

Zusammenfassung.

Es wurden die Gleichgewichte bei der Komplexbildung mit β, β', β'' -Triaminotriäthylamin (= „tren“) und den folgenden Metallkationen: Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} und Ag^+ untersucht. Bei den zweiwertigen Metallen bilden sich einzig bei Nickel und Quecksilber sehr instabile Hydrogenkomplexe von der Zusammensetzung: MH_2tren^{+4} und $MHtren^{+3}$ als Zwischenstufen. Bei den andern ist das Gleichgewicht sehr einfach, indem daran einzig das Metallkation, die Tetraminmolekel in den Neutralisationsstufen: H_3tren^{+3} , H_2tren^{+2} , $Htren^+$, $tren$ und der Komplex $M(tren)$ teilnehmen. Bei Silber ist es komplizierter, indem die folgenden Partikeln auftreten: AgH_2tren^{+3} , $AgHtren^{+2}$, $Ag(tren)^+$ und Ag_2tren^{+2} . Von all diesen 16 Komplexionen sind die Bildungskonstanten ermittelt worden.

Wenn man Quecksilbersalze in einer Lösung, welche Chlorid oder Bromid enthält, mit dem Tetramin ins Gleichgewicht setzt, so bilden sich Komplexe, die neben „tren“ noch Halogen als Koordinationspartner enthalten.

Der *Schweiz. Volkswirtschaftsstiftung* und der *Chemischen Fabrik Uetikon am Zürichsee* möchten wir bestens für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

129. Metallkomplexe mit Polyaminen III:

Mit Triäthylen-tetramin = „trien“

von G. Schwarzenbach.

(3. V. 50.)

Herstellung reiner $[H_4trien]$ -perchlorat-Lösungen.

Ein technisch reines, gelb gefärbtes Präparat¹⁾ von β, β' -Diamino-N,N'-diäthyläthylendiamin wurde im Hochvakuum über Natriummetall abdestilliert und nachher fraktioniert. Dabei ging die Hauptmenge völlig farblos bei 110° /ca. 0,1 mm über. Davon wurde schliesslich eine kleine Zwischenfraktion bei einer erneuten Destillation abgetrennt, deren Analysendaten mit der Formel übereinstimmten. Es zeigte sich jedoch bei der Ausführung der Messungen mit diesem Produkt, dass sowohl die Basizitätskonstanten als auch die Komplexbildungskonstanten, berechnet aus verschiedenen Punkten der Kurven, eine merkwürdig grosse Streuung aufwiesen, der sich über 0,2 bis 0,4 Einheiten im Log. der Konstanten erstreckte. Das war nur durch eine Uneinheitlichkeit des verwendeten Präparates erklärbar, und wir vermuten, dass das technische Produkt etwas β, β', β'' -Triamino-triäthylamin (= „tren“) enthält, welches nicht durch Destillation entfernt werden kann und natürlich dieselben Analysendaten liefert wie das „trien“.

¹⁾ Der *CIBA Aktiengesellschaft* sei für die Überlassung des Präparates bestens gedankt.

Zur weitem Reinigung wurde das technische Tetramin nun zweimal in das Addukt mit Kohlendioxyd verwandelt: Das Amin wurde in absolutem Äthanol gelöst und CO₂ eingeleitet, wobei ein voluminöser Niederschlag entstand, der abfiltriert und im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf 100⁰ erwärmt wurde, wobei das CO₂ wieder abgegeben wird. Schliesslich wurde das Öl wieder im Hochvakuum destilliert. Dieses Produkt wurde dann mit genau drei Molen frisch destillierten Benzaldehydes zusammengegeben und die dabei entstehende Schiff'sche Base aus Petroläther umkristallisiert. Man erhält sie in schönen, blassgelben Nadelchen, F 86⁰, in guter Übereinstimmung mit den Angaben von *van Alphen*¹⁾. Dieses Kondensat wird mit Säure sehr leicht wieder zerlegt, so dass wir es direkt für die Einwaage verwendet haben. 4,105 g (= 0,01 Mol) eines frisch kristallisierten und über Nacht an der Luft getrockneten Präparates wurden mit 40 cm³ n. HClO₄ versetzt, mit Wasserdampf von Benzaldehyd befreit und auf 1 Liter verdünnt. Derart entstand eine Lösung von [H₄trien]-perchlorat, aus der die zur Titration gelangenden Lösungen hergestellt wurden.

A. Die Basizitätskonstanten des „trien“.

Die Basizitätskonstanten des Tetramins in Lösungsmitteln mit der ionalen Stärke 0,1 und 0,5 sowie bei Gegenwart von Magnesiumsulfat, sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Logarithmen der scheinbaren Basizitätskonstanten des Tetramins „trien“ bei 20⁰.

Lösungsmittel	lg · K _{Htrien} ^H	lg · K _{H₂trien} ^H	lg · K _{H₃trien} ^H	lg · K _{H₄trien} ^H	lg · \bar{K} _{H₄trien} ^H
0,1-n. KCl . .	9,92	9,20	6,67	3,32	29,11
0,5-n. KCl . .	9,92	9,25	7,00	3,85	30,02
0,064-n. KCl + 0,01-m. MgSO ₄	9,92	9,20	6,81	3,87	29,80

Das Tetramin „trien“ ist für die ersten zwei Protonen eine Base von der für aliphatische Amine üblichen Stärke. Die Differenz der beiden ersten pK-Werte beträgt nur 0,7, entsprechend dem grossen räumlichen Abstand der beiden endständigen Aminogruppen, auf welchen die beiden Protonen des Ions H₂trien⁺² sitzen. Ähnliches gilt ja auch für das Tetramin „tren“, wo die Differenz der ersten pK-Werte auch 0,7 beträgt. Für die Anlagerung des dritten Protons unterscheiden sich aber „tren“ und „trien“ wesentlich voneinander. Das rührt davon her, dass beim „trien“ sich dieses dritte H⁺ an eines der mittelständigen Stickstoffatome anlagern muss, während beim „tren“ hierfür nochmals eine endständige Aminogruppe zur Verfügung steht. Die mittelständigen N sind aber durch die endständigen Ammoniumgruppen im H₂trien⁺² schon stark acidifiziert. So kommt es, dass der dritte pK-Wert beim „trien“ viel kleiner ist als beim „tren“. Dafür vermag aber das linear gebaute „trien“ noch ein viertes Wasserstoffion anzulagern, was das „tren“ im Aciditätsbereich des Wassers nicht tut. Auch das ist verständlich, denn das letzte basische Stickstoffatom im Kation H₃trien⁺³ wird nur von zwei nah gelegenen Ammoniumgrup-

¹⁾ *van Alphen*, R. 55, 415 (1936).

pen acidifiziert, dasjenige im $H_3\text{tren}^{+3}$, es ist das zentrale Atom, hingegen von deren drei. Deshalb betätigt sich das „trien“ als eine vierprotonige Base, und wir bekommen vier zu berücksichtigende Basizitätskonstanten.

Auch der Einfluss der ionalen Stärke auf die 4 pK-Werte von „trien“ ist ohne weiteres verständlich, da theoretisch zu erwarten ist, dass er mit jedem folgenden auf die Basenmolekel sitzenden Proton grösser wird. So sind denn die beiden ersten pK-Werte nicht oder nur sehr wenig, die Konstante $K_{H_4\text{trien}}^H$ dagegen sehr stark von μ abhängig. Die Konstante $K_{H_3\text{trien}}^H$ nimmt in dieser Beziehung eine mittlere Stellung ein.

Unerwartet ist hingegen der grosse Einfluss von Magnesiumsulfat. Dieser wurde deshalb untersucht, weil für die Überschusskurven die Sulfate der Schwermetalle in einer Konzentration von 0,01-m. zugefügt und dafür, zur Konstanthaltung der ionalen Stärke, die Konzentration des KCl kleiner gehalten wurde. Diese Kurven zeigten alle eine Verlagerung des Puffergebietes zwischen $a = 0$ und $a = 1$: $H_4\text{trien}^{+4} \rightarrow H_3\text{trien}^{+3}$, nach höhern pH-Werten, also gerade umgekehrt wie die andern Puffergebiete, bei denen die Komplexbildung mit dem zugesetzten Metallkation eine Senkung der pH-Werte bedingt. Es zeigte sich dann, dass diese Erscheinung auf das Sulfation zurückzuführen ist. Man kann sie auch mit $\{K_2SO_4\}$ erzeugen und es erscheint nicht mehr zweifelhaft, dass sowohl das Ion $H_4\text{trien}^{+4}$ als auch das Ion $H_3\text{trien}^{+3}$ mit SO_4^{-2} assoziierte Ionenpaare von der Zusammensetzung: $[H_4\text{trien}, SO_4]^{+2}$ und $[H_3\text{trien}, SO_4]^+$ bilden. Die Bildungskonstanten dieser Partikeln sind überraschend gross und betragen etwa 700 für das erste und etwa 50 für das zweite Assoziat. Bei den Neutralisationskurven des Tetramins „tren“ und des Triamins „den“ ist auch ein gewisser Einfluss der Sulfationen auf die Puffergebiete zu verspüren; er ist jedoch viel geringer, so dass es nicht nötig war, auf ihn speziell Rücksicht zu nehmen. Hingegen wird das tiefst liegende Puffergebiet des Triamins „ptn“ ebenfalls stark durch Sulfationen beeinflusst. Offenbar entstehen derartige Ionenpaare immer dann, wenn die Ladungen des Polyammoniumions, also die Aminogruppen des Polyamins, räumlich nah beisammen sitzen. Wahrscheinlich spielen für deren Zusammenhalt auch Wasserstoffbrücken zwischen den N der Aminogruppen und den O des Sulfats eine Rolle.

Um dem erwähnten Einfluss der Sulfationen Rechnung zu tragen, sind in der Tabelle 1, letzte Zeile, die Basizitätskonstanten von „trien“ bei Gegenwart von Magnesiumsulfat registriert worden. Die Zusammensetzung dieses Lösungsmittels ist genau gleich wie diejenige, die während der Aufnahme der Überschusskurven herrschte, nur dass ein zweiwertiges Kation verwendet wurde, welches bei den verwendeten Konzentrationen keine Komplexe mit dem Tetramin bildet.

B. Die Neutralisationskurven bei Gegenwart komplexbildender Metalle.

a) Die Überschusskurven entstanden durch Titration der Kationsäure $H_4\text{trien}^{+4}$ ($[\text{trien}]_t = 10^{-3}$) bei Gegenwart der zehnfachen Menge an Schwermetallsalz ($[\text{M}]_t = 10^{-2}$). Die durch diesen Zusatz bewirkte Abnahme der Basizität des Tetramins findet in den vier neuen scheinbaren Basizitätskonstanten $'K_{H_j(\text{trien})}^H$ ihren quantitativen Ausdruck. Diese Konstanten sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Logarithmen der scheinbaren Basizitätskonstanten von „trien“ ($c = 10^{-3}$) bei Gegenwart einer 10fachen Menge ($c = 10^{-2}$) verschiedener Schwermetalle.

Metallkation	Mn ⁺²	Fe ⁺²	Co ⁺²	Ni ⁺²	Zn ⁺²	Cd ⁺²	Hg ⁺²		Ag ⁺	
Lösungsmittel	I	I	I	I	I	I	II	III	IV	V
lg $'K_{H\text{trien}}^H$. . .	16,2	13,3	5,7	4,8	5,1	6,3	5,6	7,2	7,4	8,0
lg $'K_{H_2\text{trien}}^H$. . .			11,5	9,4	10,9	11,6	11,2	7,5	6,3	6,7
lg $'K_{H_3\text{trien}}^H$. . .	6,8	6,8						7,0	5,8	6,5
lg $'K_{H_4\text{trien}}^H$. . .	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,8 ₅	3,8 ₅	3,3	3,3
lg $'K_{H_4\text{trien}}^H$. . .	26,9 ₀	23,9 ₅	21,0 ₆	18,0 ₅	19,9 ₀	21,8 ₃	20,6 ₉	25,5 ₀	22,8 ₇	24,5 ₆

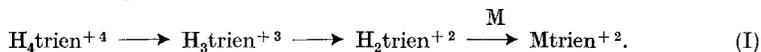
Lösungsmittel: I = 0,064-n. KCl + 0,01-m. MSO₄
 II = 0,5-n. KCl + 0,01-m. HgCl₂
 III = 0,5-n. KBr + 0,01-m. HgCl₂
 IV = 0,09-n. NaNO₃ + 0,01-n. AgNO₃
 V = 0,09-m. KBrO₃ + 0,01-n. KNO₃
 mit Suspension von {AgBrO₃} } $[\text{M}] = 10^{-2}$
 } $[\text{Ag}] = 6,6 \cdot 10^{-4}$

Die Tabelle 2 zeigt, dass der Wert der vierten Basizitätskonstante, durch die Gegenwart keines der untersuchten Metalle beeinflusst wird ($'K_{H_4\text{trien}}^H = K_{H_4\text{trien}}^H$). [Man beachte bei dem Vergleich der Konstanten der Tabelle 2 und der Tabelle 1, dass das Lösungsmittel I dem dritten der Lösungsmittel der Tabelle 1 entspricht, die Lösungsmittel II und III demjenigen der mittleren Zeile von Tabelle 1 und schliesslich IV und V dem gewöhnlichen 0,1-n. KCl, erste Zeile der Tabelle 1.] Dieser Befund bedeutet, dass weder die Partikel $H_4\text{trien}^{+4}$ (was ja selbstverständlich ist) noch $H_3\text{trien}^{+3}$ sich an ein Metallkation anzulagern vermag, so dass das Puffersystem: $H_4\text{trien}^{+4} \rightleftharpoons H_3\text{trien}^{+3}$ unbeeinflusst bleibt, was selbst eine flüchtige Betrachtung der Kurven ohne weiteres zeigt (siehe Fig. 1, Artikel I).

Auf das unverändert gebliebene Flachstück zwischen $a = 0$ und $a = 1$ ($a = \text{Mole Alkalihydroxyd pro } H_4\text{trien}^{+4}$), das durch einen pH-Sprung abgeschlossen wird, folgt ein zweites Puffergebiet, das sich

bis $a = 4$ erstreckt. Das ist genau so wie bei den Überschusskurven mit „tren“, wo ebenfalls drei Protonen in ein und demselben Flachgebiet austreten. Eine genauere Analyse dieses Gebietes hat jedoch ergeben, dass es bei „trien“ deutlich steiler ist als bei „tren“. Bei jenem treten meistens drei Protonen in einem Schritt aus, während beim „trien“ Zwischenstufen entstehen. In dieser Beziehung können wir drei Fälle unterscheiden:

1. Bei Mangan und Eisen ist das Puffergebiet zwischen $a = 1$ und $a = 4$ im ersten Drittel etwas steiler und nachher flacher. (Siehe Kurve B, Fig. 1, Artikel I.) Man kann noch einen Wert bekommen für die Konstante $'K_{H_3\text{trien}}^H$, die sich als von derselben Grösse erweist wie $K_{H_3\text{trien}}^H$, so dass die vermutete Zwischenstufe nicht etwa ein Hydrogenkomplex, sondern das einfache Diammoniumion $H_2\text{trien}^{+2}$ ist. Hingegen kann man keine Zahlen finden für die individuellen Konstanten $'K_{H_2\text{trien}}^H$ und $'K_{H\text{trien}}^H$, sondern nur für deren Produkt. Die Neutralisation findet also nach folgendem Schema statt:



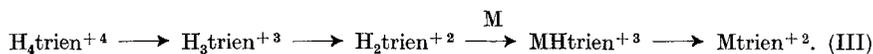
Die letzten beiden Protonen treten also in einem Schritt aus und es gibt keine Partikel mit Htrien im Gleichgewichtsgemisch.

2. Etwas anders ist es bei Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium und Quecksilber in KCl. Hier ist das Puffergebiet zwischen $a = 1$ und $a = 4$ etwas flacher im ersten und etwas steiler im zweiten Teil. Die Komplexbildung setzt nicht erst nach $a = 2$, sondern schon nach $a = 1$ ein und erfasst gleich zwei Protonen, die in einem einzigen Schritt hinausgeworfen werden. Wir können also schreiben:



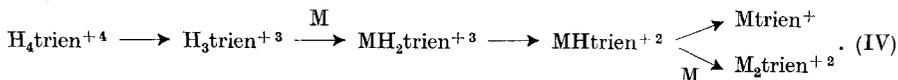
Als Zwischenprodukt entsteht demnach der Hydrogenkomplex $MH\text{trien}^{+3}$ und erst dann der normale Komplex $M\text{trien}^{+2}$.

Ähnlich ist es mit Quecksilber in KBr. Der Unterschied gegenüber dem Umsatz mit Chloro-Quecksilber besteht nur darin, dass nicht schon das $H_2\text{trien}^{+3}$, sondern erst das Monoammoniumion $H\text{trien}^{+2}$ mit dem am Metall sitzenden Halogenion zu konkurrieren vermag, so dass wir die Reaktion (III) bekommen:



3. Einen besondern Fall finden wir wiederum beim Silber. Zwar setzt die Komplexbildung schon bei $a = 1$ ein, denn bereits $'K_{H_3\text{trien}}^H$ ist viel kleiner als $K_{H_3\text{trien}}^H$. Sie führt aber im Gegensatz zu den Fällen 2 über zwei Zwischenstufen, die beide Hydrogenkomplexe sein müssen. Zudem zeigt ein Vergleich mit der Kurve im Lösungsmittel V, dass auch

der bimetallische Komplex am Gleichgewicht teilnimmt, so dass wir folgendes Schema bekommen:



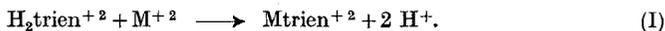
Die Berechnung der Bildungskonstanten dieser vier Silberkomplexe ist hinten im Teil C erläutert.

Beim Kupfer kann die Überschusskurve nicht ausgewertet werden. Sie verläuft bis $a = 3$ bei sehr tiefen pH-Werten, d. h. das Gemisch von $\text{H}_4\text{trien}^{+3}$ und Cu^{+2} verhält sich wie eine starke Säure. Zwischen $a = 3$ und 4 beginnt sich ein höher gelegenes Puffergebiet abzuzeichnen, doch wird es überlappt von der durch die Fällung des Hydrochlorides $\{\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\}$ bewirkten Pufferung. (Siehe Kurve E, Fig. 1, Artikel I.)

b) Die Äquivalentkurven entstanden wieder durch Titration eines äquimolekularen Gemisches von $\text{H}_4\text{trien}^{+4}$ und Schwermetallkation, beide angewandt in einer Konzentration von 10^{-3} . Sie sehen äusserlich nicht viel anders aus als die Überschusskurven. Zwischen $a = 0$ und $a = 1$ haben wir wieder das unverändert liegende Puffergebiet: $\text{H}_4\text{trien} \rightarrow \text{H}_3\text{trien}$. Auf den pH-Sprung, der dieses abschliesst, folgt zwischen $a = 1$ und $a = 4$ wieder ein langes Flachgebiet, welches gegenüber der Überschusskurve bei etwas höhern pH-Werten liegt und etwas steiler verläuft. Dieses flache Stück wird bei den Äquivalentkurven bei $a = 4$ durch einen kräftigen pH-Sprung abgeschlossen, was bei den Überschusskurven deshalb nicht der Fall ist, weil das überschüssig anwesende Metallkation dann als Hydroxyd oder Hydroxysalz auszufallen beginnt. Der scharfe pH-Sprung, der das Ende der Neutralisation bei den Äquivalentkurven anzeigt, wirkt sich sehr günstig auf die Genauigkeit zur Bestimmung von a (Abszissenwert) aus und das ist ein Grund mehr, weshalb die Resultate aus den Äquivalentkurven besser sind.

Die Auswertung der Äquivalentkurven geschah nach den allgemeinen Gleichungen I—21. Für die Koeffizienten μ und ν wurden dabei je nach dem Metall verschiedene Werte verwendet, nämlich:

Mn und Fe: $\mu = 2$ und $\nu = 0$, weil das Puffergebiet der Äquivalentkurve bei pH-Werten oberhalb 7 liegt, so dass unter den Aciditätsstufen von „trien“ die Partikel $\text{H}_2\text{trien}^{+2}$ die wichtigste ist und weil keine Hydrogenkomplexe auftreten. Deshalb müssen wir nach der Gleichgewichtskonstante K_1 der folgenden Reaktion suchen:



Demgemäss haben die Gleichungen I—21 die folgende Gestalt:

$$\left. \begin{aligned} c &= [\text{M}] + [\text{Mtrien}] \\ c &= \alpha \cdot [\text{H}_2\text{trien}] + [\text{Mtrien}] \\ g \cdot c &= \beta \cdot [\text{H}_2\text{trien}] \end{aligned} \right\} (1)$$

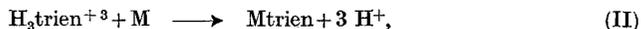
Da keine Hydrogenkomplexe vorkommen, sind die beiden Koeffizienten γ und δ in I—21 beide gleich 1, während α und β nach I—20 folgendermassen zu berechnen sind:

$$\alpha \equiv \frac{1}{[\text{H}]^2 \cdot \mathbf{K}_{\text{Htrien}}^{\text{H}} \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{trien}}^{\text{H}}} + \frac{1}{[\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{trien}}^{\text{H}}} +$$

$$+ 1 + [\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_3\text{trien}}^{\text{H}} + [\text{H}]^2 \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_3\text{trien}}^{\text{H}} \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_4\text{trien}}^{\text{H}}$$

$$\beta \equiv \frac{1}{[\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{trien}}^{\text{H}}} + 2 + 3 \cdot [\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_3\text{trien}}^{\text{H}} + 4 \cdot [\text{H}]^2 \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_3\text{trien}}^{\text{H}} \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_4\text{trien}}^{\text{H}}$$

Bei Co, Ni, Zn, Cd und Ag wurde aus der Äquivalentkurve die Gleichgewichtskonstante \mathbf{K}_{II} der Reaktion (II) berechnet:



was natürlich heisst: $\mu = 3$ und $\nu = 0$. Da überall Hydrogenkomplexe auftreten, sind die Koeffizienten γ und δ diesmal nicht 1, so dass wir an Stelle der Beziehungen (1) bekommen:

$$\left. \begin{aligned} c &= [\text{M}] + \gamma \cdot [\text{Mtrien}] \\ c &= \alpha \cdot [\text{H}_3\text{trien}] + \gamma \cdot [\text{Mtrien}] \\ c \cdot g &= \beta \cdot [\text{H}_3\text{trien}] + \delta \cdot [\text{Mtrien}], \end{aligned} \right\} (2)$$

für welche nach I—20 die folgenden Koeffizienten zu verwenden sind:

$$\alpha \equiv \frac{1}{[\text{H}]^3 \cdot \mathbf{K}_{\text{Htrien}}^{\text{H}} \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{trien}}^{\text{H}} \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_3\text{trien}}^{\text{H}}} + \frac{1}{[\text{H}]^2 \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{trien}}^{\text{H}} \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_3\text{trien}}^{\text{H}}} + \frac{1}{[\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_3\text{trien}}^{\text{H}}}$$

$$+ 1 + [\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_4\text{trien}}^{\text{H}}$$

$$\beta \equiv \frac{1}{[\text{H}]^2 \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_2\text{trien}}^{\text{H}} \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_3\text{trien}}^{\text{H}}} + \frac{2}{[\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_3\text{trien}}^{\text{H}}} + 3 + 4 \cdot [\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{H}_4\text{trien}}^{\text{H}}$$

$$\gamma \equiv 1 + [\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{MHtrien}}^{\text{H}} + [\text{H}]^2 \cdot \mathbf{K}_{\text{MHtrien}}^{\text{H}} \cdot \mathbf{K}_{\text{MH}_2\text{trien}}^{\text{H}}$$

$$\delta \equiv [\text{H}] \cdot \mathbf{K}_{\text{MHtrien}}^{\text{H}} + 2 \cdot [\text{H}]^2 \cdot \mathbf{K}_{\text{MHtrien}}^{\text{H}} \cdot \mathbf{K}_{\text{MH}_2\text{trien}}^{\text{H}}$$

Das letzte Glied rechts in den Ausdrücken für γ und δ kommt nur für Silber in Betracht, während es bei Co, Ni, Zn und Cd gestrichen werden kann, weil ja bei diesen Metallen der Dihydrogenkomplex $\text{MH}_2\text{trien}^{+4}$ nicht vorkommt. Die Basizitätskonstanten $\mathbf{K}_{\text{HMtrien}}^{\text{H}}$ und $\mathbf{K}_{\text{MH}_2\text{trien}}^{\text{H}}$ gewinnt man aus den scheinbaren Konstanten der Tabelle 2 mit Hilfe der Gleichungen I—17 und I—19. Bei Co, Ni, Zn und Cd ist übrigens $\mathbf{K}_{\text{MHtrien}}^{\text{H}}$ identisch mit $\mathbf{K}_{\text{Htrien}}^{\text{H}}$ aus der Überschusskurve. Das geht aus der ersten der Beziehungen I—17 hervor, denn im Ausdruck rechts darf man im Zähler und im Nenner sowohl die 1 als auch die Glieder mit $[\text{M}]^2$ als klein gegenüber dem Glied mit $[\text{M}]$ streichen. Dann kann man durch $[\text{M}]$ kürzen und erhält den Ausdruck rechts der Gleichung I—19 für $j = 1$.

Man kennt also aus den Überschusskurven alle Daten für die Anwendung der Gleichungen (1) und (2). Bei jeder Äquivalentkurve wurden 7 gleichmässig über das Puffergebiet zwischen $a = 1$ und $a = 4$

verteilte Punkte ausgewählt, aus den betreffenden pH-Werten α , β , γ und δ berechnet und in die Beziehungen (1) oder (2) eingesetzt. Mit den durch Auflösen der Gleichungen erhaltenen Konzentrationen $[M]$, $[M_{\text{trien}}]$, $[H_2\text{trien}]$ bzw. $[H_3\text{trien}]$ wurden dann die Gleichgewichtsausdrücke der Reaktionen I oder II gebildet.

Das Resultat dieser Berechnungen ist in Tabelle 3 zusammengestellt. Über die Genauigkeit der Konstanten K_I und K_{II} ist zu sagen, dass die Übereinstimmung der aus den 7 Punkten der Äquivalentkurven erhaltenen Zahlen recht gut war, lagen sie doch ohne Ausnahme innerhalb einer Fehlerbreite von 0,15 Einheiten für den Logarithmus der Konstanten.

Tabelle 3.

Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten K_I bzw. K_{II} bei 20°, $\mu = 0,1$.

	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Cd	Ag	
							(IV)	(V)
lg K_I	-14,1 ₇	-11,2 ₀						
lg K_{II}			-14,7 ₀	-11,6 ₄	-13,6 ₄	-15,7 ₁	-18,1 ₄	
lg $K_{M_{\text{trien}}^M}^M$ aus K_I bzw. K_{II} }	4,9 ₅	7,8 ₃	11,0 ₉	14,1 ₆	12,1 ₄	10,0 ₉	7,6 ₅	
lg $K_{M_{\text{trien}}^M}^M$ aus Überschusskurve }	4,9 ₀	7,8 ₅	10,7 ₄	13,7 ₅	11,9 ₀	9,9 ₇	(8,24)	(7,73)

Aus K_I bzw. K_{II} ist sodann die Bildungskonstante von M_{trien} berechnet worden nach den Gleichungen:

$$K_{M_{\text{trien}}^M}^M = K_I \cdot K_{H_{\text{trien}}^H}^H \cdot K_{H_2\text{trien}}^H = K_{II} \cdot K_{H_{\text{trien}}^H}^H \cdot K_{H_2\text{trien}}^H \cdot K_{H_3\text{trien}}^H,$$

wobei als Basizitätskonstanten die Werte der ersten Zeile der Tabelle 1 dienen. Die Resultate für die 7 Metalle, bei welchen Äquivalentkurven aufgenommen worden sind, finden sich in Zeile 3 der Tabelle 3. Sie sind nun zu vergleichen mit den Ergebnissen aus den Überschusskurven, die mit Hilfe von Gleichung I—18' erhalten worden sind. Die Übereinstimmung ist bei Mn und Fe ausgezeichnet, bei Zn und Cd befriedigend, während bei Co und Ni der Wert aus der Überschusskurve ziemlich viel kleiner ist. Wie im Artikel II auseinandergesetzt worden ist, müssen die Zahlen aus der Überschusskurve etwas kleiner ausfallen. Die Differenz sollte aber 0,2 Einheiten im Logarithmus nicht übersteigen. Bei Nickel ist die grosse Differenz von etwa 0,4 wahrscheinlich auf die langsame Einstellung der Potentiale zurückzuführen, denn hier ist die Komplexbildungsreaktion ein Zeitvorgang, und es wird deshalb bei der Überschusskurve leichter sein, an die Gleichgewichtspotentiale heranzukommen, als bei der Äquivalentkurve. Als besten Wert haben wir bei Mn, Fe, Co, Zn und Cd die Zahl aus der Äquivalentkurve gewählt, während bei Nickel die Resultate aus Äquivalent- und Überschusskurve gemittelt worden sind.

Bei Silber liefert die Überschusskurve, besonders im Lösungsmittel IV, einen viel grösseren Wert als die Äquivalentkurve, was natürlich darauf zurückzuführen ist, dass sich hier bimetallische Komplexe bilden und deshalb Gleichung I—18' nicht angewendet werden darf.

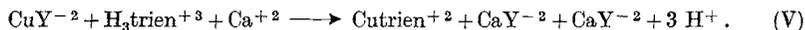
Bei Quecksilber wurde keine Äquivalentkurve aufgenommen.

Wir müssen uns nun noch mit den Äquivalentkurven des Kupfers beschäftigen. Diejenige mit $\{\text{CuSO}_4\}$ verläuft, genau wie die Überschusskurve, bis $a = 3$ bei zu tiefen pH-Werten, als dass eine Auswertung möglich wäre. Zwischen $a = 3$ und $a = 4$ sind die pH-Werte aber höher, nämlich zwischen 3,5 und 4,5. Es kann sich dabei nur um das Puffergebiet der Reaktion: $\text{CuHtrien} \rightarrow \text{Cutrien}$ handeln, so dass man einen Wert bekommen kann für die Konstante:

$$\lg K_{\text{CuHtrien}}^{\text{H}} = 3,5 \pm 0,15.$$

Natürlich kann dieser nicht sehr genau werden, da CuHtrien^{+3} eine recht starke Säure ist.

Um nun eine Zahl für die Bildungskonstante von Cutrien^{+2} zu bekommen, haben wir uns wieder des Kunstgriffs bedient, das Metall in Form eines Komplexes mit der Base „trien“ ins Gleichgewicht zu setzen. Als Hilfskomplekspartner diente Äthylendiamin-tetraessigsäure, deren Anion mit Kupfer den Komplex CuY^{-2} bildet, der auch in stark sauren Lösungen stabil ist. Die Salze $\{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\}$ (= Komplexon III von *Siegfried*), $\{\text{CuSO}_4\}$ und $\{\text{H}_4\text{trien Cl}_4\}$ wurden alle in derselben Konzentration von 10^{-3} in die Lösung gebracht, $\{\text{CaCl}_2\}$ in einer Konzentration von 10^{-2} zugefügt, die ionale Stärke mit $\{\text{KCl}\}$ auf 0,1 eingestellt und mit $\{\text{NaOH}\}$ die Neutralisationskurve aufgenommen. Dabei werden zuerst in stark saurem Gebiet drei Mole OH^- aufgenommen, die für die Bildung von CuY^{-2} (nach: $\text{H}_2\text{Y}^{-2} + \text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{CuY}^{-2} + 2\text{H}^+$) und die Überführung von $\text{H}_4\text{trien}^{+4}$ in $\text{H}_3\text{trien}^{+3}$ dienen. Nach einem schwachen pH-Sprung geht die Kurve dann in ein neues Puffergebiet zwischen den pH-Werten 4,5 und 6 über, innerhalb welchem erneut drei Äquivalente OH^- aufgenommen werden und sich der folgende Prozess abspielt:



Die Auswertung geschah mit Hilfe der folgenden Gleichungen (3):

$$\left. \begin{aligned} [\text{Cu}]_t &= c = [\text{CuY}] + [\text{Cutrien}] \\ [\text{trien}]_t &= c = \alpha \cdot [\text{H}_3\text{trien}] + [\text{Cutrien}] \\ [\text{H}]_t &= c \cdot g = \beta \cdot [\text{H}_3\text{trien}] \\ [\text{Ca}]_t &= 10 \cdot c = [\text{Ca}] + [\text{CaY}] \\ [\text{Y}]_t &= c = [\text{CuY}] + [\text{CaY}] \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

α und β haben wieder die Bedeutung wie bei den Gleichungen (2). Für die Ermittlung des wahren Neutralisationsgrades g nach I—12, werden die a -Werte am besten aus der Kurve selbst entnommen: Beim Eintritt in das auszuwertende Puffergebiet, angezeigt durch eine

deutliche Inflexion, beträgt $a = 1$ und am Schluss des Puffergebietes, der durch einen guten pH-Sprung ausgezeichnet ist, beträgt $a = 4$.

Mit Hilfe von (3) wurden für 7 Punkte der beschriebenen Austauschkurve die Konzentrationen: $[\text{CuY}]$, $[\text{CaY}]$, $[\text{Ca}]$, $[\text{Cu}(\text{trien})]$ und $[\text{H}_3\text{trien}]$ berechnet und die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion (V) gefunden. Der grösste und der kleinste Wert des Logarithmus von K_V differierten dabei nur um 0,06 Einheiten. Das Resultat lautet:

$$\lg K_V = -13,6_4 \pm 0,05.$$

Daraus erhalten wir nun die gesuchte Bildungskonstante von $\text{Cu}(\text{trien})$:

$$K_{\text{Cu}(\text{trien})}^{\text{Cu}} = K_V \cdot K_{\text{H}_3\text{trien}}^{\text{H}} \cdot \frac{K_{\text{CuY}}}{K_{\text{CaY}}} = 20,3_5$$

C. Zusammenstellung der Komplexbildungskonstanten.

1. Mangan(II): $\lg K_{\text{Mn}(\text{trien})}^{\text{Mn}} = 4,9 \pm 0,05$

Der Hydrogenkomplex $\text{MnH}(\text{trien})$ bildet sich nicht.

2. Eisen(II): $\lg K_{\text{Fe}(\text{trien})}^{\text{Fe}} = 7,8 \pm 0,05$

Der Hydrogenkomplex $\text{FeH}(\text{trien})$ bildet sich nicht.

3. Kobalt(II): $\lg K_{\text{Co}(\text{trien})}^{\text{Co}} = 11,0 \pm 0,1$

$$\lg K_{\text{Co}(\text{Htrien})}^{\text{Co}} = 6,8 \pm 0,3$$

4. Nickel(II): $\lg K_{\text{Ni}(\text{trien})}^{\text{Ni}} = 14,0 \pm 0,2$

$$\lg K_{\text{Ni}(\text{Htrien})}^{\text{Ni}} = 8,9 \pm 0,3$$

5. Kupfer(II): $\lg K_{\text{Cu}(\text{trien})}^{\text{Cu}} = 20,4 \pm 0,1$

$$\lg K_{\text{Cu}(\text{Htrien})}^{\text{Cu}} = 14,0 \pm 0,3$$

6. Zink: $\lg K_{\text{Zn}(\text{trien})}^{\text{Zn}} = 12,1 \pm 0,05$

$$\lg K_{\text{Zn}(\text{Htrien})}^{\text{Zn}} = 7,3 \pm 0,3.$$

7. Cadmium: Die in Tabelle 3 angegebene Zahl für die Bildungskonstante von $\text{Cd}(\text{trien})$ gilt für ein Lösungsmittel mit Chlorionen, so dass sie die freie Energie des folgenden Prozesses misst:



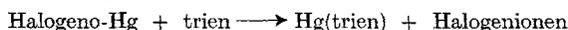
Wir müssen deshalb diese Konstante besonders kennzeichnen:

$$\lg^* K_{\text{Cd}(\text{trien})}^{\text{Cd}} = 10,1 \pm 0,05.$$

Um zu der wahren Bildungskonstante zu kommen, haben wir wieder mit $r = 4,45$ zu multiplizieren (Begründung siehe Artikel II), so dass wir bekommen:

$$\lg K_{\text{Cd}(\text{trien})}^{\text{Cd}} = 10,7_5 \pm 0,05 \quad \lg K_{\text{Cd}(\text{Htrien})}^{\text{Cd}} = 7,1 \pm 0,3.$$

8. Quecksilber(II): Auch hier gelten die aus den scheinbaren Basizitätskonstanten der Tabelle 2 mit Hilfe der Gleichung I—18' berechenbaren Werte der Bildungskonstanten des Quecksilbertetramin-komplexes für den Umsatz:



$$\text{in 0,5-n. KCl: } \lg *K_{\text{Hg}(\text{trien})}^{\text{Hg}} = 11,3 \pm 0,05$$

$$\text{in 0,5-n. KBr: } \lg *K_{\text{Hg}(\text{trien})}^{\text{Hg}} = 6,5 \pm 0,05.$$

Um zu den wahren Bildungskonstanten zu kommen, haben wir auch hier mit einem r zu multiplizieren, welches das Verhältnis des Gesamtquecksilbers zur Konzentration des freien Hg^{+2} -Ions in den beiden Lösungsmitteln angibt. r beträgt $9,2 \cdot 10^{13}$ für die KCl-Lösung und $7,0 \cdot 10^{19}$ für die KBr-Lösung. Derart bekommen wir:

$$\text{in 0,5-n. KCl: } \lg K_{\text{Hg}(\text{trien})}^{\text{Hg}} = 25,26 \pm 0,05$$

$$\text{in 0,5-n. KBr: } \lg K_{\text{Hg}(\text{trien})}^{\text{Hg}} = 26,35 \pm 0,05.$$

Auch diesmal finden wir wieder verschiedene Zahlen für diese Bildungskonstante, je nachdem das Lösungsmittel Chloridionen oder Bromidionen enthält, so dass angenommen werden muss, dass auch der Komplex mit dem Tetramin „trien“ noch Halogenionen als Heteroliganden enthält.

Für die Hydrogenkomplexe bekommen wir:

$$\text{in 0,5-n. KCl: } \lg K_{\text{Hg}(\text{Htrien})}^{\text{Hg}} = 20,9 \pm 0,3$$

$$\text{in 0,5-n. KBr: } \lg K_{\text{Hg}(\text{Htrien})}^{\text{Hg}} = 23,6 \pm 0,3.$$

9. Silber(I): Wie es der Vergleich der Ergebnisse aus Äquivalent- und Überschusskurve der Tabelle 3 beweist, bilden sich beim Silber wieder mehrkernige Komplexe. Um ihre Bildungskonstanten zu finden, ist die Gleichung I—18 durch Einsetzen der beiden Bruttobasizitätskonstanten der Überschusskurven in den Lösungsmitteln IV und V (siehe Tabelle 2) angewandt worden. Die dabei resultierenden Gleichungen wurden aufgelöst nach $K_{\text{M}_2\text{Z}}^{\text{M}}$ und $\bar{K}_{\text{M}_2\text{Z}}^{\text{M}}$ mit dem Ergebnis: $10^{7,66}$ und $10^{10,11}$ für die beiden Konstanten. Nun wurde die erste Gleichung der Beziehungen I—17 herangezogen. In dieser darf man im Ausdruck rechts, oben, das Glied mit $[\text{M}]^2$ wegstreichen, was bedeutet, dass die Partikel Ag_2Htrien nicht vorkommen soll. Dann erhält man die Möglichkeit $K_{\text{MH}_2\text{Z}}^{\text{M}}$ auszurechnen, sowohl mit dem Wert von $K_{\text{Htrien}}^{\text{H}}$ aus der Überschusskurve in IV, als auch mit demjenigen aus der Überschusskurve in V. Die Ergebnisse lauten: $K_{\text{MH}_2\text{Z}}^{\text{M}} = 10^{5,74}$ und $= 10^{5,84}$. Schliesslich wurde noch mit Hilfe des Wertes $K_{\text{H}_2\text{trien}}^{\text{H}}$ der Überschusskurve in IV und der zweiten der Gleichungen I—17 die Bildungskonstante von AgH_2trien ausgerechnet.

Zusammengestellt lauten die Resultate folgendermassen:

$$\lg K_{\text{Ag}(\text{trien})}^{\text{Ag}} = 7,7 \pm 0,05 \quad \lg K_{\text{Ag}(\text{H}_2\text{trien})}^{\text{Ag}} = 2,8 \pm 0,2$$

$$\lg K_{\text{Ag}(\text{Htrien})}^{\text{Ag}} = 5,8 \pm 0,1 \quad \lg K_{\text{Ag}_2\text{trien}}^{\text{Ag}} = 2,4 \pm 0,3$$

Man beachte, dass die erste dieser vier Konstanten in ausgezeichneter Übereinstimmung ist mit dem aus der Äquivalentkurve erhaltenen Wert in Tabelle 3.

Zusammenfassung.

Es wurden die Gleichgewichte bei der Komplexbildung mit β, β' -Diamino- N, N' -diäthyl-äthyldiamin (= „trien“) und folgenden Metallkationen: Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} und Ag^+ untersucht. Dieses Tetramin unterscheidet sich vom „tren“, das kompakter gebaut ist, vor allem dadurch, dass bei der Komplexbildung fast stets — eine Ausnahme machen nur Mn und Fe — Hydrogenkomplexe von der Zusammensetzung MH_{trien} auftreten. Die Bildungskonstanten von M_{trien} sind fast alle kleiner als diejenigen von M_{tren} . Besonders gross ist der Unterschied bei Co, Zn und Cd. Kupfer bildet als einziges mit „trien“ einen stabileren Komplex als mit „tren“. Die Silberkomplexe der beiden Tetramine sind etwa von derselben Stabilität und es treten auch wieder die Partikeln: AgH_{trien} , AgH_2_{trien} und Ag_2_{trien} auf.

Fast alle Titrationskurven, welche für diesen Artikel verwertet wurden, sind von unserem Laboranten, Herrn *Bernhard Maissen*, mit grosser Sorgfalt und Geduld aufgenommen worden, wofür ihm hier bestens gedankt sei.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

130. Metallkomplexe mit Polyaminen IV: Mit Diäthylentriamin = „den“

von J. E. Prue und G. Schwarzenbach.

(3. V. 50.)

Für die Reindarstellung des Triamins β, β' -Diaminodiäthylamin (= „den“) wurden grössere Mengen eines technischen Produktes¹⁾ mit Hilfe einer *Widmer*-Kolonne im Vakuum der Wasserstrahlpumpe fraktioniert destilliert. Für die Messungen wurde eine kleine, bei völlig konstanter Temperatur übergehende Zwischenfraktion verwendet: $K_p = 89^\circ/12$ mm. Die Einwage geschah in zugeschmolzenen kleinen tarierten Glaskügelchen. Sie wurde in doppelt destilliertem Wasser gelöst und genau drei Mole HCl oder HNO_3 zugegeben, so dass eine Lösung des Salzes $\{[H_3den]X_3\}$ entstand. Diese Lösung diente nach entsprechender Verdünnung und Zugabe des Fremdelektrolyten (zur Konstanthaltung der ionalen Stärke) sowie eventuell des Salzes des komplexbildenden Metalls für die Aufnahme der Neutralisationskurven.

A. Die Basizitätskonstanten von „den“.

Die Basizitätskonstanten von „den“ für die ionalen Stärken $\mu = 0,1$ und $\mu = 0,5$ sind in Tabelle 1 registriert. Diejenigen in 0,5-n. Lösung werden wir für die Auswertung der bei Gegenwart von Quecksilber(II)-Ion aufgenommenen Kurven benötigen.

¹⁾ Für die Überlassung des Präparates möchten wir der *CIBA Aktiengesellschaft* bestens danken.