann. Aus dem Ordinatenabschnitt und der Neigung dieser Geraden findet man  $\beta_1$  und  $\beta_{MHZ}^H = K_{MHZ}^H$ .

In Fig. 9 findet sich  $\beta_2' \cdot \alpha_Z^2$  gegen  $[H]$  aufgetragen. Es handelt sich um eine horizontale Linie, wobei zwei Punkte allerdings ziemlich stark abweichen. Nach Gleichung (27) bedeutet die Unabhängigkeit des Produktes  $\beta_2' \cdot \alpha_Z^2$  von  $[H]$  die Abwesenheit von protonierten 1:2-Komplexen.

Als Ergebnis der Messungen mit der Amalgamelektrode wurde erhalten:

$$\log K_{MZ} = 1,65; \quad \log K_{MHZ}^H = 4,44;$$

$$\log \beta_2 = 2,85; \quad K_{MHZ_2}^M \approx 0;$$

$$\log K_{MZ_2} = 1,2; \quad K_{MHZ_2}^H \approx 0.$$

Die Übereinstimmung mit den aus der Überschusskurve erhaltenen Daten für die Stabilität von MZ und MHZ ist diesmal so gut, wie sie überhaupt erwartet werden kann.

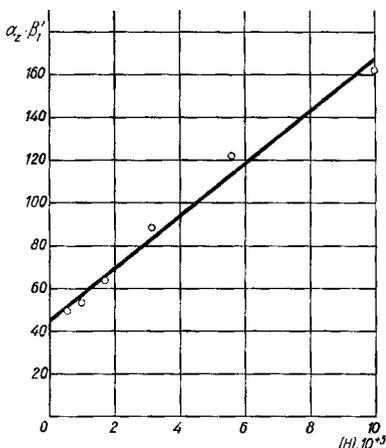


Fig. 8. Das Produkt  $\alpha_Z \cdot \beta'_1$  gegen  $[H]$

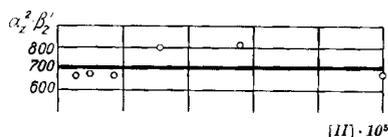


Fig. 9. Das Produkt  $\alpha_Z^2 \cdot \beta'_2$  gegen  $[H]$

c) *Cadmium und Trimethylen-diamin.* Als Inertelektrolyt diente für dieses System  $Ba(ClO_4)_2$ , mit dem eine ionale Stärke von  $\mu = 1,00$  aufrechterhalten worden ist. Zuerst wurden die  $pK$ -Werte des Diamins in diesem ionischen Milieu mit einer einfachen Neutralisationskurve erhalten:

$$\log K_1^H = 10,90$$

$$\log K_2^H = 9,24.$$

Für die Messungen mit der Amalgamelektrode wurden 8 Lösungen mit je  $[M]_{tot.} = 10^{-3}$  und Diaminkonzentrationen von  $[Z]_{tot.} = 0,050; 0,075; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250; 0,300$  und  $0,333$  hergestellt. Der Komplexbildner wurde in Form des Diammonium-diperchlorates  $H_2Z(ClO_4)_2$  zugefügt, so dass schwach saure Lösungen ( $pH \approx 6$ ) entstanden. Diese wurden dann mit NaOH titriert, bis  $pH$ -Werte von etwa 8,7 erreicht waren, so dass also nur ein Bruchteil von  $H_2Z^{2+}$  in  $HZ^+$  verwandelt wurde und die Konzentration von freiem Z stets sehr klein blieb. Wegen der Möglichkeit der Bildung von  $CdOH^+$  und andern Hydroxokomplexen war es gefährlich, zu höhern  $pH$ -Werten überzugehen. Während der Titrationsen wurde neben  $pH$  auch  $pM$  mit der Amalgamelektrode gemessen. Dann wurde wiederum auf graphischem Wege  $[M]$  als Funktion von  $[Z]_{tot.}$  bei einigen  $pH$ -Werten gefunden und die Grösse  $F_1$  gebildet. Sie ist in Fig. 10 gegen  $[Z]_{tot.}$  aufgetragen.

Die Fig. 10 zeigt, dass die Komplexbildung erst oberhalb  $pH = 7$  beginnt, denn  $\beta'_1$  ist bei  $pH = 8$  noch sehr klein. Die Kurven  $F_1$  sind bei niedrigen  $pH$ -Werten fast Gerade, beginnen sich dann aber bei höheren  $pH$ -Werten leicht zu krümmen. Das bedeutet, dass vornehmlich nur 1:1-Komplexe entstehen, und wir haben des-

halb nur diese berücksichtigt.  $\beta_1'$  findet man wie üblich aus dem Schnittpunkt der Kurven mit der Ordinate.

In Fig. 11 ist  $\beta_1' \cdot \alpha_Z$  gegen  $[H]$  aufgetragen worden, wobei eine saubere Gerade entstand. Es bildet sich also, wie zu erwarten, nur ein einziger monoprotonierter 1:1-Komplex. Aus dem Ordinatenabschnittspunkt und der Neigung der Geraden in Fig. 11 erhält man  $K_{MZ}$  und  $K_{MHZ}^H$ . Die Resultate sind in Tabelle 3 enthalten.

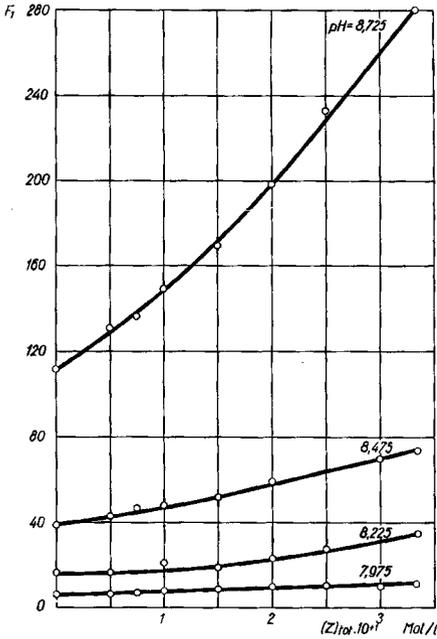


Fig. 10. Die Funktion  $F_1$  gegen  $[Z]_{tot.}$  aufgetragen für Cd-Trimethyldiamin

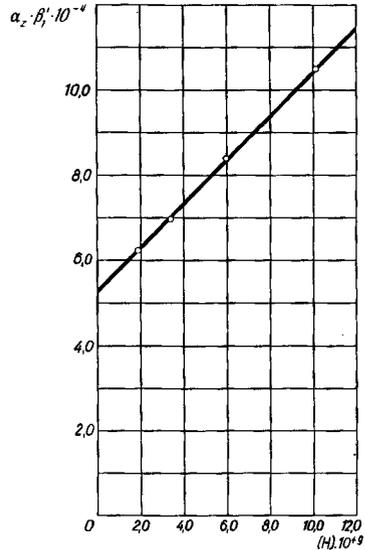


Fig. 11. Das Produkt  $\alpha_Z \cdot \beta_1'$  gegen  $[H]$  aufgetragen

Tabelle 3.  $K_{MZ}$  und  $K_{MHZ}^H$  aus Fig. 11

pH	$\alpha_Z$	$\beta_1'$	$\alpha_Z \cdot \beta_1' \cdot 10^{-4}$	$\beta_1 = K_{MZ}$	$\beta_{MHZ}^H = K_{MHZ}^H$	$K_{MHZ}^{HZ}$
7,98	17 500	6,0	10,5	} $5,3 \cdot 10^4$ $\log K_{MZ} = 4,72$	} $1,1 \cdot 10^8$ $\log K_{MHZ}^H = 8,04$	} 72 $\log K_{MHZ}^{HZ} = 1,86$
8,23	5290	16,0	8,4			
8,48	1800	38,7	6,97			
8,73	558	111	6,22			

d) *Cadmium und Tetramethyldiamin.* Wiederum diente  $Ba(ClO_4)_2$  als Inertelektrolyt, um die Konstanz von  $\mu = 1,00$  zu erreichen. Aus einer einfachen Neutralisationskurve des Diaminperchlorates mit NaOH wurde erhalten:

$$\log K_1^H = 11,22; \quad \log K_2^H = 10,06.$$

Für die Anwendung der unter II erläuterten Methode wurden 5 Lösungen mit je  $[M]_{tot.} = 10^{-3}$  und Ligandkonzentrationen von  $[Z]_{tot.} = 0,075; 0,100; 0,150; 0,250; 0,333$  hergestellt. Der Komplexbildner wurde wiederum in Form des Diammoniumperchlorates verwendet. Die 5 Lösungen wurden dann mit NaOH titriert und die Potentiale der Amalgam- und der Glaselektrode

registriert. Die Fig. 12 zeigt die aus  $[M]$  und  $[M]_{tot}$  berechneten Grössen  $F_1$  für 5 pH-Werte. Wiederum wurden nur die 1:1-Komplexe berücksichtigt, also aus Fig. 12  $\beta_1'$  gewonnen und dann  $\beta_1' \cdot \alpha_Z$  in Fig. 13 gegen  $[H]$  aufgetragen.

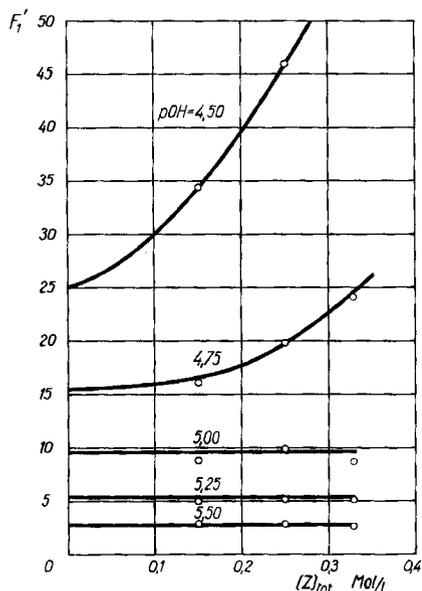


Fig. 12.  $F_1$  gegen  $[Z]_{tot}$  für Cd-Tetramethylen-diamin

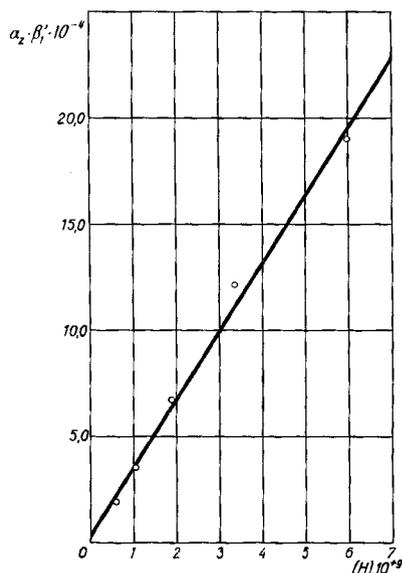


Fig. 13. Das Produkt  $\alpha_Z \cdot \beta_1'$  gegen  $[H]$  aufgetragen

Die Tabelle 4 enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle 4.  $K_{MZ}$  und  $K_{MHZ}^{HZ}$  aus Fig. 12 und 13

pH	$\alpha_Z$	$\beta_1'$	$\alpha_Z \cdot \beta_1' \cdot 10^{-4}$	$\beta_1 = K_{MZ}$	$\beta_{MHZ}^H = K_{MHZ}^H$	$K_{MHZ}^{HZ}$
9,23	769	25,0	1,92	$4,3 \cdot 10^3$ $\log K_{MZ} = 3,64$	$7,4 \cdot 10^9$ $\log K_{MHZ}^H = 9,87$	$1,9 \cdot 10^2$ $\log K_{MHZ}^{HZ} = 2,3$
8,98	2295	15,6	3,58			
8,73	7012	9,6	6,73			
8,48	21746	5,6	12,2			
8,23	67937	2,8	19,0			

e) *Quecksilber(II) und Tetramethylen-diamin*. Wegen der leichteren Zugänglichkeit diente im Gegensatz zu den Messungen am System Cadmium-Tetramethylen-diamin Natriumperchlorat als Inertelektrolyt. Die ionale Stärke wurde damit wiederum auf  $\mu = 1,00$  festgehalten. Eine 1M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung ist natürlich ein wesentlich anderes Lösungsmittel als eine 0,333M  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_4$ -Lösung, so dass die pK-Werte des Diamins neu bestimmt werden mussten. Aus einer einfachen Neutralisationskurve an 0,001M Tetramethylen-diammonium-diperchlorat in 1M  $\text{NaClO}_4$  wurde erhalten:

$$\log K_1^H = 11,26; \quad \log K_2^H = 10,23.$$

Analog wie bei der Untersuchung des Cadmiumkomplexes wurden 10 Lösungen hergestellt mit einer totalen Quecksilber(II)-Konzentration von je  $[M]_{tot} = 10^{-3}$  und verschiedenen Mengen

Tetramethyldiammonium-diperchlorat mit Werten für  $[Z]_{tot.}$  von 0,033; 0,067; 0,100; 0,133; 0,166; 0,200; 0,233; 0,266; 0,300 und 0,333. Zudem enthielten die Lösungen so viel  $\text{NaClO}_4$ , dass die ionale Stärke stets 1,00 betrug. Nun wurde in alle Lösungen so viel starke  $\text{NaOH}$  eingetragen, dass der pH den Wert von etwa 8,5 erreichte. Jetzt wurde eine Elektrode aus flüssigem Quecksilber zur Bestimmung von pM und eine Glaselektrode zur Bestimmung von pH eingeführt und jede der 10 Lösungen mit starker  $\text{HClO}_4$  titriert, bis etwa pH 3 erreicht war.

Die Dissertation SZILARD<sup>9)</sup> enthält eine ausführliche Begründung der angewandten Berechnung der Konzentration  $[\text{Hg}^{2+}]$  aus den Quecksilberpotentialen. Viele Vorversuche zeigten, dass es nicht nötig ist, die Lösungen vor der Potentialmessung mit flüssigem Hg zu equilibrieren, denn die Elektrode nimmt dasselbe Potential an, unabhängig davon, ob man die Lösung zuerst mit dem Metall schüttelt oder nicht. Das kommt davon her, dass sich an der Elektrodenoberfläche das Gleichgewicht  $\text{Hg(II)} + \text{Hg} \rightleftharpoons 2 \text{Hg(I)}$  rasch einstellt, so dass mit der Potentialmessung eigentlich eine mit flüssigem Metall voll ausreduzierte Lösung untersucht wird. Obschon das Konzentrationsverhältnis  $[\text{Hg}_2^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]$  in 1M  $\text{NaClO}_4$  im Kontakt mit dem Metall den Wert von 174 annimmt<sup>10)</sup>, beträgt die Konzentration von Hg(I) maximal nur 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub> von  $[\text{Hg}]_{tot.}$ , weil das zweiwertige Quecksilber sehr viel stärker komplexiert wird als das einwertige.

Durch die Reduktion erfährt die gut gepufferte Lösung keine pH-Änderung, so dass der pH-Wert in der Elektrodennähe demjenigen in der Lösung, die mit der Glaselektrode gemessen wird, entspricht. Auch die Hydrolyse<sup>11)</sup> von  $\text{Hg}^{2+}$  zu  $\text{HgOH}^+$  und  $\text{Hg(OH)}_2$  wurde berücksichtigt; sie beträgt im Maximum lediglich 5% von  $[\text{Hg}]_{tot.}$ .

Mit den Werten für die Konzentration  $[M]$  des freien, nicht komplexierten Quecksilber(II)-Ions wurde wiederum die Grösse  $F_1$  berechnet (Gleichung 24) und für verschiedene pH-Werte als Funktion von  $[Z]_{tot.}$  aufgetragen. So entstanden die Geraden der Figuren 14 und 15. Der Schnittpunkt mit der Ordinate liefert  $\beta_1'$  und die Neigung  $dF_1/d[Z]_{tot.} = \beta_2'$ . Diese Zahlen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

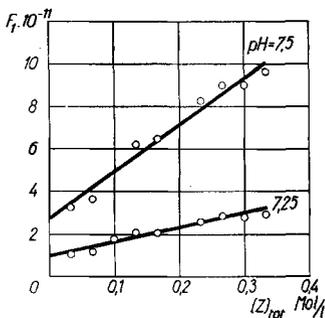


Fig. 14

$F_1$  gegen  $[Z]_{tot.}$  bei verschiedenen pH-Werten

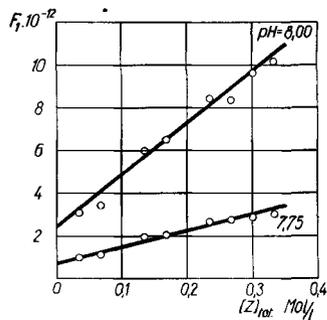


Fig. 15

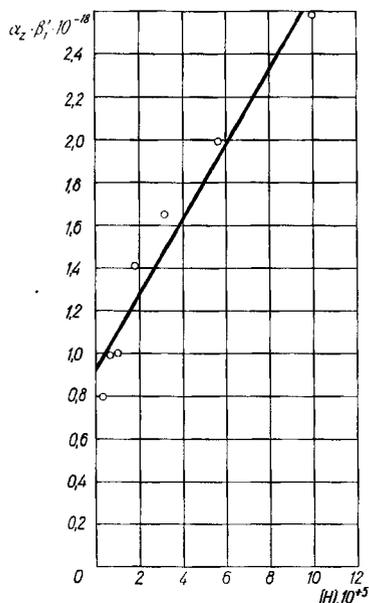
In der Tabelle 5 ist auch das Produkt  $\alpha_2 \cdot \beta_1'$  vermerkt, und zwar ist wegen der Grösse der Zahl der Logarithmus angegeben. Dieses Produkt ist von pH = 8 bis

<sup>10)</sup> S. HIETANEN & L. G. SILLÉN, Arkiv för Kemi 70, 120 (1956).

<sup>11)</sup> S. HIETANEN & L. G. SILLÉN, Acta chem. scand. 6, 747 (1952).

Tabelle 5. Werte für  $\beta_1'$ ,  $\beta_2'$  und  $\log \alpha_Z \cdot \beta_1'$  aus Fig. 14 und 15

pH	$\alpha_Z$	$\beta_1'$	$\log \alpha_Z \cdot \beta_1'$	$\beta_2'$	$\log \alpha_Z^2 \cdot \beta_2'$	$\log \frac{\alpha_Z^2 \cdot \beta_2'}{[H]^2}$
8,00	$3,10 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^{12}$	17,88	$2,2 \cdot 10^{13}$	24,37	40,37
7,75	$9,78 \cdot 10^5$	$7,1 \cdot 10^{11}$	17,84	$7,7 \cdot 10^{12}$	24,87	40,37
7,50	$3,09 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^{11}$	17,92	$2,2 \cdot 10^{12}$	25,32	40,32
7,25	$9,76 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^{11}$	17,99	$6,2 \cdot 10^{11}$	25,77	40,32
7,00	$3,08 \cdot 10^7$	$3,1 \cdot 10^{10}$	17,98	$2,0 \cdot 10^{11}$	26,29	40,29
6,75	$9,75 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^{10}$	18,02	$6,6 \cdot 10^{10}$	26,80	40,30
6,50	$3,08 \cdot 10^8$	$3,2 \cdot 10^9$	18,00	$2,1 \cdot 10^{10}$	27,20	40,30
6,25	$9,74 \cdot 10^8$	$9,1 \cdot 10^8$	17,95	$8,0 \cdot 10^9$	27,88	40,38
6,00	$3,08 \cdot 10^9$	$3,0 \cdot 10^8$	17,97	$2,6 \cdot 10^9$	28,39	40,39
5,75	$9,75 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^8$	18,01	$7,7 \cdot 10^8$	28,86	40,36
5,50	$3,08 \cdot 10^{10}$	$2,59 \cdot 10^7$	17,90	$3,3 \cdot 10^8$	29,50	40,50
5,25	$9,75 \cdot 10^{10}$	$1,01 \cdot 10^7$	18,00	$9,5 \cdot 10^7$	29,85	40,35
5,00	$3,08 \cdot 10^{11}$	$3,3 \cdot 10^6$	18,01	$3,4 \cdot 10^7$	30,51	40,51
4,75	$9,75 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^6$	18,15	$9,6 \cdot 10^6$	31,45	40,40
4,50	$3,08 \cdot 10^{12}$	$5,4 \cdot 10^5$	18,22	—	—	—
4,25	$9,75 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^5$	18,30	—	—	—
4,00	$3,08 \cdot 10^{13}$	$8,4 \cdot 10^4$	18,41	—	—	—

Fig. 16. Das Produkt  $\alpha_Z \cdot \beta_1'$  gegen  $[H]$  aufgetragen unterhalb  $pH = 5$ 

hinunter zu  $pH = 5$  vom  $pH$  unabhängig, was bedeutet, dass in diesem Gebiet kein protonierter 1:1-Komplex vorkommt, sondern nur das Teilchen MX. Unterhalb  $pH = 5$  beginnt  $\alpha_Z \cdot \beta_1'$  proportional mit  $[H]$  anzuwachsen, was auch durch die Fig. 16 illustriert wird. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Ordinate liefert  $\beta_1 = 9,2 \cdot 10^{17}$ , während das Mittel von  $\beta_1'$  im Gebiet, wo dieses  $pH$ -unabhängig ist,

$\beta_1 = 9,0 \cdot 10^{17}$  ergibt. Als Mittelwert bekommt man deshalb:  $\beta_1 = K_{MZ} = 9,1 \cdot 10^{17}$ . Aus der Neigung der Geraden in Fig. 16 findet man  $\beta_{MHZ}^H = K_{HZH}^M = 1,95 \cdot 10^4$ .

Die Tabelle 5 enthält auch die aus der Neigung der Geraden der Fig. 14 und 15 (und weiterer analoger Figuren für niedrigere pH-Werte) erhältlichen Daten für  $\beta_2'$ . Wenn man  $\beta_2'$  mit  $\alpha_Z^2$  multipliziert, entsteht die Funktion (27) für  $i = 2$ , deren Logarithmus in der zweitletzten Kolonne der Tabelle registriert ist. Eine graphische Darstellung zeigte, dass  $\alpha_Z^2 \cdot \beta_2'$  quadratisch mit  $[H]$  ansteigt, was man deutlich aus den Zahlen der letzten Kolonne der Tabelle sehen kann, denn der Ausdruck  $\log \alpha_Z^2 \cdot \beta_2' + 2 \text{ pH}$  ist eine konstant bleibende Grösse. Das bedeutet, dass auf der rechten Seite der Gleichung (27) die beiden ersten Glieder vernachlässigbar klein sind gegenüber dem dritten Glied:

$$\beta_2' \cdot \alpha_Z^2 = [H]^2 \cdot \beta_2 \cdot \beta_{MH_2Z_2}^H \quad (29)$$

Innerhalb des untersuchten pH-Gebietes kommt also der 1:2-Komplex nur in der diprotonierten Form  $MH_2Z_2$  vor. Natürlich muss  $MH_2Z_2$  schliesslich in  $MHZ_2$  und  $MZ_2$  übergehen, was aber erst weit oberhalb  $\text{pH} = 8$  geschieht. Man kann aus diesem Grunde  $\beta_2$  und  $\beta_{MH_2Z_2}^H$  nicht einzeln angeben, sondern nur deren Produkt: Dieses hat die folgende Bedeutung:

$$\beta_2 \cdot \beta_{MH_2Z_2}^H = \frac{[MH_2Z_2]}{[M] \cdot [H]^2 \cdot [Z]^2} = 2,2 \cdot 10^{40}$$

Beim Dividieren durch das Quadrat von  $K_1^H$  erhält man:

$$\beta_{M(HZ)_2}^{HZ} = \frac{\beta_2 \cdot \beta_{MH_2Z_2}^H}{(K_1^H)^2} = \frac{[MH_2Z_2]}{[M] \cdot [HZ]^2} = 6,6 \cdot 10^{17}$$

Diese Zahl kann nun durch  $K_{MHZ}^{HZ} = K_{MHZ}^H \cdot K_{MZ} / K_1^H$  dividiert werden, wobei man das Gleichgewicht der Addition einer zweiten Molekel HZ an MHZ gewinnt:

$$K_{M(HZ)_2}^{HZ} = \beta_{M(HZ)_2}^{HZ} / K_{MHZ}^{HZ} = \frac{[M(HZ)_2]}{[HZ] \cdot [MHZ]} = 6,76 \cdot 10^6$$

f) *Quecksilber und Pentamethyldiamin.* Die Messungen wurden genau so durchgeführt wie beim Quecksilber und Tetramethyldiamin. Wiederum diente  $\text{NaClO}_4$  zur Erreichung der ionalen Stärke von  $\mu = 1,00$ .

Aus der Neutralisationskurve des Diammoniumperchlorates wurden die  $pK$ -Werte erhalten:

$$\log K_1^H = 11,39; \quad \log K_2^H = 10,59$$

Die Messungen mit der Quecksilber- und Glaselektrode bei der Titration von  $[Hg]_{tot} = 10^{-3}$  in Gegenwart von grossen Überschüssen an Diammoniumsalz führte zu den Zahlen der Tabelle 6. Die Funktion  $F_1$  in Abhängigkeit von  $[Z]_{tot}$  ist für einige pH-Werte in den Figuren 17 und 18 zu sehen. Fig. 19 zeigt die schöne Gerade, die beim Auftragen von  $\alpha_Z \cdot \beta_1'$  gegen  $[H]$  im pH-Gebiet unterhalb 5 erhalten worden ist.

Wiederum ist  $\alpha_Z \cdot \beta_1'$  im pH-Gebiet 8 bis 5 von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig, so dass in diesem Gebiet das erwähnte Produkt mit  $\beta_1$  identisch ist. Einen weitem Wert für  $\beta_1$  erhält man aus dem Schnittpunkt der Geraden in

Tabelle 6. Zahlenwerte aus Fig. 17 und 18

pH	$\alpha_Z$	$\beta_1'$	$\log \alpha_Z \cdot \beta_1'$	$\beta_2'$	$\log \alpha_Z^2 \cdot \beta_2'$	$\log \frac{\alpha_Z^2 \cdot \beta_2'}{[H]^2}$
8,00	$9,56 \cdot 10^5$	$9,60 \cdot 10^{11}$	17,96	$1,68 \cdot 10^{13}$	25,19	41,18
7,75	$3,02 \cdot 10^6$	$3,21 \cdot 10^{11}$	17,98	$5,04 \cdot 10^{12}$	25,66	41,16
7,50	$9,53 \cdot 10^6$	$1,05 \cdot 10^{11}$	17,99	$1,65 \cdot 10^{12}$	26,17	41,17
7,25	$3,01 \cdot 10^7$	$3,72 \cdot 10^{10}$	18,05	$4,94 \cdot 10^{11}$	26,65	41,15
7,00	$9,52 \cdot 10^7$	$1,17 \cdot 10^{10}$	18,05	$1,61 \cdot 10^{11}$	27,16	41,16
6,75	$3,01 \cdot 10^8$	$3,42 \cdot 10^9$	18,01	$5,60 \cdot 10^{10}$	27,71	41,21
6,50	$9,52 \cdot 10^8$	$1,32 \cdot 10^9$	18,10	$1,78 \cdot 10^{10}$	28,21	41,21
6,25	$3,01 \cdot 10^9$	$4,60 \cdot 10^8$	18,14	$5,08 \cdot 10^9$	28,66	41,16
6,00	$9,52 \cdot 10^9$	$1,53 \cdot 10^8$	18,16	$1,80 \cdot 10^9$	29,21	41,21
5,75	$3,01 \cdot 10^{10}$	$5,03 \cdot 10^7$	18,18	$5,21 \cdot 10^8$	29,67	41,17
5,50	$9,52 \cdot 10^{10}$	$1,61 \cdot 10^7$	18,19	$1,74 \cdot 10^8$	30,20	41,20
5,25	$3,01 \cdot 10^{11}$	$4,89 \cdot 10^6$	18,17	$5,74 \cdot 10^7$	30,72	41,22
5,00	$9,52 \cdot 10^{11}$	$1,43 \cdot 10^6$	18,14	$1,95 \cdot 10^7$	31,25	41,25
4,75	$3,01 \cdot 10^{12}$	$5,48 \cdot 10^5$	18,22	$6,26 \cdot 10^6$	31,75	41,25
4,50	$9,52 \cdot 10^{12}$	$2,09 \cdot 10^5$	18,30	$2,11 \cdot 10^6$	32,28	41,23
4,25	$3,01 \cdot 10^{13}$	$1,22 \cdot 10^5$	18,57	$5,38 \cdot 10^5$	33,69	41,19
4,00	$9,52 \cdot 10^{13}$	$6,61 \cdot 10^4$	18,80	$1,29 \cdot 10^5$	33,07	41,07

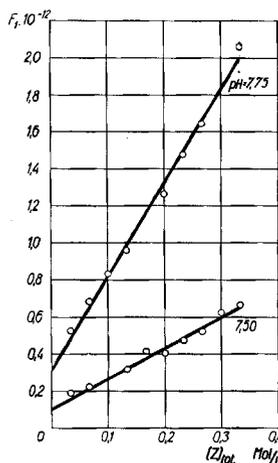


Fig. 17  
 $F_1$  gegen  $[Z]_{tot}$  für einige pH-Werte

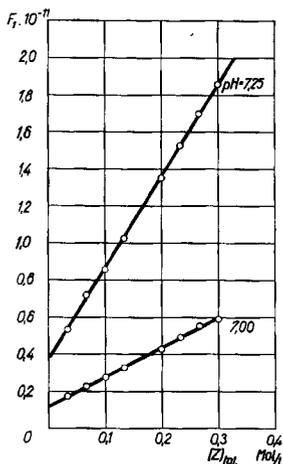


Fig. 18

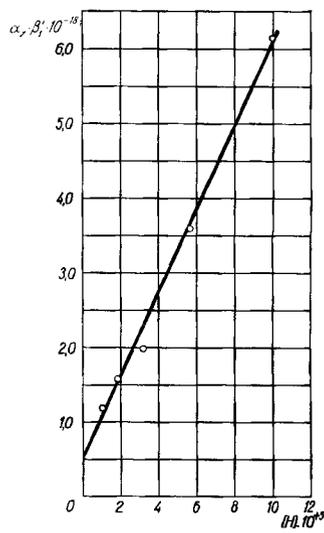


Fig. 19  
 Das Produkt  $\alpha_Z \cdot \beta_1'$   
 gegen  $[H]$  unterhalb pH 5

Fig. 19 mit der Ordinate; aus dem arithmetischen Mittel der Logarithmen wurde erhalten:

$$\beta_1 = 8,3 \cdot 10^{17}.$$

Auch das Produkt  $\alpha_Z^2 \cdot \beta_2'$  verhält sich wie beim System Quecksilber-Tetramethylendiamin. Wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist, ist im ganzen untersuchten pH-Gebiet die Summe  $\log \alpha_Z^2 \cdot \beta_2' + 2 \text{ pH}$  eine konstante Grösse. Wiederum tritt als ein-

ziger 1:2-Komplex also nur das diprotonierte Teilchen  $Hg(HZ)_2$  auf. Aus dem numerischen Wert für  $\alpha_2^2 \cdot \beta_2' / [H]^2$  ergibt sich:

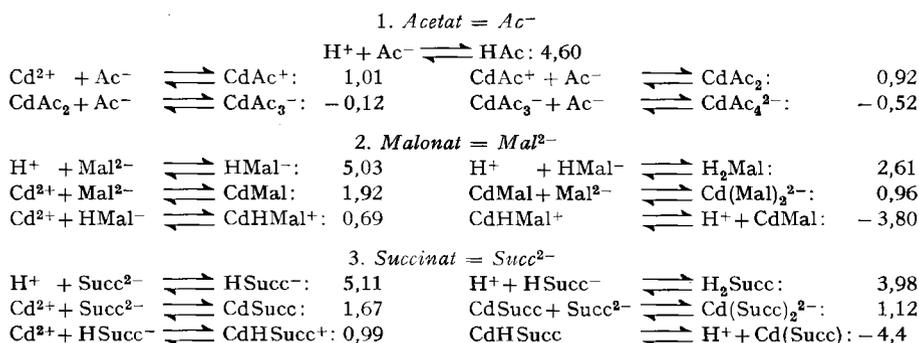
$$\frac{[MH_2Z_2]}{[M] \cdot [H]^2 \cdot [Z]^2} = 1,6 \cdot 10^{41}.$$

Durch Kombination dieser Zahl mit  $K_1^H$ ,  $K_{MZ}$  und  $K_{MHZ}^H$  findet man:

$$\beta_{M(HZ)_2}^{HZ} = 2,6 \cdot 10^{18}; \quad K_{M(HZ)_2}^{HZ} = 1,10 \cdot 10^7.$$

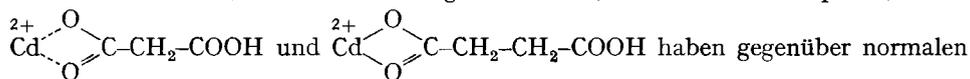
#### IV. Diskussion der Komplexstabilitäten

a) *Komplexe der Anionen von Carbonsäuren.* Wegen des Wunsches, die Komplexbildung mit Malonat und Succinat mit derjenigen von Acetat zu vergleichen, sind noch die Acetatkomplexe des Cadmiums unter denselben Bedingungen mit der Methode von LEDEN<sup>8)</sup> untersucht worden. Die Ergebnisse sind in folgende Zusammenstellung mitaufgenommen worden. Die Zahlen hinter den chemischen Reaktionsgleichungen bedeuten den Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten des betreffenden Vorganges bei 20°C und  $\mu = 1,00$  (NaClO<sub>4</sub>):



Für die Bildungskonstanten  $CdMal$  und  $CdSucc$  sind in der Literatur Daten vorhanden<sup>9)</sup>, die für eine niedrigere ionale Stärke gelten ( $\log K_{CdMal} = 2,7$  bei  $\mu = 0,1$  und  $\log K_{CdSucc} = 2,2$  bei  $\mu = 0,05$ ), was die grösseren Zahlenwerte erklärt. Im Vergleich zu andern Chelaten sind es sehr schwache Assoziat, ist doch  $\log \beta_2$  für Acetat gleich gross wie  $\log K_{MZ}$  für Malonat und grösser als  $\log K_{MZ}$  für Succinat, so dass also kein Chelateffekt wirksam ist. Das könnte darauf hinweisen, dass die Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen die letzte Wasserhülle des Aquo-Ions gar nicht ersetzen, so wie es für viele Sulfatkomplexe jetzt nachgewiesen worden ist<sup>12)</sup>.

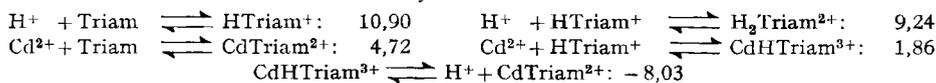
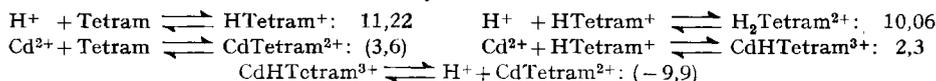
Die geringe Stabilität der normalen Komplexe MZ ist die Vorbedingung dafür, dass die protonierten Formen überhaupt auftreten können, denn bei wesentlich grösseren Werten für  $K_{MZ}$  wären die Komplexe  $MHZ^+$  viel stärkere Protondonatoren. Die zunehmende Stabilität (vergleiche  $\log K_{MHZ}^{HZ}$ ) in der Reihe  $CdHMal^+ < CdHSucc^+ < CdAc^+$  entspricht der zunehmenden Basizität der Ionen  $HMal^- < HSucc^- < Ac^-$ . Von der Tendenz, einen Chelatring zu bilden, ist nichts zu spüren, denn



Carbonsäuren nur eine schwach erhöhte Acidität.

<sup>12)</sup> M. EIGEN & J. S. JOHNSON, *Annu. Rev. Physic. Chemistry* 11, 307 (1960).

b) *Cadmiumkomplexe der Diamine*. Bei diesen Untersuchungen diente Bariumperchlorat als Inertelektrolyt, so dass die Zahlen gelten für 20°C und  $\mu = 1,00$  ( $\text{Ba}[\text{ClO}_4]_2$ ).

1. *Trimethyldiamin = Triam*2. *Tetramethyldiamin = Tetram*

Auch bei diesen Diaminen ist die Tendenz zur Schliessung des Chelatringes klein, was man erkennt, wenn die Bildung von  $\text{CdTriam}^{2+}$  und  $\text{CdTetram}^{2+}$  mit derjenigen von  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  verglichen wird ( $\log \beta_2 = 4,7$ ). Das ist beim Trimethyldiamin verwunderlich, da der Chelatring nur sechsgliedrig wird. Ein grösserer Chelateffekt müsste aber wiederum die Bildung des Hydrogenkomplexes  $\text{MHZ}^{3+}$  verhindern. Wie es die Fig. 20 illustriert, tritt beim Triam dieser protonierte Komplex zwischen pH 8 und 8,5 im Maximum mit etwa 20% der Gesamtmetallkonzentration auf, wenn eine Lösung des Diamins bei Gegenwart einer kleinen Menge Cadmium-Ion neutralisiert wird. Beim Tetram ist seine Konzentration noch etwas grösser, doch sind hier die eingeklammerten Bildungskonstanten recht unsicher.

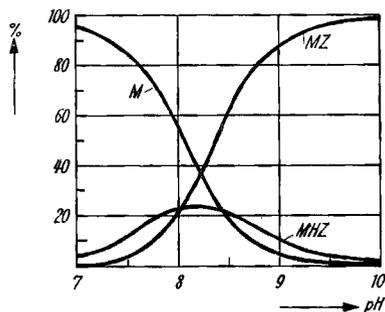


Fig. 20. Die Bildung des protonierten Komplexes  $\text{CdHTriam}^{3+}$  und des normalen 1:1-Komplexes  $\text{CdTriam}^{2+}$  bei Erhöhung des pH-Wertes einer Lösung von 0,1 M Trimethyldiammoniumperchlorat, die etwas Cadmium enthält

Die sich oberhalb pH 8 in steigendem Masse ebenfalls bildenden 1:2-Komplexe sind vernachlässigt worden

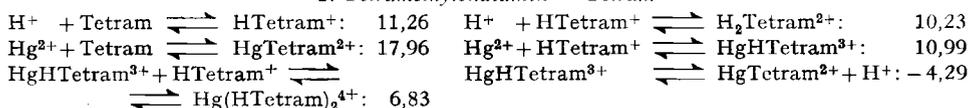
Interessant ist die freie Enthalpie der Reaktion der jeweils letzten Zeile der obigen Tabellen (erhältlich aus dem  $\text{pK}$ -Wert des Protonendonators  $\text{MHZ}^{3+}$ ):



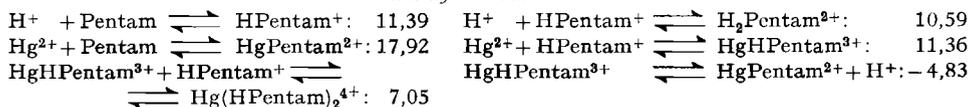
Der  $\text{pK}$ -Wert von  $\text{CdHTriam}^{3+}$  ist nur um 1,2 Einheiten niedriger als derjenige von  $\text{HTriam}^+$ , was wiederum beweist, dass die Tendenz zur Schliessung des Chelatringes nur klein sein kann. Beim  $\text{CdHTetram}^{3+}$  ist der  $\text{pK}$ -Wert mit erheblicher Unsicherheit behaftet und wahrscheinlich zu gross angegeben.

c) *Quecksilberkomplexe der Diamine.* Hier diente wiederum Natriumperchlorat als Inertelektrolyt. Die nachfolgenden aufgeführten Zahlen gelten für 20°C und  $\mu = 1,00$  (NaClO<sub>4</sub>).

1. *Tetramethyldiamin = Tetram*



2. *Pentamethyldiamin = Pentam*



Das Kation Hg<sup>2+</sup> verhält sich komplexchemisch ausnehmend, indem zwei erste basische Stickstoffatome in linearer Anordnung gebunden werden. Die Bildungskonstanten der gestreckten Partikel Hg(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup> sind aussergewöhnlich gross (log K<sub>1</sub> = 8,8; log K<sub>2</sub> = 8,7), weitere Ammoniakmolekeln werden aber nur noch schwach gebunden (log K<sub>3</sub> = 1,0; log K<sub>4</sub> = 0,8). Das macht es verständlich, dass bei unseren Untersuchungen mit den Diaminen höchstens zwei N-Atome an das Metall angelagert wurden, da nur bis pH = 8 Messungen ausgeführt wurden, wo die Konzentrationen von HZ<sup>+</sup> und Z noch zu klein sind, um schwache Koordinationsstellen abzusättigen.

In den 1:1-Komplexen HgTetram<sup>2+</sup> und HgPentam<sup>2+</sup> liegen die beiden N-Atome also einander ungefähr gegenüber. Die Chelatringe dürften deshalb etwas gespannt sein, was begreiflich macht, dass kein Chelateffekt zu spüren ist, denn log K<sub>MZ</sub> ist etwa gleich gross wie log β<sub>2</sub> für Hg(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, obschon die beiden organischen Diamine wesentlich stärkere Basen sind als Ammoniak.

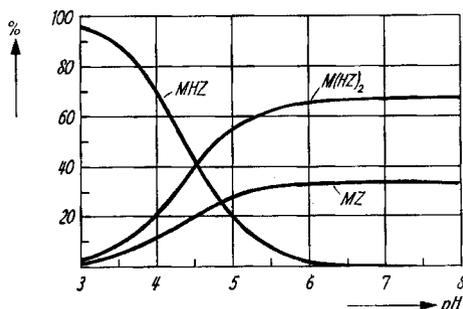
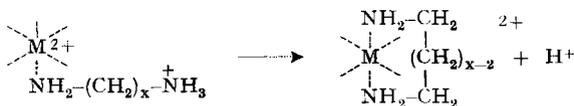
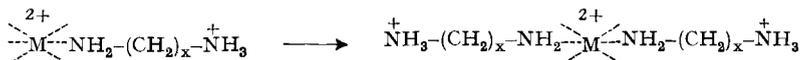


Fig. 21. Die Bildung der Komplexe HgHPentam<sup>3+</sup>, HgPentam<sup>2+</sup> und Hg(HPentam)<sub>2</sub><sup>4+</sup> in einer Lösung von 0,1M Pentamethyldiammoniumperchlorat beim Erhöhen des pH-Wertes

Unterhalb pH 4,5 vermag MZ ein Proton anzulagern. Die Hydrogenkomplexe sind aber von recht grosser Acidität, weil das beim Verlust des H<sup>+</sup> frei werdende basische N-Atom mit grosser freier Energie gebunden wird:



Diese Reaktion konkurriert aber erfolgreich mit der Anlagerung einer zweiten Molekel HZ:



Die Fig. 21 illustriert die Konzentrationsverhältnisse, mit denen Hg<sup>2+</sup>, HgHPentam<sup>3+</sup>, HgPentam<sup>2+</sup> und Hg(HPentam)<sub>2</sub><sup>4+</sup> nebeneinander auftreten, wenn in einer Lösung des Diammoniums Salzes, die etwas Quecksilber(II) enthält, der pH-Wert erhöht wird.

Von Interesse ist noch der Befund, wonach HgHTetram<sup>3+</sup> und HgHPentam<sup>3+</sup> eine grössere Stabilität aufweisen als HgNH<sub>3</sub><sup>2+</sup>. Sicherlich hängt das damit zusammen, dass HTetram<sup>+</sup> und HPentam<sup>+</sup> auch stärkere Basen sind als NH<sub>3</sub>.

#### SUMMARY

Quite often some of the ligand atoms of a chelating agent are protonated while others simultaneously are attached to a metal cation. Metal-hydrogen-complexes of that kind have usually been neglected in the elucidation of the equilibria between the various metal ions and chelating ligands. A general method is described by which the concentration of these protonated metal complexes can be obtained. The method is applied to the six systems: Cd<sup>2+</sup> and Malonate (= Mal<sup>2-</sup>), Cd<sup>2+</sup> and Succinate (= Succ<sup>2-</sup>), Cd<sup>2+</sup> and Trimethylenediamine (= Triam), Cd<sup>2+</sup> and Tetramethylenediamine (= Tetram), Hg<sup>2+</sup> and Tetramethylenediamine; Hg<sup>2+</sup> and Pentamethylenediamine (= Pentam). The stability constants of the following complexes are given: CdMal, CdHMal<sup>+</sup>, Cd(Mal)<sub>2</sub><sup>2-</sup>, CdH(Mal)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cd(HMal)<sub>2</sub>; CdSucc, CdHSucc<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cd(Succ)<sub>2</sub><sup>2-</sup>; CdTriam<sup>2+</sup>, CdHTriam<sup>3+</sup>; CdTetram<sup>2+</sup>, CdHTetram<sup>3+</sup>; HgTetram<sup>2+</sup>, HgHTetram<sup>3+</sup>, Hg(HTetram)<sub>2</sub><sup>4+</sup>; CdPentam<sup>2+</sup>, CdHPentam<sup>3+</sup>, Cd(HPentam)<sub>2</sub><sup>4+</sup>.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule

### 145. Kristallisiertes Acolongiflorosid K und seine Konstitution<sup>1)</sup>

Glykoside und Aglykone, 233. Mitteilung<sup>2)</sup>

von P. Hauschild-Rogat, Ek. Weiss und T. Reichstein

(9. IV. 62)

Aus den Samen von *Acokanthera*<sup>3)</sup> *longiflora* STAPF<sup>5)</sup> wurde erstmals Acolongiflorosid K in amorpher Form isoliert. Es stellte eine Hauptkomponente des Glykosidgemisches dieser Pflanze dar und zeigte hohe biologische Wirksamkeit. Zur Iso-

<sup>1)</sup> Auszug aus Diss. P. HAUSCHILD-ROGAT, Basel, die demnächst erscheint.

<sup>2)</sup> 232. Mitteilung: W. WEHRLI, Helv. 45, 1206 (1962).

<sup>3)</sup> Die Gattung *Acokanthera* wurde von M. PICHON, Mém. Mus. Nat. Hist. Paris n. sér. 24, 132 (1948) und Bull. Jard. Bot. Bruxelles 22, 109 (1952), zu *Carissa* gestellt. Einige Botaniker z. B. CODD<sup>4)</sup> möchten sie aber lieber als selbständige Gattung belassen. Wir tun dies hier schon deshalb, weil die meisten der zahlreichen chemischen Arbeiten über diese Pflanzengruppe unter *Acokanthera* publiziert wurden.

<sup>4)</sup> L. E. CODD, Bothalia, VII Part. 3, 447-450 (1961).

<sup>5)</sup> P. R. O. BALLY, K. MOHR & T. REICHSTEIN, Helv. 34, 1740 (1951).