

- [4] H. MUHR & T. REICHSTEIN, *Helv.* **38**, 499 (1955).
 [5] R. S. NEVIN, K. SARKANEN & C. SCHNERCH, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 78 (1962).
 [6] O. THEANDER, *Acta chem. scand.* **17**, 1751 (1963); **18**, 2209 (1964).
 [7] P. J. BEYNON, P. M. COLLINS & W. G. OVEREND, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 342.
 [8] a) J. D. ALBRIGHT & L. GOLDMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4214 (1965); b) W. SOWA, G. H. S. THOMAS, *Canad. J. Chemistry* **44**, 836 (1966).
 [9] R. KUHN, H. TRISCHMANN & J. LÖW, *Angew. Chem.* **67**, 32 (1955); H. G. WALKER, M. GEE & R. M. MCCREADY, *J. org. Chemistry* **27**, 2100 (1962).
 [10] H. S. ISBELL, H. L. FRUSH & R. SCHAFFER, *Nat. Bur. Standards, Technical Note* **405**, 91 (1966).
 [11] K. GÄTZI & T. REICHSTEIN, *Helv.* **21**, 914 (1938).
 [12] A. F. KRASSO & EK. WEISS, *Helv.* **49**, 1113 (1966); J. S. BRIMACOMBE & D. PORTSMOUTH, *J. chem. Soc.* **1966**, 499.
 [13] T. REICHSTEIN & EK. WEISS, *Advances Carbohydrate Chemistry* **17**, 65 (1962).
 [14] B. HELFERICH & W. KLEIN, *Liebigs Ann. Chem.* **450**, 219 (1926).
 [15] G. R. DUNCAN, *J. Chromatogr.* **8**, 37 (1962).
 [16] F. SCHEFFER & R. KICKUTH, *Z. analyt. Chem.* **191**, 116 (1962).
 [17] M. ABDEL-AKHER & F. SMITH, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5859 (1951).
 [18] W. B. NEELY, *Advances Carbohydrate Chemistry* **12**, 13 (1957); H. SPEDDING, *ibid.* **19**, 23 (1964).

10. Die Kinetik der Murexid-Komplexbildung mit Kationen verschiedenen Koordinationscharakters

Eine Untersuchung mittels der Temperatursprung-Relaxationsmethode

von G. Geier

Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

(18. XI. 67)

Summary. The kinetics of the reaction of murexide with different divalent metal ions of class A and B have been measured by the temperature-jump-relaxation method. The second-order formation rate constant increases in the sequence



Thermodynamic data obtained from kinetic and equilibrium studies, respectively, are in good agreement. The results are compared with the characteristic rate constants for H₂O-exchange in the inner coordination sphere of these metal ions, which follow the same sequence. The rate constants of the reaction of murexide with various trivalent metal ions, including the lanthanides, are also discussed in terms of current ideas on metal complex formation.

Die Halbwertszeiten der meisten Reaktionen mit Metall-Ionen sind kürzer als eine Millisekunde. Selbst unter idealen Bedingungen (Strömungsanordnung) lassen sich aber Lösungen der Reaktionspartner nicht schneller als in einer Millisekunde vollständig mischen. Um solche Reaktionen untersuchen zu können, muss der Mischvorgang als Methode zur Reaktionsauslösung umgangen werden. Erst vor wenigen Jahren sind Verfahren entwickelt worden, mit deren Hilfe man die Geschwindigkeiten derart schneller Reaktionen quantitativ erfassen kann. Als besonders geeignet erwiesen sich die von EIGEN und DE MAEYER entwickelten chemischen Relaxationsverfahren [1]. Es gelangt dabei eine Lösung zur Untersuchung, in der sich die Reaktionspartner be-

reits im Gleichgewicht befinden. Der chemische Gleichgewichtszustand, der von Temperatur, Druck usw. abhängig ist, wird dann durch schnelle Veränderung eines dieser Parameter gestört. Dadurch wird ein Relaxationsvorgang eingeleitet, indem sich die Konzentrationen der Reaktionspartner den neuen Gleichgewichtsbedingungen angleichen. Im Falle des Temperatursprung-Verfahrens wird die Störung des Gleichgewichts durch einen Hochspannungsimpuls ausgelöst, welcher die Temperatur des Messzelleninhalts innerhalb 10^{-6} Sekunden um einige Grade erhöht. Die zeitliche Veränderung der Konzentrationen wird dann spektralphotometrisch verfolgt.

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Untersuchungen mittels chemischer Relaxationsmethoden unternommen worden, um Geschwindigkeit und Mechanismus der Bildung von Metallkomplexen zu ermitteln. Das Schwergewicht dieser Arbeiten lag in der Untersuchung der Austausch-Labilität von Metallaquo-Ionen [2]. Die grundlegenden Kenntnisse stammen aus Ultraschallabsorptionsmessungen an Lösungen von Sulfaten der Erdalkali- sowie der zweiwertigen Übergangsmetall- und d^{10} -Kationen [3]. Es geht daraus hervor, dass bei der Komplexbildung in wässriger Lösung im wesentlichen der Austausch einer H_2O -Molekel in der inneren Koordinationsschale des Metall-Ions der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Zahlreiche weitere Untersuchungen mit anderen Liganden (ein- und mehrzähnig), vor allem mittels der Temperatursprung-Methode, haben gezeigt, dass in sehr vielen Fällen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt weitgehend unabhängig von der Natur des eintretenden Liganden ist¹⁾ [4].

Als die Untersuchung der chemischen Relaxation von Murexidkomplexen begonnen wurde, lagen noch keinerlei quantitative Angaben über die reaktionskinetischen Eigenschaften der Ionen der seltenen Erden vor [5]. Eine Ausdehnung der bei den zweiwertigen Metallsulfaten ergebnisreichen Schallabsorptionsmessungen auf die Sulfate der seltenen Erden erschien wenig aussichtsreich. Versuche zeigten, dass es schwierig ist, aus den gemessenen Relaxationszeiten direkt Geschwindigkeitskonstanten herzuleiten, weil sich Einflüsse der Ionenpaarbildung bemerkbar machen. Die Austauschgeschwindigkeiten in den äusseren und inneren Hydratschalen der Ionen der seltenen Erden sind nämlich wenig voneinander verschieden [6]²⁾.

Bei den Chelatkomplexen des Murexids tritt diese Schwierigkeit nicht auf, weil die Konzentrationen der Ionenpaare («outer-sphere»-Komplexe) vernachlässigbar klein sind gegenüber denjenigen der «inner-sphere»-Komplexe. Die gemessenen Relaxationszeiten der Murexidkomplexe konnten deshalb in einfacher Weise in Beziehung zum Austauschprozess in der inneren Koordinationsschale der seltenen Erdionen gebracht werden. Damit wurden erstmals reaktionskinetische Eigenschaften der Ionen der seltenen Erden quantitativ zugänglich. In der vorliegenden Arbeit ist diese Untersuchung nun auch auf die zweiwertigen d^0 -, d^{10} - und Übergangsmetall-Ionen ausge-

1) Nicht immer ist die Komplexbildungsgeschwindigkeit unabhängig vom Liganden. Beispielsweise ist sie stark abhängig von der Basizität des eintretenden Liganden, wenn die Hydrolyse-reaktion des Metallions viel schneller ist als der Austritt einer koordinierten H_2O -Molekel [4].

2) In einer inzwischen veröffentlichten Arbeit über Schallabsorptionsmessungen an Sulfatkomplexen der seltenen Erden [7] ordnen die Autoren die im Bereich zwischen 10 und 100 MHz auftretenden Schallabsorptionseffekte ausschliesslich dem Austausch in der inneren Koordinationsschale zu, ohne aber die Kopplung mit dem nicht viel schnelleren Austausch in der äusseren Koordinationsschale zu berücksichtigen.

dehnt worden. Dadurch wird es möglich, die kinetischen Eigenschaften einer grossen Zahl verschiedener Metallionen anhand der Komplexbildungsgeschwindigkeiten mit ein und demselben Liganden zu beurteilen.

Experimentelles. – a) *Kinetische Messungen.* Die kinetischen Messungen wurden mit einem T-Sprung-Relaxationsspektrometer der MESSANLAGEN STUDIENGESSELLSCHAFT, Göttingen, ausgeführt. Es handelt sich um ein von L. DE MAEYER konstruiertes Einstrahlgerät. Die T-Sprung-Zelle wurde jeweils so thermostatiert, dass nach erfolgtem T-Sprung von 3–5° die Endtemperatur 10°C betrug; nur mit Ni²⁺ wurden verschiedene Temperaturen angewandt. Die durch die sprungartige Temperaturerhöhung ausgelöste zeitliche Änderung der optischen Dichte wurde mit einem Oszillographen registriert und fotografiert. Alle beobachteten Relaxationseffekte waren durch eine einzige Relaxationszeit τ charakterisiert, entsprechend der Gleichung:

$$d\Delta c_i/dt = -\Delta c_i/\tau. \quad (1)$$

Δc_i bedeutet die Abweichung der Momentankonzentration des Reaktionspartners i von seinem neuen Gleichgewichtswert. Die Extinktionsänderungen wurden sowohl bei der Absorptionsbande des Murexidkomplexes (Abnahme der Extinktion nach erfolgtem T-Sprung) als auch bei derjenigen des freien Murexids (Zunahme der Extinktion nach dem T-Sprung) gemessen. Beide Messungen lieferten jeweils bei allen untersuchten Metall-Ionen dieselben τ -Werte. τ war ausserdem unabhängig vom pH-Wert der Lösungen im Bereich 3,7–5,0, was nicht erstaunlich ist, denn die Komplexe H₄F⁻ wie MH₄F⁺ sind in diesem pH-Bereich aprotisch (H₄F⁻ bedeutet das Purpureat-Anion, welches noch 4 acide Protonen enthält, die aber bei dieser Untersuchung nicht mit ins Spiel kommen). Die meisten Experimente wurden bei pH = 4,0 ausgeführt. Die Ionenstärke betrug $\mu = 0,1\text{M}$ (KNO₃). Die in Tabelle 1 angegebenen τ -Werte sind Mittelwerte mehrerer Messungen (Genauigkeit $\pm 10\%$, in einigen Fällen $\pm 20\%$).

Tabelle 1a. *Relaxationszeiten τ der Reaktionen des Murexids mit Metall-Ionen bei 10°C*
 $\mu = 0,1\text{M}$ (KNO₃), pH = 4,0

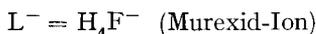
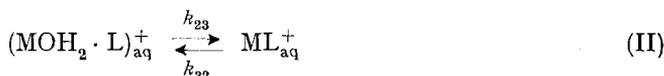
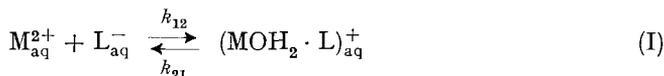
	[M] _t	[H ₄ F] _t	$\tau(\mu\text{s})$		[M] _t	[H ₄ F] _t	$\tau(\mu\text{s})$
Ca ²⁺	2 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴	< 5	Cu ²⁺	5,0 · 10 ⁻⁴	0,5 · 10 ⁻⁴	17,8
	1 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴	< 5		4,0 · 10 ⁻⁴	0,5 · 10 ⁻⁴	22,2
	5 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁴	< 5		2,0 · 10 ⁻⁴	0,5 · 10 ⁻⁴	36,7
Sr ²⁺	4 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁴	< 5	Zn ²⁺	1,0 · 10 ⁻⁴	0,5 · 10 ⁻⁴	62
	5 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴	< 5		0,5 · 10 ⁻⁴	0,5 · 10 ⁻⁴	88
	2 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴	< 5		6,0 · 10 ⁻⁴	0,5 · 10 ⁻⁴	30
Ba ²⁺	1 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴	< 5	Cd ²⁺	4,0 · 10 ⁻⁴	0,5 · 10 ⁻⁴	33
	5 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁴	< 5		3,0 · 10 ⁻⁴	0,5 · 10 ⁻⁴	40
	4 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴	< 5		2,0 · 10 ⁻⁴	0,5 · 10 ⁻⁴	46
Mn ²⁺	2 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴	< 5	Pb ²⁺	1,0 · 10 ⁻⁴	0,5 · 10 ⁻⁴	58
	1 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴	9,4		6,0 · 10 ⁻⁴	0,5 · 10 ⁻⁴	15,5
	2,0 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴	10,4		4,0 · 10 ⁻⁴	0,5 · 10 ⁻⁴	22
	1,5 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴	12		2,0 · 10 ⁻⁴	0,5 · 10 ⁻⁴	35
Co ²⁺	1,0 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴	12	1,0 · 10 ⁻⁴	0,5 · 10 ⁻⁴	56	
	10 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴	507	3,0 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁴	< 5	
	8,0 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴	570	2,0 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁴	< 5	
	5,0 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴	730	1,0 · 10 ⁻⁴	0,7 · 10 ⁻⁴	≤ 5	
	4,0 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴	790				
	1,0 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻⁴	1400				

b) *Chemikalien.* Es wurden *p.A.*-Chemikalien der Firmen FLUKA oder MERCK verwendet. Murexid (Ammonium-purpureat) wurde von SIEGFRIED bezogen. Sämtliche Metallnitrat-Lösungen wurden komplexometrisch standardisiert.

Tabelle 1b. *Relaxationszeiten τ der Reaktionen des Murexids mit Ni^{2+} bei verschiedenen Temperaturen*
 $\mu = 0,1M$ (KNO_3), $pH = 4,0$

t ($^{\circ}C$)	$[M]_t$	$[H_4F]_t$	τ (s)	t ($^{\circ}C$)	$[M]_t$	$[H_4F]_t$	τ (s)
10	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,20	25	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,050
	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,24		$4,0 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,058
	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,30		$3,0 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,083
	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,45		$2,0 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,108
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,70		$1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,166
15	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,13	36	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,019
	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,16		$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,026
	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,20		$2,0 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^{-4}$	0,050
	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,25		$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,083
	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,42				

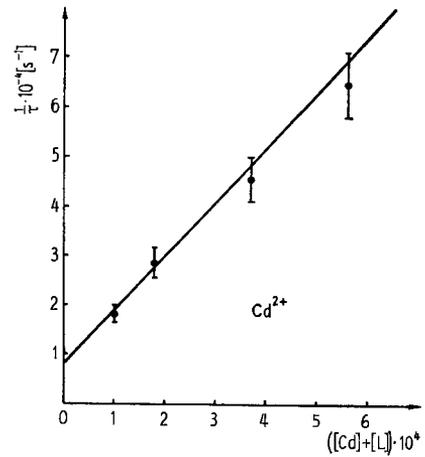
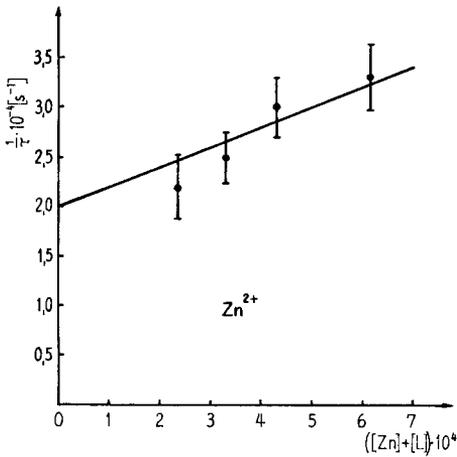
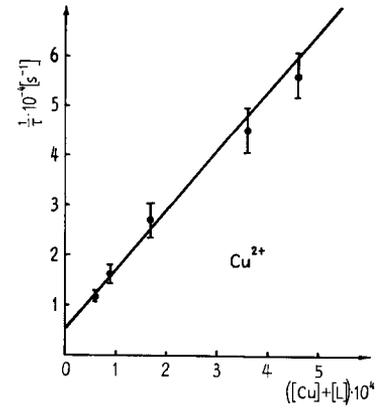
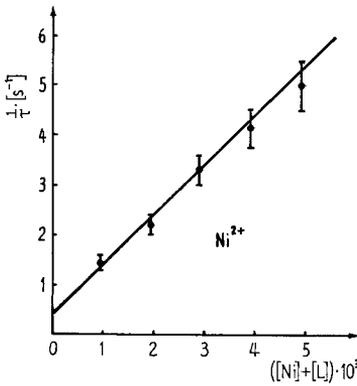
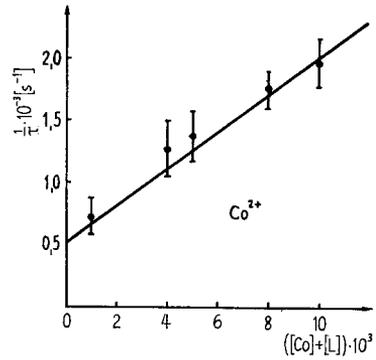
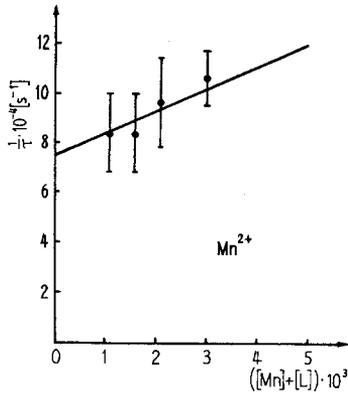
Resultate. – Aus den eingangs erwähnten Untersuchungen [1–4] geht hervor, dass bei der Metallkomplexbildung die Wassermolekeln in den verschiedenen Koordinationsschalen des Metallaquo-Ions stufenweise durch die eintretenden Liganden ersetzt werden. Der Austausch in der inneren Koordinationsschale ist am langsamsten und damit geschwindigkeitsbestimmend. Bei den schnellen vorgelagerten Schritten (diffusionsbestimmte Begegnung der hydratisierten Metall-Ionen und Liganden, Abbau der äusseren Hydratschalen) sind bislang nie spezifisch chemische Einflüsse erkennbar gewesen. Innerhalb derselben Wertigkeitsklasse verlaufen sie in der Grössenordnung übereinstimmend schnell, mit Geschwindigkeitskonstanten von 10^9 – 10^{10} ($M^{-1} \cdot s^{-1}$) bzw. 10^8 – 10^{10} (s^{-1}), und sind mit dem T-Sprung-Verfahren nicht erfassbar. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Chelatkomplexen des Murexids sind die Konzentrationen dieser Zwischenstufen aber sehr klein ($< 10^{-6}M$) und dürften deshalb selbst mit chemischen Relaxationsmethoden kürzeren Auflösungsvermögens schwerlich erfassbar sein. Dagegen lässt sich die Bruttogeschwindigkeit direkt bestimmen, da der Murexidkomplex charakteristisch gefärbt ist. Für die Darstellung des Reaktionsmechanismus ist es deshalb zweckmässig, diese schnellen Vorreaktionen zu einem Ausdruck zusammenzufassen und nur den langsamsten Schritt explizit zu berücksichtigen.



Unter der Voraussetzung, dass in der obigen Darstellung die Gleichgewichtseinstellung der ersten Schritte (I) viel schneller ist als diejenige von (II), d. h. $k_{23} \ll k_{21}$, bekommt man für die messbare langsamere Relaxationszeit τ^3 :

$$1/\tau = k_{23} \frac{k_{12}([M] + [L])}{k_{12}([M] + [L]) + k_{21}} + k_{32} \quad (2)$$

³⁾ Eine ausführliche Erläuterung des Zusammenhangs zwischen $1/\tau$ und den Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonzentrationen findet sich in [1].



Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten τ bei den Systemen $M^{2+} + L^- \rightleftharpoons ML^+$

[M]: Konzentration der freien Metall-Ionen

[L]: Konzentration der freien Murexid-Ionen

τ ist die Zeitkonstante für die Einstellung des gesamten Gleichgewichts ($M_{aq}^{2+} \rightarrow ML_{aq}^{2+}$). Sie bezieht sich nicht allein auf die langsamere Reaktion (II), sondern trägt auch den vorgelagerten schnellen Schritten Rechnung. Die bei den Experimenten verwendeten Konzentrationen von M und L waren immer hinreichend klein, so dass sich $1/\tau$ zu folgendem Ausdruck vereinfacht:

$$1/\tau = K_0 \cdot k_{23} ([M] + [L]) + k_{32}. \quad (3)$$

Die Bruttogeschwindigkeitskonstante ($k_{13} = K_0 \cdot k_{23}$) der Komplexbildung ist somit das Produkt aus der Gleichgewichtskonstante für die Bildung des «outer-sphere»-Komplexes ($K_0 = k_{12}/k_{21}$) und der Geschwindigkeitskonstante der Bildung des «inner-sphere»-Komplexes aus dem «outer-sphere»-Komplex. In der Figur sind von einigen Versuchsserien die $1/\tau$ -Werte gegen die Summe der Konzentrationen des freien M und L aufgetragen. Die Geraden wurden stets so gelegt, dass der Quotient aus Steigung ($= k_{13}$) und Achsenabschnitt auf der Ordinate ($= k_{32}$) denselben Wert bekommt wie die aus Gleichgewichtsmessungen [8] erhaltene Konstante K_{ML} (welche identisch ist mit $K_0 \cdot k_{23}/k_{32}$, wenn k_{12} und k_{21} viel grösser sind als k_{23} und k_{32}). Die gute Korrelation der $1/\tau$ -Werte mit diesen Geraden zeigt, dass innerhalb der Messgenauigkeit die kinetischen Messungen und die Gleichgewichtsmessungen übereinstimmende Werte für die Murexidkomplexbildungskonstante ergeben. In der Tabelle 2 sind die Bruttogeschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion aufgeführt (Genauigkeit: ± 10 –20%), wobei auch die schon früher publizierten Werte aufgenommen wurden.

Tabelle 2. *Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen* $M + L \xrightleftharpoons[k_{31}]{k_{13}} ML$
 $\mu = 0,1M (KNO_3) \text{ pH} = 4,0$

Metall-Ion	$k_{13} (M^{-1} s^{-1})$	$k_{31} (s^{-1})$	(°C)	Metall-Ion	$k_{13} (M^{-1} s^{-1})$	$k_{31} (s^{-1})$	(°C)
Ca ²⁺	$\geq 6 \cdot 10^7$	$\geq 1,6 \cdot 10^5$	10	In ^{3+*}	$2,0 \cdot 10^6$	50	12
Sr ²⁺	$> 6 \cdot 10^7$	$> 6 \cdot 10^5$	10	Sc ^{3+*}	$4,8 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^3$	12
Ba ²⁺	$> 6 \cdot 10^7$	$> 6 \cdot 10^5$	10	Y ³⁺	$1,3 \cdot 10^7$	$5,5 \cdot 10^3$	12
Mn ²⁺	$\sim 9 \cdot 10^6$	$\sim 7,5 \cdot 10^4$	10	La ³⁺	$8,6 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^4$	12
Co ²⁺	$1,5 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^2$	10	Ce ³⁺	$9,5 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^4$	12
Ni ²⁺	$1,0 \cdot 10^3$	0,41	10	Pr ³⁺	$8,6 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^4$	12
	$1,4 \cdot 10^3$	0,8	15	Nd ³⁺	$9,3 \cdot 10^7$	$8,5 \cdot 10^3$	12
	$3,5 \cdot 10^3$	2,5	25	Sm ³⁺	$9,6 \cdot 10^7$	$6,0 \cdot 10^3$	12
	$8,2 \cdot 10^3$	7	36	Eu ³⁺	$8,2 \cdot 10^7$	$5,5 \cdot 10^3$	12
Cu ²⁺	$1,2 \cdot 10^8$	$5,2 \cdot 10^3$	10	Gd ³⁺	$5,2 \cdot 10^7$	$4,3 \cdot 10^3$	12
Zn ²⁺	$2,0 \cdot 10^7$	$2,0 \cdot 10^4$	10	Tb ³⁺	$3,0 \cdot 10^7$	$3,3 \cdot 10^3$	12
Cd ²⁺	$1,1 \cdot 10^8$	$7,8 \cdot 10^3$	10	Dy ³⁺	$1,7 \cdot 10^7$	$2,8 \cdot 10^3$	12
Pb ²⁺	$> 5 \cdot 10^8$	$2,1 \cdot 10^4$	10	Ho ³⁺	$1,4 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^3$	12
				Er ³⁺	$1,0 \cdot 10^7$	$3,4 \cdot 10^3$	12
				Tm ³⁺	$1,1 \cdot 10^7$	$5,0 \cdot 10^3$	12
				Yb ³⁺	$1,1 \cdot 10^7$	$4,3 \cdot 10^3$	12
				Lu ³⁺	$1,3 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^3$	12

*) pH = 3,0

d⁰-Kationen. Neben den Kationen der seltenen Erden waren nur für die schweren Erdalkalien gewisse Daten erhältlich, da beim Mg²⁺ selbst Lösungen der Konzentrationen $[Mg]_t = 0,2M$ und $[H_4F]_t = 10^{-4}M$ keine Relaxationseffekte zeigen, weil die

Assoziat von sehr geringer Stabilität sind ($K_{ML} < 1$). Solche Lösungen verhalten sich bei den T-Sprung-Experimenten wie Murexidlösungen ohne Metall-Ionen. Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} ergaben im untersuchten Konzentrationsbereich sehr deutliche Effekte. Die Relaxationszeiten waren aber durchwegs kleiner als $5 \mu s$, und somit ausserhalb des Zeitbereichs der mit der zur Verfügung stehenden T-Sprung-Anordnung untersucht werden konnte. Die Relaxationszeiten konnten durch Verkleinern der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer nicht wesentlich verlängert werden wegen der zu kleinen Komplexbildungskonstanten. Immerhin konnten mit Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstanten untere Grenzen für k_{13} ermittelt werden.

Übergangsmetall-Ionen. Bereits in der früheren Arbeit wurden die Co- und Ni-Komplexe untersucht. Innerhalb der Messgenauigkeit wurden mit der neuen Messanordnung dieselben Werte für k_{13} und k_{31} erhalten. Beim Ni^{2+} -Ion wurden die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt (10, 15, 25 und $36^\circ C$). Aus der Temperaturabhängigkeit erhielt man die Aktivierungsenergien E_{13} und E_{31} der Hin- und der Rückreaktion: $E_{13} = 13,5 \pm 2$ kcal, $E_{31} = 18,5 \pm 2$ kcal⁴). Daraus ergibt sich für die Wärmetönung der Ni-Murexid-Komplexbildung $\Delta H \sim -5$ kcal/Mol. Dieser Wert stimmt innerhalb der Messgenauigkeit mit dem calorimetrisch bestimmten ΔH überein⁵). Die τ -Werte der Mn-Komplexe liegen nahe an der Grenze des zugänglichen Messbereichs der T-Sprung-Apparatur. Zudem sind die Effekte verhältnismässig klein, weshalb die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten mit einer grösseren Unsicherheit behaftet sind. Ohne Schwierigkeiten konnten die Relaxationszeiten beim Cu-Komplex gemessen werden. Die Effekte waren hier im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich gross.

d¹⁰-Kationen. Die Komplexe der beiden d¹⁰-Kationen Zn^{2+} und Cd^{2+} lieferten bei den angewandten Konzentrationen schöne Relaxationseffekte zwischen 20 und $100 \mu s$, die sehr gut auszuwerten waren. Bei den Pb-Komplexen waren die Effekte zwar gut ausgeprägt, jedoch waren die Zeitkonstanten selbst bei den angegebenen kleinen Konzentrationen kleiner als $5 \mu s$. Man kann deshalb wiederum nur untere Grenzen für die Geschwindigkeitskonstanten angeben. Die einschränkende Voraussetzung $k_{23} \ll k_{21}$ (siehe oben) ist aber bei der Pb-Komplexbildung offenbar nicht mehr erfüllt, so dass beim Pb^{2+} -Ion die Austauschreaktionen in der äusseren und in der inneren Koordinationsschale kinetisch nicht mehr ohne weiteres unterscheidbar sind. Die angegebenen Abschätzungen für k_{13} und k_{31} können darum lediglich die Grössenordnung festlegen. Die Kinetik der Hg^{II} -Murexid-Komplexbildung konnte nicht untersucht werden, da im sauren Milieu, wo noch keine Hg-Hydroxokomplexe auftreten, das Murexid rasch zersetzt wird.

Diskussion

Die sehr schnellen Austauschvorgänge in den äusseren Hydratschalen können derzeit nur bei einigen Sulfato-Komplexen direkt beobachtet und quantitativ erfasst werden. Es besteht aber kein Zweifel, dass immer bei der Metallkomplexbildung in wässriger Lösung solche schnellen Reaktionen dem langsameren Austausch in der

4) Die Aktivierungsenergie für die Reaktion von Ni^{2+} mit Murexid liegt derjenigen für den H_2O -Austausch des Ni^{II} -Aquo-Ions nahe ($\Delta H^\ddagger = 11,6$ kcal/Mol). Auf die Aktivierungsparameter der Murexid-Komplexbildungen soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

5) Unveröffentlichte Messungen.

inneren Hydratschale vorgelagert sind. Es ist nämlich für die Interpretation der kinetischen Resultate stets unerlässlich, «Ionenpaare» («Begegnungs- oder «outer-sphere»-Komplexe) als Zwischenstufen bei der Bildung von «inner-sphere»-Metallkomplexen anzunehmen, wie dies im vorstehenden Abschnitt für die Murexidkomplexe geschehen ist (K_0 in Gleichung (3)). Dabei besteht allerdings die Schwierigkeit, dass die Gleichgewichtskonstante für die Ionenpaarbildung nicht gemessen werden kann. Es ist aber möglich, K_0 recht gut abzuschätzen mittels einer Beziehung, die EIGEN auf Grund der Theorie für diffusionsbestimmte Reaktionen hergeleitet hat [9]. Dieselbe Beziehung hat FUOSS [10] auf Grund anderer, rein statistischer Betrachtungen aufgestellt. Derartige Abschätzungen anhand der EIGEN-FUOSS-Beziehung sind von allen Autoren auf dem Gebiet schneller Metallkomplexbildungen gemacht worden, und es wurde derart möglich, aus der gemessenen Geschwindigkeit des Gesamtprozesses, Aussagen über diejenige des Austausches in der inneren Sphäre zu machen (k_{23}). Die Analyse dieser Daten zeigt, dass die k_{23} -Werte für ein gegebenes Metall-Ion weitgehend unabhängig von der Natur des eintretenden Liganden sind. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt entspricht demnach einem S_N1 -Mechanismus. Die jeweils für ein Metall-Ion mit verschiedenen Liganden erhaltenen k_{23} -Werte stimmen zwar gewöhnlich nicht exakt miteinander überein, doch können die geringfügigen Unterschiede im allgemeinen auf sterische Besonderheiten der untersuchten Liganden zurückgeführt werden. Es ist nämlich zu beachten, dass die EIGEN-FUOSS-Beziehung nur für kugelförmige Reaktionspartner mit Punktladung gilt; d. h. die Individualität der Ionen wird bei diesen Berechnungen von K_0 nicht berücksichtigt. Es besteht deshalb immer eine gewisse Unsicherheit in der Abschätzung von K_0 . Es ist sehr schwierig zu entscheiden, ob Abweichungen für derart ermittelte k_{23} -Werte innerhalb eines Faktors von ca. 5 auf Überforderung der EIGEN-FUOSS-Beziehung zurückzuführen sind. Eine gewisse spezifische Beeinflussung der Geschwindigkeit der Aufbrechung der $M-OH_2$ -Bindung durch den in der äusseren Sphäre assoziierten Liganden kann nicht ausgeschlossen werden. Bei mehrzähligen Liganden besteht zudem das Problem, dass mehrere Wassermolekeln ausgetauscht werden müssen. Vermutlich liegt hier der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei dem Austausch der ersten H_2O -Molekel [11]. Jedenfalls findet man, dass durch den nachfolgenden Austausch der restlichen Wassermolekeln die Grössenordnung der Bruttogeschwindigkeitskonstanten nicht mehr geändert wird.

Das Konzept der kinetischen Ligandenunabhängigkeit wurde besonders detailliert anhand der Ni- und Co-Komplexe mit einer Vielzahl von Liganden geprüft. Die jeweils für ein Metall-Ion erhaltenen k_{23} -Werte variieren dabei lediglich innerhalb einer Grössenordnung. HAMMES und MORRELL [12], CAVASINO [13], PEARSON [14] u. a. haben solche Unterschiede unter dem Gesichtspunkt der Problematik der Bestimmung von K_0 diskutiert.

Eine andere, nicht weniger aufschlussreiche Methode zur Aufklärung der Mechanismen beim Austausch innerhalb der Aquohülle von Metall-Ionen besteht darin, dass anstelle der kinetischen Untersuchung der Komplexbildung einzelner Metall-Ionen mit einer grossen Zahl verschiedener Liganden diejenige der Komplexbildung von möglichst vielen Metall-Ionen verschiedenster Art mit ein und demselben Liganden studiert wird. Dabei erreicht man den Vorteil, dass K_0 bei Metall-Ionen derselben Wertigkeit jeweils gleich gross gesetzt werden darf und die relativen Geschwindigkei-

ten des Wasseraustausches direkt aus den Messresultaten erhältlich sind. Bisher sind jeweils nur kleine Gruppen von Metall-Ionen mit ein und demselben Liganden untersucht worden. WILKINS und Mitarbeiter haben wichtige Untersuchungen mit N-Liganden gemacht, wobei die Komplexbildung von zweiwertigen d^{10} - und Übergangsmetall-Ionen mit Pyridin-2-azo-*p*-dimethylanilin (PAD) [15], 1,10-Phenanthrolin (phen) und 2,2'-Bipyridyl studiert wurde [16] (vgl. Tab. 3). d^0 -Kationen konnten in diese Untersuchungen nicht einbezogen werden, da sie in wässriger Lösung keine Komplexe mit diesen Liganden bilden. Es soll auch auf die ausgezeichnete Unter-

Tabelle 3. *Geschwindigkeitskonstanten der Metallkomplexbildungen*

Metall-Ion	$k_{13}(\text{H}_4\text{F}^-)$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 10°C	$k_{13}(\text{PAD})$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1\text{a}}$ 15°C	$k_{13}(\text{phen})$ $\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1\text{b}}$ 25°C	$k_{23}(\text{SO}_4^{2-})$ $\text{s}^{-1\text{c}}$ 20°C	$k_{23}(\text{IDA}^{2-})$ $\text{s}^{-1\text{d}}$ 20°C	$k_{23}(\text{Ac}^-)$ $\text{s}^{-1\text{e}}$ 20°C	$k_{23}(\text{H}_2\text{O})$ $\text{s}^{-1\text{f}}$ 25°C
Ca^{2+}	$\geq 6 \cdot 10^7$	–	–	$> 5 \cdot 10^7\text{h}$	$3 \cdot 10^8$	–	–
Sr^{2+}	$> 6 \cdot 10^7$	–	–	–	$4 \cdot 10^8$	–	–
Ba^{2+}	$> 6 \cdot 10^7$	–	–	–	$7 \cdot 10^8$	–	–
Mn^{2+}	$9 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5\text{g}$	$4 \cdot 10^6$	–	–	$3,1 \cdot 10^7$
Co^{2+}	$1,5 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	–	–	$1,4 \cdot 10^6$
Ni^{2+}	$1,0 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^4$	–	–	$2,7 \cdot 10^4$
Cu^{2+}	$1,2 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$	$\geq 10^7$	$> 10^7$	–	$3 \cdot 10^8$	–
Zn^{2+}	$2,0 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^6$	$\sim 2 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^7$	–	$3 \cdot 10^7$	–
Cd^{2+}	$1,1 \cdot 10^8$	$\sim 1 \cdot 10^7$	$\sim 7 \cdot 10^6$	$> 10^8$	–	$3 \cdot 10^8$	–
Pb^{2+}	$> 5 \cdot 10^8$	–	–	–	–	–	–

a) Zitat [15] e) Zitat [2] g) 11°C
b) Zitat [16] d) Zitat [18] (IDA = Iminodiacetat) f) Zitat [19] h) $k(\text{CrO}_4^{2-})$

suchung von MARGERUM und Mitarbeitern über die Komplexbildung von d^0 -, d^{10} - und Übergangsmetall-Ionen mit dem Cyclohexan-diaminotetraacetat-Ion hingewiesen werden [17]. Es hat sich aber gezeigt, dass die Mechanismen bei der Komplexbildung mit diesem Chelat-Liganden teilweise sehr kompliziert sind, und der Austritt einer H_2O -Molekel aus der inneren Koordinationssphäre des Metall-Ions nicht immer geschwindigkeitsbestimmend ist.

Das Murexid-Ion mit den Ligandatomen O und N besitzt eine universelle Koordinationstendenz [8], und die Stabilitäten seiner Metallkomplexe sind von solchem Ausmass, dass die kinetische Untersuchung mittels T-Sprungmethode ohne Schwierigkeiten erfolgen kann. Zum ersten Mal kann somit die charakteristische Eigenschaft der kinetischen Labilität der Metall-Wasser-Bindung anhand der Komplexbildung mit ein und demselben Liganden für eine grosse Zahl 2- und 3-wertiger Metall-Ionen verschiedensten Koordinationscharakters bestimmt werden. In Tab. 3 sind die Geschwindigkeitskonstanten der Komplexbildung von einigen Liganden mit jeweils mehreren zweiwertigen Metall-Ionen aufgeführt. Bei den Konstanten, die mittels T-Sprung- oder «stopped-flow»-Methode erhalten wurden, handelt es sich um Bruttogeschwindigkeitskonstanten (k_{13}). Bei den Geschwindigkeitskonstanten k_{23} handelt es sich um Ergebnisse, die aus Schallabsorptionsmessungen erhalten wurden. Die Daten der Tabelle 3 lassen erkennen, dass die Geschwindigkeit der Komplexbildung mit Murexid in folgender Reihe von links nach rechts zunimmt:



Dieselbe Sequenz – innerhalb der Gruppe, die jeweils untersucht werden konnte – findet man auch mit den andern Liganden. Weiter fügt sich der Austausch von Wasser gegen Wasser zwanglos ein (^{17}O -NMR.) [19].

Da der Austausch in der inneren Sphäre offenbar eine S_N1 -Reaktion ist, sollte k_{23} nur vom Metall-Ion, nicht aber vom Liganden abhängen. Mit k_{23} -Werten der ^{17}O -NMR.- sowie der Sulfatkomplex-Untersuchung mit Schallabsorption kann man deshalb aus den Daten der Tabelle 3 die Gleichgewichtskonstante K_0 des «outer-sphere»-Komplexes für die verschiedenen untersuchten Liganden ausrechnen, und es ist interessant, die Murexid-Resultate mit denjenigen aus der EIGEN-FUOSS-Beziehung zu vergleichen. Es zeigt sich dabei, dass die Theorie (EIGEN-FUOSS) etwas grössere K_0 -Werte liefert ($K_0 \approx 2$), als man sie aus den Daten der Tabelle 3 erhalten kann ($K \approx 0,8$, ausgenommen beim Ni^{2+} , wo man für K_0 nur 0,2 findet – siehe auch Tab. 2). Die Diskrepanz ist in der erwarteten Richtung und Grössenordnung, da die EIGEN-FUOSS-Beziehung für kugelsymmetrische Ionen abgeleitet worden ist. Weiter muss man bedenken, dass nicht alle der miteinander kombinierten Zahlen bei derselben Temperatur und ionalen Stärke erhalten worden sind.

Die Reihe der charakteristischen Austauschgeschwindigkeiten wurde schon wiederholt unter dem Gesichtspunkt der Elektronenkonfigurationen und Ionenradien diskutiert [2]. In diesem Zusammenhang soll nur darauf hingewiesen werden, dass auch die Murexid-Untersuchung zeigt, dass d^{10} -Kationen gegenüber d^0 -Kationen vergleichsweise schnell reagieren, sofern man deren Ionenradien als Kriterium für die Stellung in dieser kinetischen Reihe betrachtet. Offenbar ist die Art der Metall-Wasser-Bindung bei d^0 - und d^{10} -Kationen verschieden, so dass die Überführung in den Übergangszustand bei d^{10} -Aquo-Ionen weniger Energie benötigt als bei d^0 -Aquo-Ionen (und teilweise – solange keine Ligandfeld-Stabilisierungseffekte im Spiele sind – auch bei Übergangs-Kationen). H_2O ist ein universeller Ligand im Sinne der Klassifizierung von SCHWARZENBACH [20], wobei natürlich der «harte» Charakter [21] überwiegt. Die Bindung der harten Base H_2O mit den weichen d^{10} -Kationen ist offensichtlich kinetisch labiler als diejenige mit harten d^0 -Kationen. Auch andere weiche Säuren wie Ag^+ , Hg^{2+} usw. reagieren aussergewöhnlich schnell. Man muss aber sagen, dass der A- und B-Charakter [20] [22] dieser Metall-Ionen in der Geschwindigkeit der Komplexbildung relativ wenig zum Ausdruck kommt. Die Individualität der Metall-Ionen kommt sonst ganz deutlich in der Geschwindigkeit der Komplexbildung zum Vorschein, und zwar noch deutlicher als etwa in den Stabilitätskonstanten der Komplexe. (Die thermodynamische Stabilität wirkt sich vor allem in k_{32} aus.) Ganz anders ist es bei Metall-Ionen, die beim Austausch in der inneren Koordinationsschale einen S_N2 -Mechanismus bevorzugen. Das «Hart-Weich-Prinzip» eignet sich dort vorzüglich zur Interpretation des kinetischen Geschehens.

In Tab. 3 sind keine dreiwertigen Metall-Ionen aufgeführt, weil bislang noch keine kinetischen Daten über die Komplexbildung dieser Ionen veröffentlicht wurden, die mit denen der Murexid-Untersuchung unmittelbar verglichen werden können. MARGERUM und Mitarbeiter [23] haben zwar die kinetischen Untersuchungen der Reaktion des Cyclohexan-diaminotetraacetat-Ions mit Metall-Ionen auf die seltenen Erden ausgedehnt. Es besteht hier aber die bereits erwähnte «Schwierigkeit», dass aus den experimentell erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten nicht ohne weiteres

auf die Austauschgeschwindigkeit in der inneren Hydratschale der Lanthaniden geschlossen werden kann. In der früheren Veröffentlichung [5] wurde die Vermutung ausgesprochen, dass die gemessenen Bruttogeschwindigkeitskonstanten (vgl. k_{13} in Tab. 2) gute Richtwerte für die Grössenordnung der charakteristischen Austauschgeschwindigkeitskonstanten der Aquo-Ionen der seltenen Erden darstellen. Da die vorliegende Untersuchung zeigt, dass die k_{13} -Werte für die Murexid-Komplexbildung mit den zweiwertigen Ionen in der Tat charakteristisch sind für die Metall-Ionen, wird diese Vermutung erheblich gestützt. Ausserdem ist zu bemerken, dass die Geschwindigkeitskonstante $k_{23}(\text{H}_2\text{O})$ für den Austausch einer H_2O -Molekel in der inneren Hydratschale des Gd^{3+} -Ions mit den freien H_2O -Molekeln von derselben Grössenordnung ist. Mit der Annahme, dass die Koordinationszahl des Gd^{3+} -Ions 9 beträgt, erhielten CONNICK und MARIANELLI [24] für $k_{23}(\text{H}_2\text{O}) = 9 \cdot 10^8$ (s^{-1}). Auch beim Dy^{3+} -Aquo-Ion wurde eine H_2O -Austauschgeschwindigkeitskonstante von derselben Grössenordnung gefunden [25].

Sc^{3+} , Y^{3+} und die Ionen der schweren Lanthaniden reagieren um einige Grössenordnungen schneller, als man auf Grund der charakteristischen Austauschgeschwindigkeiten der zweiwertigen Metall-Ionen erwarten könnte. Für ein dreiwertiges Erdmetall-Ion wäre wegen der höheren Ladung eine geringere Austauschgeschwindigkeit als bei den zweiwertigen Erdalkali-Ionen von vergleichbarem Radius zu erwarten. Die Geschwindigkeiten der Murexid-Komplexbildungen zeigen aber, dass dies nicht der Fall ist. Die höheren Austauschgeschwindigkeiten sind sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Koordinationszahlen bei diesen dreiwertigen d^0 -Kationen grösser sind als bei den entsprechenden zweiwertigen. Die charakteristischen Austauschgeschwindigkeiten sind nur dann direkt vergleichbar, wenn die inneren Koordinationsschalen analoge Strukturen besitzen [5]. Aus der kinetischen Untersuchung der dreiwertigen Metall-Ionen kann die wichtige Schlussfolgerung gezogen werden, dass sich die Aquo-Ionen von Al^{3+} , Ga^{3+} und In^{3+} von denen des Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} und der Lanthaniden grundlegend durch viel kleinere Austauschgeschwindigkeiten unterscheiden⁶⁾. Die Aquo-Ionen der ersten Gruppe besitzen sehr wahrscheinlich alle eine Koordinationszahl von 6, während diejenigen der letzteren grössere Koordinationszahlen aufweisen.

Während der Vorbereitung dieses Manuskriptes erschien eine Veröffentlichung von BEWICK und ROBERTSON [27] über die Kinetik der Komplexbildung von Cu^{2+} und Zn^{2+} mit Murexid. Diese Autoren führten die T-Sprung-Experimente in Gegenwart beträchtlicher Konzentrationen von Sulfat-Ionen aus, wobei sie aber offensichtlich nicht berücksichtigten, dass sowohl Zn^{2+} als auch Cu^{2+} Sulfato-Komplexe von erheblicher Stabilität bilden [3]. So ist es nicht verwunderlich, dass die von ihnen ermittelten Stabilitätskonstanten verhältnismässig klein sind. Die gemessenen Relaxationszeiten führten BEWICK und ROBERTSON auf Reaktionssysteme analog zu (I) und (II) zurück, ohne irgendwelche Kopplung mit den freien und komplexierten SO_4^{2-} -Ionen zu berücksichtigen. Eine solche Interpretation ist zweifellos nicht gerechtfertigt.

Die Temperatursprung-Apparatur wurde aus Mitteln des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt-Nr. 3815) angeschafft.

Herrn Prof. G. SCHWARZENBACH möchte ich für das Interesse an dieser Arbeit und die zahlreichen Diskussionen danken.

⁶⁾ Bctr. Al^{3+} vgl. [2]; bctr. Ga^{3+} [26].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. EIGEN & L. DE MAEYER, in «Technique of Organic Chemistry» (A. WEISSBERGER, Ed.), 2nd Ed., Vol. VIII/2, Interscience, New York 1963.
- [2] M. EIGEN & R. WILKINS, in «Mechanisms of Inorganic Reactions», Advances in Chemistry, Series 49, American Chemical Society, Washington, D.C., 1965.
- [3] M. EIGEN & K. TAMM, Ber. Bunsenges. physikal. Chem. *66*, 93 (1962).
- [4] M. EIGEN, Pure appl. Chemistry *6*, 97 (1963).
- [5] G. GEIER, Ber. Bunsenges. physikal. Chem. *69*, 617 (1965).
- [6] M. EIGEN, persönliche Mitteilung.
- [7] N. PURDIE & C. A. VINCENT, Proceedings of the 9th International Conference on Coordination Chemistry, Verl. Helv. Chim. Acta, Basel 1966, S. 378.
- [8] G. GEIER, Helv. *50*, 1879 (1967).
- [9] M. EIGEN, Z. physikal. Chem. NF *3/4*, 176 (1954).
- [10] R. M. FUOSS, J. Amer. chem. Soc. *80*, 5059 (1958).
- [11] G. G. HAMMES & J. I. STEINFELD, J. Amer. chem. Soc. *84*, 4639 (1962); M. EIGEN, Ber. Bunsenges. physikal. Chem. *67*, 753 (1963).
- [12] G. G. HAMMES & M. L. MORRELL, J. Amer. chem. Soc. *86*, 1497 (1964).
- [13] F. P. CAVASINO, Ricerca sci. *35 (II-A)*, 1120 (1965); J. phys. Chem. *69*, 4380 (1965).
- [14] R. G. PEARSON, P. ELLGEN, Inorg. Chemistry *6*, 1379 (1967).
- [15] R. WILKINS, Inorg. Chemistry *3*, 520 (1964).
- [16] R. H. HOLYER, C. D. HUBBARD, S. F. A. KETTLE & R. WILKINS, Inorg. Chemistry *4*, 929 (1965).
- [17] D. W. MARGERUM, P. J. MENARDI & D. L. JANES, Inorg. Chemistry *6*, 283 (1967).
- [18] M. EIGEN & G. MAASS, Z. physikal. Chem. NF *49*, 163 (1966).
- [19] T. J. SWIFT & R. E. CONNICK, J. chem. Physics *37*, 307 (1962).
- [20] G. SCHWARZENBACH, Experientia, Suppl. V, 162 (1956); G. SCHWARZENBACH & M. SCHELLENBERG, Helv. *48*, 28 (1965).
- [21] R. G. PEARSON, J. Amer. chem. Soc. *85*, 3533 (1963); Science *151*, 172 (1966).
- [22] S. AHLAND, J. CHATT & N. R. DAVIES, Quart. Rev. *12*, 265 (1958).
- [23] D. W. MARGERUM, persönliche Mitteilung.
- [24] R. MARIANELLI, Ph. D. Thesis, University of California, Berkeley 1966.
- [25] J. REUBEN & D. FIAT, Weizmann Institut, Rehovoth, persönliche Mitteilung.
- [26] W. KRUSE, MPI Göttingen, persönliche Mitteilung.
- [27] A. BEWICK & P. M. ROBERTSON, Trans. Farad. Soc. *63*, 678 (1967).

11. Contribution à l'étude des acides de CLEVE

Le système quinaire $\text{Na}^+\text{-Mg}^{++}$ -amino-1-naphtalène-sulfonate-6-amino-1-naphtalène-sulfonate-7-Cl- H_2O entre 0° et 75° par A. C. ROCHAT¹⁾ et R. FLATT †Institut de Chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne
(Directeur: Prof. G. BRUNISHOLZ)

(28. XI. 67)

Summary. The solubility diagram of the quinary system $\text{Na}^+\text{-Mg}^{++}$ -1-aminonaphtalene-6-sulfonate-1-aminonaphtalene-7-sulfonate-Cl- H_2O has been partially investigated between 0° and 75° .

From this diagram a simple and effective procedure to separate the two CLEVE's acids has been calculated, with yields in acid 1.7 (extracted as sodium salt) of 95.1% and in acid 1.6 (obtained as magnesium salt) of 70.0%.

¹⁾ Adresse actuelle: Chemische Entwicklungsabteilung der J. R. GEIGY AG., 4133 Schweizerhalle, BL.