

Die Säuren Nr. 1–15 sind wenig wasserlöslich. Ihre Natrium- und N-Methylglucamin-Salze dagegen lösen sich im allgemeinen zu mehr als 50 g/100 ml Wasser von 20°. Ausnahmen: Nr. 6: Na-Salz: 15–18% (g/v). Nr. 12: N-Methylglucaminsalz: ~35% (g/v). Nr. 14: N-Methylglucaminsalz: ~15% (g/v); Na-Salz: ~25% (g/v).

LITERATURVERZEICHNIS

[1] J. Hoppe, A. Larsen & F. Coulston, J. Pharmacology 116, 394 (1956).
 [2] Med.-Wissenschaftl. Abteilung von Byk-Guiden-Lomborg, Arzneimittelforschung 14, 291 (1964).
 [3] J. O. Hoppe, J. Amer. pharmaceut. Assoc., Sci. Ed. 48, 368 (1959); 45, 433 (1940).
 [4] P. Diedrich [Schering AG], DBP. Nr. 1125587.
 [5] H. Holtermann, L. G. Haugen, V. Nordal & J. L. Haavaldsen [Nyegaard & Co.], USP. 3178473.
 [6] G. B. Hoey [Mallinckrodt Chemical Works], Schwz. P. 424751.
 [7] J. H. Ackerman, G. M. Laidlaw & G. A. Snyder, Tetrahedron Letters 44, 3879, 4487 (1969).
 [8] R. Barke, «Röntgenkontrastmittel», S. 277, G. Thieme, Leipzig 1970.
 [9] Schering AG, DBP. 970133.

275. L'action de l'ammoniac sur l'hydroxyde de cadmium et la stabilité des complexes en milieu aqueux

par A. O. Gübeli et R. Taillon

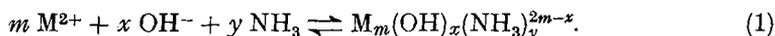
Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Laval, Québec, Canada

(17 V 71)

Summary. The solubility of precipitated Cd(OH)₂ was determined at 25°C in 1 M NaClO₄, as a function of pH and of the ammonia content of the solutions. Formation constants were obtained for the following hydroxo, ammine and hydroxo-ammine complexes: CdOH⁺, Cd(OH)₂, Cd(OH)₃²⁻, CdNH₃²⁺, Cd(NH₃)₂²⁺, Cd(NH₃)₃²⁺ and Cd(OH)₂NH₃. The solubility product of the hydroxide was also calculated.

The presence of polynuclear species was investigated by titrimetric determinations of the hydrogen ion concentration at constant metal concentration.

Développement théorique. – Lorsqu'on précipite l'hydroxyde d'un métal bivalent en présence ou non d'ammoniac, la formation des complexes en solution peut être représentée par l'équilibre



Si on définit la constante de formation cumulative par l'expression (2),

$$\beta_{mxy} = \frac{[M_m(OH)_x(NH_3)_y^{2m-x}]}{[M^{2+}]^m [OH^-]^x [NH_3]^y} \tag{2}$$

la concentration totale de métal en solution peut s'exprimer par

$$[M]_{tot} = \sum_{m=1}^M \sum_{x=0}^X \sum_{y=0}^Y m \beta_{mxy} [M^{2+}]^m [OH^-]^x [NH_3]^y \tag{3}$$

En y introduisant le produit de solubilité de l'hydroxyde (K_{so}) et la constante d'autoprotolyse de l'eau (K_e), on obtient

$$[M]_{tot} = \sum_{m=1}^M \sum_{x=0}^X \sum_{y=0}^Y mD [H^+]^{2m-x} [NH_3]^y \quad (4)$$

si $D = \beta_{mxy} K_{so}^m K_e^{x-2m}$.

La concentration totale d'ammoniac en solution peut s'écrire

$$[NH_3]_{tot} = [NH_3] + [NH_4^+] + [NH_3]_{lié}. \quad (5)$$

Dans les régions où la solubilité du métal est faible par rapport à la concentration totale de ligand, on peut négliger le dernier terme de l'équation (5) et exprimer $[NH_3]$ par la relation

$$[NH_3] = [NH_3]_{tot} (k_a / (k_a + [H^+])), \quad (6)$$

où k_a représente la constante de dissociation de l'ion ammonium ($10^{-9,3}$ [1]).

L'équation (4) devient alors:

$$[M]_{tot} = \sum_{m=1}^M \sum_{x=0}^X \sum_{y=0}^Y mD [H^+]^{2m-x} [NH_3]_{tot}^y (k_a / (k_a + [H^+]))^y. \quad (7)$$

Les dérivées partielles de cette expression sont présentées au tableau. Ces pentes théoriques correspondent aux espèces de formule générale $M_m(OH)_x(NH_3)_y^{2m-x}$ et sont reliées à la charge des complexes prédominants en solution.

Pentes caractéristiques pour l'espèce générale

$$[M]_{tot} = [M_m(OH)_x(NH_3)^{2m-x}] \quad (M = \text{métal bivalent})$$

Pentes \ Régions	pH < p <i>k</i> _a	pH > p <i>k</i> _a
$(\delta pM_{tot} / \delta pH)_{pNH_3_{tot}}$	$2m-x-y$	$2m-x$
$(\delta pM_{tot} / \delta pNH_3_{tot})_{pH}$	y	y

Le produit de solubilité étant une constante, la concentration de l'ion métallique est toujours fixée par le pH. Il est alors impossible d'obtenir suffisamment de données pour déterminer l'influence des espèces polynucléaires. Ces dernières auront les mêmes combinaisons de pentes théoriques que les complexes mononucléaires si elles possèdent la même charge ou, en d'autres termes, si la différence entre leurs formules respectives est égale à une ou plusieurs unités $M(OH)_2$ [2].

Dans certains cas particuliers, la méthode de solubilité pourrait indiquer la présence d'espèces polynucléaires en solution, si les pentes observées étaient incompatibles avec les complexes mononucléaires; par exemple, des pentes supérieures à (+2) en fonction du pH dans le cas de l'hydroxyde d'un métal bivalent.

De façon générale, ce traitement s'applique seulement aux espèces mononucléaires, et l'influence des espèces condensées doit être ou négligeable ou déterminée par une autre méthode.

En supposant $m = 1$, les équations des dérivées partielles donnent les valeurs des pentes caractéristiques des complexes mononucléaires simples et mixtes. Chaque espèce possède une combinaison différente de pentes, de telle sorte qu'il est possible,

en étudiant les régions de pH où le précipité existe, et ceci dans un intervalle assez étendu de la concentration totale de ligand, d'identifier les complexes se formant en concentration prédominante en solution [1].

Partie expérimentale. – Les solutions d'équilibre furent préparées à partir d'une solution de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$, obtenue par dissolution de $\text{CdCO}_3(\text{s})$ dans HClO_4 dilué suivie d'un entraînement du CO_2 par de l'azote à 60°C pendant 24 h.

Après la précipitation de l'hydroxyde de cadmium par NaOH , on ajouta selon chaque cas une quantité déterminée d'ammoniac 1 N. Les pH furent fixés approximativement avec NaOH ou HClO_4 , puis tous les échantillons furent portés à un volume connu en présence de NaClO_4 1 M.

Agitées durant les premiers jours, on laissa ensuite reposer les solutions afin que le précipité pût se déposer complètement au fond des récipients. Après 7 à 8 jours d'équilibre, la concentration totale de cadmium en solution fut déterminée, et le pH, mesuré à l'aide d'un couple d'électrodes verre-calomel reliées par un pont d'agar-agar dans NaClO_4 1 M.

Pour les concentrations supérieures à 10^{-3}M , l'analyse quantitative du cadmium fut effectuée au moyen d'EDTA à pH 10 avec l'indicateur noir ériochrome T. Pour les concentrations plus faibles, on utilisa une extraction à l'aide de la dithizone ou diphénylthiocarbazone, méthode mise au point par *Saltzman* [3]. Elle consiste à agiter dans une fiole à extraction 50 ml d'une solution contenant entre 1 et $10\ \mu\text{g}$ de cadmium, 10 ml d'une solution aqueuse d'acide tartrique à 2% et 5 ml de chloroforme. Après décantation de la phase organique, l'élimination du chloroforme est rendue plus complète par entraînement avec de l'azote. A la solution aqueuse résultante on ajoute 0,3 ml d'hydroxylamine à 20% dans l'eau, 15 ml de dithizone (8 mg/l CHCl_3) et 5 ml d'une solution aqueuse à 40% en NaOH et 0,05% en KCN . La densité optique de la phase organique extraite est mesurée à 518 nm dans des cuvettes de deux cm, par rapport à un témoin contenant les réactifs. Les lectures furent prises à l'aide d'un appareil *Unicam* SP-600.

Le système solution- $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ fut étudié seul et en présence d'ammoniac aux quatre concentrations suivantes: $[\text{NH}_3]_{\text{tot}} = 0,02; 0,04; 0,1$ et $0,25\text{M}$.

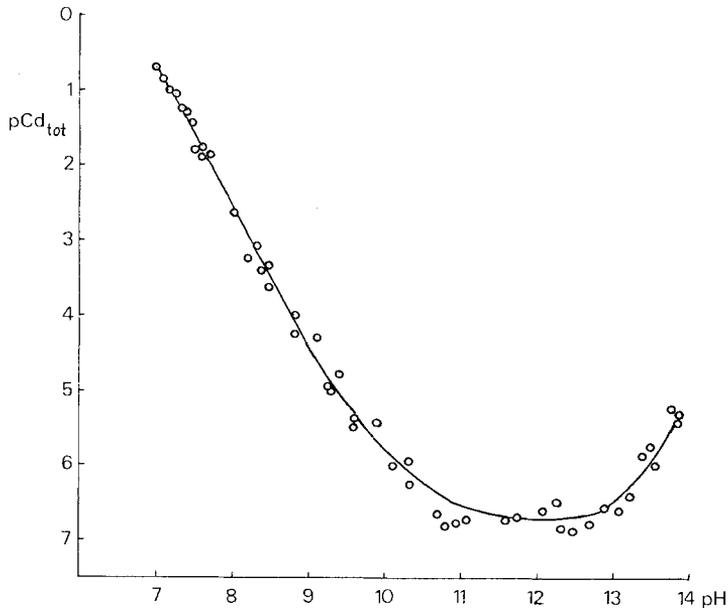


Fig. 1. Courbe de solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ en fonction du pH
Cercles: résultats expérimentaux. Courbe calculée à partir des β_{x0} obtenues

Résultats. - 1. *Hydroxo-complexes.* La courbe de solubilité de l'hydroxyde seul, figure 1, montre successivement des pentes de (+2), (+1), (0) et (-2) indiquant la présence en solution d'espèces de charges correspondant à ces valeurs. Dans la région de pente (+2), il est possible de vérifier par des titrages potentiométriques si cette espèce de charge $2+$ est reliée à Cd^{2+} ou à $\text{Cd}(\text{Cd}(\text{OH})_2)_{m-1}^{2+}$.

De tels systèmes ont été analysés par *Sillén* [4] et *Rossotti & Rossotti* [2] en termes d'une série de complexes polynucléaires formés entre un groupe central, appelé noyau, et des ligands hypothétiquement complexes, nommés chaînes. Leur méthode consiste à effectuer des titrages potentiométriques dans des solutions de concentrations métalliques totales différentes. Si de telles espèces noyau-chaînes existent en solution, les courbes Z en fonction de $(-\log [\text{H}^+])$, où $Z := [\text{OH}^-]_{\text{lib}}/[\text{M}]_{\text{tot}}$, seront décalées parallèlement à l'axe $(-\log [\text{H}^+])$ et la pente $(\delta \log [\text{M}]_{\text{tot}}/\delta \log [\text{H}^+])_z$ sera fonction de leur composition.

Pour appliquer cette méthode, nous avons prélevé des échantillons des solutions en équilibre avec $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s})$ entre pH 7 et 8. Ces échantillons ont été titrés avec HClO_4 .

Quelques exemples peuvent illustrer notre méthode pour $[\text{Cd}]_{\text{tot}} = 0,1 \text{ M}$. Les solutions ont été mélangées de la façon suivante:

Point #1: 10 ml de solution saturée à pH 7,2, 0,1 ml HClO_4 0,025 M ($\mu = 1$), 0,9 ml NaClO_4 1 M.

Point #2: 10 ml de solution saturée à pH 7,2, 0,2 ml HClO_4 0,025 M ($\mu = 1$), 0,8 ml NaClO_4 1 M, etc.

Le pH de chacune de ces solutions fut mesuré 48 heures après leur préparation. Les résultats obtenus montrent que le taux d'hydrolyse de l'ion Cd^{2+} est très bas. Pour la solution la plus concentrée en cadmium, $[\text{Cd}]_{\text{tot}} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ M}$ à pH = 7, la valeur maximum de Z est approximativement 0,005. L'effet tampon très faible de ces solutions entraîne beaucoup d'imprécision sur les valeurs de Z , de telle sorte que les courbes de Z en fonction de $(-\log [\text{H}^+])$ sont à toutes fins pratiques peu significatives. Toutefois, ces résultats sont suffisants pour confirmer la prédominance de l'ion Cd^{2+} dans cette région de la courbe de solubilité.

La concentration totale de cadmium en solution étant beaucoup plus faible dans les régions de pentes (+1), (0) et (-2), on a interprété les résultats expérimentaux en tenant compte seulement des complexes mononucléaires: CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ et $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$.

Calcul des constantes. L'identification des espèces prédominantes en solution nous permet d'écrire

$$[\text{Cd}]_{\text{tot}} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdOH}^+] + [\text{Cd}(\text{OH})_2] + [\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}], \quad (8)$$

et à l'aide de l'équation (7), on obtient

$$[\text{Cd}]_{\text{tot}} = K_{so}[\text{H}^+]^2 K_e^{-2} + \beta_{10} K_{so} [\text{H}^+] K_e^{-1} + \beta_{20} K_{so} + \beta_{40} K_{so} K_e^2 [\text{H}^+]^{-2}. \quad (9)$$

Puisque pour ce système $m = 1$, nous avons posé que $\beta_{mxy} = \beta_{xy}$. Si nous définissons $A_0 = [\text{Cd}]_{\text{tot}}$, $A_{00} = [\text{H}^+]^2 K_e^{-2}$, $A_{10} = [\text{H}^+] K_e^{-1}$, $A_{20} = 1$, $A_{40} = [\text{H}^+]^{-2} K_e^2$, l'équation (9) devient

$$A_0 = K_{so} A_{00} + \beta_{10} K_{so} A_{10} + \beta_{20} K_{so} A_{20} + \beta_{40} K_{so} A_{40}. \quad (10)$$

Pour chaque point expérimental, on peut calculer les valeurs des différents coefficients A de l'équation (10), et au moyen de ceux-ci il est possible de former des systèmes de quatre équations à quatre inconnues, qui, une fois résolus, donnent les valeurs des quatre constantes.

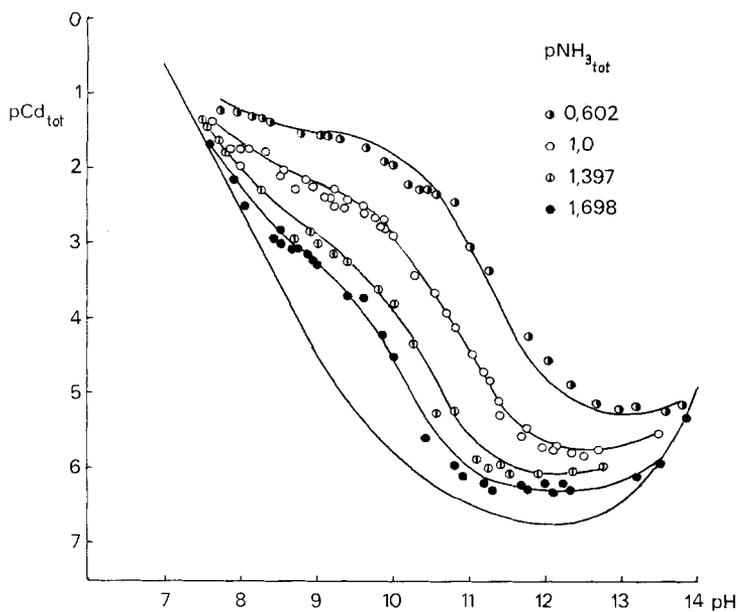


Fig. 2. Courbes de solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ en fonction du pH et en présence de différents excès d'ammoniac

Cercles: résultats expérimentaux. Courbes calculées à partir des β_{x0} et β_{xy}

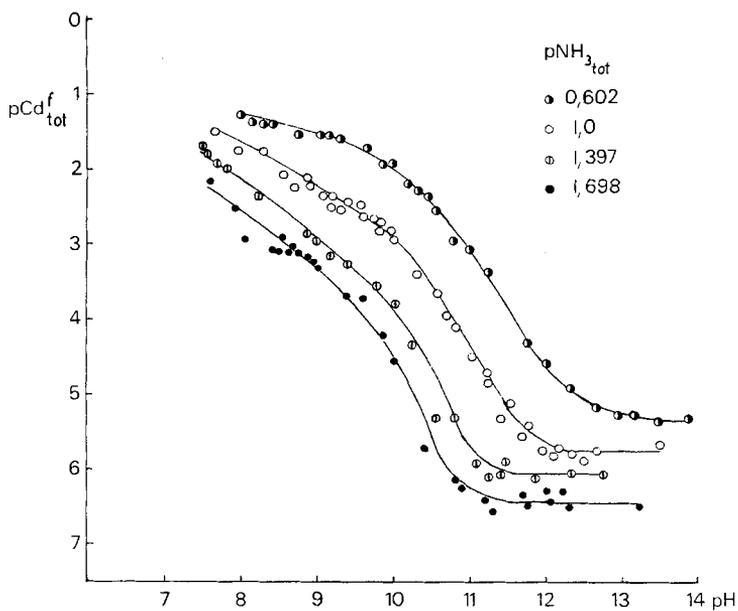


Fig. 3. Solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ en fonction du pH à divers $\text{pNH}_{3\text{tot}}$

On obtient comme valeurs moyennes: $pK_{so} = 14,6$ ($\sigma = \pm 0,1$), $-p\beta_{10} = 4,7$ ($\sigma = \pm 0,2$), $-p\beta_{20} = 7,8$ ($\sigma = \pm 0,2$), $-p\beta_{40} = 9,7$ ($\sigma = \pm 0,2$), dans NaClO_4 1 M et à 25°C .

Ces constantes, introduites dans l'équation (9), nous ont permis de tracer la courbe apparaissant à la figure 1.

2. *Ammine- et hydroxo-ammine-complexes.* Aux faibles concentrations d'ammoniac, les résultats expérimentaux représentés à la figure 2 coïncident en milieu neutre et aux pH très alcalins avec ceux de l'hydroxyde seul. De plus, on note un accroissement de solubilité à mesure qu'on augmente la concentration d'ammoniac en solution. De ces deux faits on peut conclure que, très probablement, le solide est le même dans tous les cas étudiés et qu'il y a formation d'espèces aminées ou hydroxo-amminées.

Identification des complexes présents en solution. Puisque le taux d'hydrolyse est extrêmement faible pour l'hydroxyde seul et que la présence de l'ammoniac en excès complique énormément les titrages potentiométriques, nous avons fait l'hypothèse que seules les espèces mononucléaires étaient présentes en solution.

De plus, pour faciliter l'interprétation des courbes de solubilité, nous avons représenté à la figure 3 les valeurs de $p\text{Cd}_{tot}^f$ en fonction du pH, résultant de la soustraction du cadmium attribuable à Cd^{2+} et aux espèces hydroxylées simples du $p\text{Cd}_{tot}$ de la figure 2.

Les courbes de la figure 3 présentent des paliers en milieu alcalin et, dans la même région de pH, une pente de (+1) selon le $p\text{NH}_{3tot}$. Ces deux observations nous permettent d'identifier l'espèce $\text{Cd}(\text{OH})_2\text{NH}_3$.

Après le pK_a et pour $p\text{Cd}_{tot}^f > 3,5$, on observe une pente de (+2) selon le pH et une pente passant de (+2) à (+3) puis à (+3,7) selon le $p\text{NH}_{3tot}$. Ces variations caractérisent les complexes $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ et $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$.

Enfin, même si $[\text{NH}_3]_{lib}$ n'est pas négligeable par rapport à $[\text{NH}_3]_{tot}$ avant le pK_a et pour les concentrations d'ammoniac égales à 0,02 et 0,04 M, la seule espèce pouvant expliquer une pente entre (0) et (+1) selon le pH et de (+1) selon le $p\text{NH}_{3tot}$ est CdNH_3^{2+} , parce que la diminution de $[\text{NH}_3]$ avec l'augmentation de $[\text{Cd}]_{tot}$ entraînerait des pentes selon le pH de plus en plus négatives pour tous les autres complexes mononucléaires possibles.

Calcul des constantes. La connaissance des espèces en solution permet d'écrire

$$[\text{Cd}]_{tot}^f = [\text{CdNH}_3^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{Cd}(\text{OH})_2\text{NH}_3], \quad \text{où} \quad (11)$$

$$[\text{CdNH}_3^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]\beta_{01} = R\beta_{01}[\text{NH}_3], \quad (12)$$

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^2\beta_{02} = R\beta_{02}[\text{NH}_3]^2, \quad (13)$$

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^3\beta_{03} = R\beta_{03}[\text{NH}_3]^3, \quad (14)$$

$$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4\beta_{04} = R\beta_{04}[\text{NH}_3]^4, \quad (15)$$

$$[\text{Cd}(\text{OH})_2\text{NH}_3] = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2[\text{NH}_3]\beta_{21} = K_{so}\beta_{21}[\text{NH}_3], \quad (16)$$

si $R = K_{so}[\text{H}^+]^2 K_e^{-2}$ et $\beta_{mxy} = \beta_{xy}$.

La concentration totale d'ammoniac en solution s'exprime par la relation (5), où $[\text{NH}_3]_{\text{lié}}$, non négligeable, est donné par

$$[\text{NH}_3]_{\text{lié}} = [\text{CdNH}_3^{2+}] + 2 [\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 3 [\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 4 [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{Cd}(\text{OH})_2\text{NH}_3]. \quad (17)$$

Bien que $[\text{CdNH}_3^{2+}]$ soit le seul terme nécessairement non négligeable dans cette somme pour le calcul des constantes, puisqu'il est le seul complexe identifié dans une région où $[\text{NH}_3]_{\text{lié}}$ n'est pas négligeable, nous avons considéré également les autres concentrations afin d'appliquer la détermination à un plus grand nombre de points expérimentaux.

Les termes de cette expression ne peuvent être évalués sans la connaissance des constantes de stabilité des espèces mentionnées. Mais en se limitant aux régions de pH où l'identification des complexes prédominants est possible, on peut poser

$$[\text{NH}_3]_{\text{lié}} = I [\text{Cd}]'_{\text{tot}}, \quad (18)$$

où $I = 1, 2, 3$ ou 4 selon l'espèce présente en concentration prédominante en solution. En combinant les équations (5) et (18) avec l'équilibre de dissociation de NH_4^+ , on obtient

$$[\text{NH}_3] = ([\text{NH}_3]_{\text{tot}} - I [\text{Cd}]'_{\text{tot}}) k_a / (k_a + [\text{H}^+]). \quad (19)$$

En remplaçant $[\text{NH}_3]$ par cette expression dans les équations (12) à (16) et en définissant

$$A_0 = [\text{Cd}]'_{\text{tot}} \quad (20)$$

$$A_{01} = R ([\text{NH}_3]_{\text{tot}} - [\text{Cd}]'_{\text{tot}}) G, \quad (21)$$

$$A_{02} = R ([\text{NH}_3]_{\text{tot}} - 2[\text{Cd}]'_{\text{tot}})^2 G^2, \quad (22)$$

$$A_{03} = R ([\text{NH}_3]_{\text{tot}} - 3[\text{Cd}]'_{\text{tot}})^3 G^3, \quad (23)$$

$$A_{04} = R ([\text{NH}_3]_{\text{tot}} - 4[\text{Cd}]'_{\text{tot}})^4 G^4, \quad (24)$$

$$A_{21} = K_{so}([\text{NH}_3]_{\text{tot}} - [\text{Cd}]'_{\text{tot}}) G, \quad (25)$$

$$\text{où } G = k_a / (k_a + [\text{H}^+]),$$

l'équation (11) devient

$$A_0 = A_{01}\beta_{01} + A_{02}\beta_{02} + A_{03}\beta_{03} + A_{04}\beta_{04} + A_{21}\beta_{21}. \quad (26)$$

En choisissant des points expérimentaux dans les régions où la prédominance des différents complexes est la mieux définie, on peut calculer les différents coefficients A de l'équation (26) et ensuite former plusieurs systèmes de cinq équations à cinq inconnues permettant la détermination des constantes de stabilité.

Après avoir résolu une centaine de systèmes d'équations différents à l'aide d'un ordinateur IBM 360, on obtient les valeurs moyennes suivantes: $\log \beta_{01} = 3,1$ ($\sigma = \pm 0,2$), $\log \beta_{02} = 5,2$ ($\sigma = \pm 0,2$), $\log \beta_{03} = 6,5$ ($\sigma = \pm 0,3$), $\log \beta_{04} = 7,8$ ($\sigma = \pm 0,1$), $\log \beta_{21} = 9,85$ ($\sigma = \pm 0,05$), dans NaClO_4 1 M et à 25°C.

Courbes calculées. Les valeurs des constantes de stabilité des espèces aminées permettent le calcul des courbes de solubilité du métal en présence de NH_3 . Cependant, dans les régions où la solubilité du métal est élevée, $[\text{NH}_3]$ ne peut être calculé à l'aide de la constante de dissociation de NH_4^+ seulement, car $[\text{NH}_3]_{\text{lié}}$ n'est pas

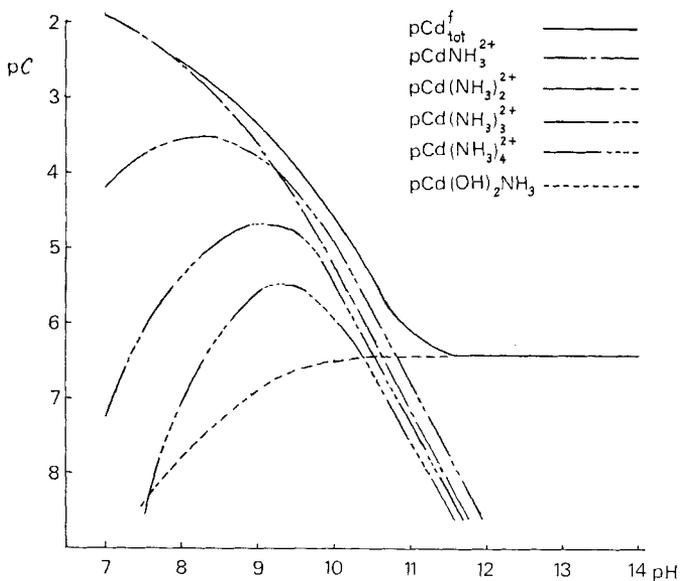


Fig. 4. Courbes de stabilité des complexes identifiés, pour $[NH_3]_{tot} = 0.02 M$

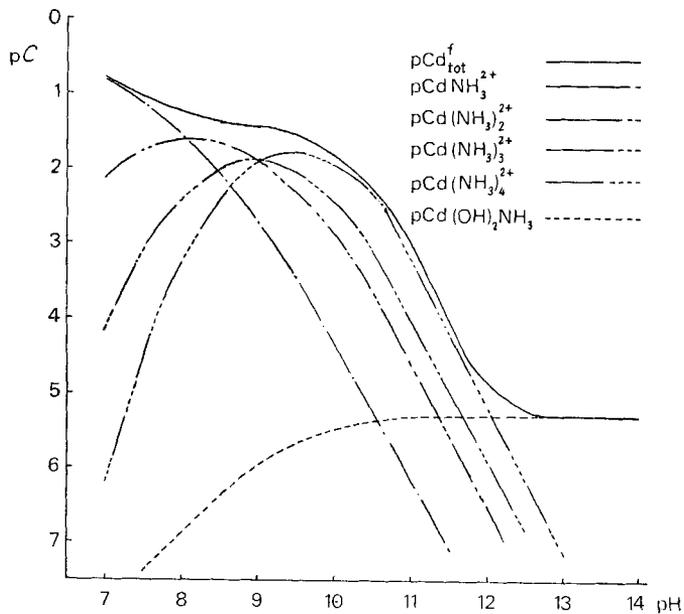


Fig. 5. Courbes de stabilité des complexes identifiés, pour $[NH_3]_{tot} = 0.25 M$

négligeable par rapport à $[\text{NH}_3]_{tot}$. Pour effectuer sa détermination, on peut exprimer $[\text{Cd}]'_{tot}$ par la relation suivante:

$$[\text{Cd}]'_{tot} = (R \beta_{01} + K_{so} \beta_{21}) [\text{NH}_3] + (R \beta_{02}) [\text{NH}_3]^2 + (R \beta_{03}) [\text{NH}_3]^3 + (R \beta_{04}) [\text{NH}_3]^4. \quad (27)$$

Les différents coefficients de $[\text{NH}_3]$ peuvent être calculés facilement en fonction du pH, et la résolution de l'équation (27) donne la concentration d'ammoniac libre en solution pour un $[\text{NH}_3]_{tot}$ donné. Cette valeur permet l'obtention de $[\text{NH}_4^+]$ et $[\text{NH}_3]_{lié}$ à l'aide de k_a et des équations (12) à (17). La somme de ces termes est égale à $[\text{NH}_3]_{tot}$, mais l'erreur expérimentale sur $[\text{Cd}]'_{tot}$ entraînant une différence entre la concentration d'ammoniac totale calculée et celle réellement présente en solution, on a fait varier $[\text{Cd}]'_{tot}$ afin de retrouver cette dernière.

L'addition du cadmium attribuable à Cd^{2+} et aux espèces hydroxylées simples (équation (9)) à $[\text{Cd}]'_{tot}$ donne les courbes représentées à la figure 2.

De plus l'introduction des valeurs de $[\text{NH}_3]$ dans les équations (12) à (16) permet le calcul des courbes de formation individuelles des espèces identifiées. Celles-ci apparaissent aux figures 4 et 5 pour $[\text{NH}_3]_{tot} = 0,02$ et $0,25$ M.

Discussion. – a) *Produit de solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (s)*. Le produit de solubilité de l'hydroxyde de cadmium, comme celui de la plupart des hydroxydes ou oxydes métalliques, n'atteint une valeur constante qu'après un certain vieillissement de l'hydroxyde. Bien que le précipité ne montre pas de différence morphologique significative avec l'âge de la préparation, selon *Reinmann* [5], la diminution de la valeur du K_{so} serait attribuable, d'après *Schindler* [6], à des effets cinétiques. On trouve en effet en littérature des valeurs de pK_{so} variant de 12,77 à 14,58 [7]. Enfin la valeur recommandée par *Schindler* [6] pour la forme inactive à $\mu = 3$ s'approche de celle que nous avons trouvée à $\mu = 1$, 14,4 comparée à 14,6.

b) *Hydroxo-complexes*. *Biedermann & Ciavatta* [8] proposent l'existence des espèces $\text{Cd}_4(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$ et CdOH^+ pour expliquer l'hydrolyse très faible de l'ion Cd^{2+} en milieu $(\text{Li})\text{ClO}_4$ 3M. À l'aide des constantes de stabilité de ces espèces, ils en déduisent que le principal produit d'hydrolyse est $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$ pour $[\text{Cd}]_{tot} \geq 0,1$ M. Ces résultats se comparent aux nôtres, puisque le taux d'hydrolyse (0,5%) que nous avons trouvé peut être attribué à l'espèce CdOH^+ pour des concentrations totales de cadmium se situant entre 0,1 et 0,01 M. Enfin, l'hypothèse d'espèces mononucléaires pour expliquer l'hydrolyse de Cd^{2+} est aussi préconisée par *Marcus* [9].

Les résultats obtenus pour les différentes constantes de stabilité des hydroxo-complexes coïncident partiellement avec les valeurs données en littérature [7] [10] [11]. Les valeurs trouvées pour CdOH^+ et $\text{Cd}(\text{OH})_2^-$ sont semblables à celles publiées; cependant ces différents auteurs attribuent une constante très divergente à $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Bien que *Gayer & Wootner* [12], *Dyrssen & Lumme* [13] et *Ryan, Dean & Cassidy* [11] attribuent une constante de formation à l'espèce $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, celle-ci ne se retrouve pas en concentration prédominante dans les conditions expérimentales utilisées pour nos travaux.

c) *Amminé-complexes*. On remarque que les valeurs des constantes obtenues pour les espèces amminées simples, $-\log \beta_{01}$ 3,1, $-\log \beta_{02}$ 5,2, $-\log \beta_{03}$ 6,5 et $-\log \beta_{04}$ 7,8 sont légèrement supérieures aux chiffres publiés [7] et [14]. Même si ces déterminations n'ont

pas toutes été effectuées dans des conditions expérimentales identiques, cette différence peut être attribuée à la correction apportée à la concentration du ligand en solution par l'évaluation de $[\text{NH}_3]_{\text{lib}}$, puisque la diminution de $[\text{NH}_3]$ produit une augmentation des valeurs des constantes de formation pour une solubilité donnée.

d) *Hydroxo-ammine-complexe*. Bien que l'existence des complexes mixtes avec NH_3 n'ait pas été proposée jusqu'à maintenant, nous avons identifié l'espèce $\text{Cd}(\text{OH})_2\text{NH}_3$ et déterminé sa constante de stabilité.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. O. Gübeli & J. Ste-Marie, *Canad. J. Chemistry* **46**, 1707 (1968); A. O. Gübeli, J. Hébert, P. A. Côté & R. Taillon, *Helv.* **53**, 1229 (1970).
- [2] F. J. C. Rossotti & H. Rossotti, «The Determination of Stability Constants», McGraw-Hill Book Company, Inc., London 1961.
- [3] B. E. Saltzman, *Analyt. Chemistry* **25**, 493 (1953).
- [4] L. G. Sillén, *Acta chem. scand.* **15**, 1981 (1961); **8**, 299, 318 (1954).
- [5] R. Reinmann, Dissertation, Berne 1948.
- [6] P. Schindler, *Helv.* **42**, 2736 (1959).
- [7] L. G. Sillén & A. E. Martell, «Stability Constants», The Chemical Society, London 1964, Spec. Publ. No 17.
- [8] G. Biedermann & L. Ciavatta, *Acta chem. scand.* **16**, 2221 (1962).
- [9] Y. Marcus, *Acta chem. scand.* **11**, 690 (1957).
- [10] N. B. Spivakovskii & L. P. Moisa, *Zh. Neorg. Khim.* **9**, 2287 (1964).
- [11] D. E. Ryan, J. R. Dean & R. M. Cassidy, *Canad. J. Chemistry* **46**, 999 (1968).
- [12] K. H. Gayer & L. Woontner, *J. physic. Chemistry* **61**, 364 (1957).
- [13] D. Dyrssen & P. Lumme, *Acta chem. scand.* **16**, 1785 (1962).
- [14] Y. D. Fridman & M. G. Levine, *Zh. neorg. Khim.* **12**, 2707 (1967).

276. Oxydative Demethylierung durch Leberhomogenat von Ratten nach Vitamin E-Mangel und nach Tocopherolgaben

von K. Bernhard, R. Markstein und W. Zimmerli
 Physiologisch-chemisches Institut der Universität Basel

(14. X. 71)

Zusammenfassung. Das sauerstoffabhängige demethylierende Enzymsystem aus Leberhomogenat oder Lebermikrosomenpräparaten wird durch α -Tocopherol nicht beeinflusst. Eine deutliche, aber langsamere verlaufende Enzyminduktion nach Angewöhnung mit dem Substrat (N-Methyl-glutethimid) ist indessen auch in durch Vitamin E-Mangel geschädigten Zellen nachweisbar.

Methylierungen und Demethylierungen mit Adenosyl-Methionin als Donator sind geläufige Stoffwechselreaktionen. Die Methylgruppe kann aber auch als Formaldehyd abgespalten werden. Dabei sind die Substrate vornehmlich körperfremde Substanzen wie Pharmaka oder pflanzliche Inhaltsstoffe. Dieser Reaktionsmechanismus ist nicht genau bekannt, benötigt indessen Sauerstoff, NADPH und NADH. Die Reaktion wird in der Zelle im endoplasmatischen *Reticulum* katalysiert und kann durch Bestimmung und Aktivitätsmessungen des aus der ^{14}C -signierten Methylgruppe entstehenden Formaldehyds quantitativ verfolgt werden [1].