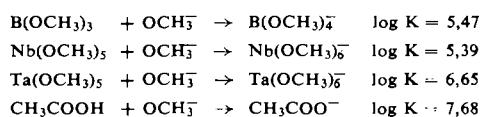


## Über die Stabilität von Alkoholat-Komplexen

R. Gut, Zürich

Im Gegensatz zu den Metallhydroxyden in Wasser sind die meisten Metallalkoholate in Alkohol löslich. Während die Festkörper der Hydroxyde über eine komplizierte Serie mono- und poly-nuklearer Hydroxokomplexe entstehen (*Sillen*), ist die Bildung der Alkoholate in alkoholischer Lösung weniger entwickelt. Es soll versucht werden diesen Prozeß quantitativ aufzuklären. Vorläufig wurden für folgende Reaktionen exakte Ergebnisse erhalten:



Lösungsmittel war Methylalkohol, dem Tetramethylammoniumchlorid zugesetzt worden war, um die ionale Stärke auf  $\mu = 1$  zu halten; die Temperatur betrug 20 °C.

Die Daten stammen aus Titrationskurven, bei denen der pH-Wert der Lösung (und damit die Konzentration von Alkoholat) mit Wasserstoffelektroden gemessen und das Metallalkoholat mit Lithiummethylat titriert worden ist. Gefunden wurde für das Ionenprodukt:

$$[\text{H}^+] [\text{OCH}_3^-] = 10^{-16,62} (\mu = 1, 20^\circ\text{C})$$

Große Schwierigkeiten verursacht die Wasserempfindlichkeit der Systeme. Der Wassergehalt muß weniger als 1 % der Metallalkoholatkonzentration von  $10^{-2}$  m betragen, also weniger als  $10^{-4}$  Mol/l = 2 mg/l. Derart kleine Mengen sind mit dem Karl-Fischer-Reagens nicht mehr zu erfassen.

## Verfahren zur Bestimmung der relativen Austauschkoeffizienten durch Frontalanalyse an Ionentauschern

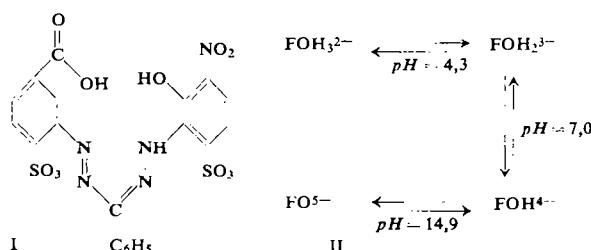
M. Randin und G. Brunisholtz, Lausanne

Die Seltenen Erden lassen sich bekanntlich mit einem Ionentauscher trennen, indem man ihre EDTA-Komplexe durch eine mit  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen beschickte Säule laufen läßt. Aus der zur vollständigen Trennung notwendigen Säulenlänge lassen sich die relativen Austauschkoeffizienten berechnen, welche den Komplexbildungskonstanten proportional sind. Die gefundenen Werte stimmen ungefähr mit denjenigen von Schwarzenbach überein. Die Vortr. haben die gleiche Methode zur Aufklärung des Neodym-NTA-Komplexes angewendet und kommen zur Auffassung, daß neben den 1:1 und 1:2-Komplexen auch 2:3-Komplexe der Formel  $[\text{Nd}_2(\text{NTA})_3]^{3-}$  vorkommen.

## Kinetik und Mechanismus von Komplexbildungsreaktionen mit Formazanen

K. Treszer und S. Fallab, Basel

Es wurde die Kinetik der Komplexbildung von  $\text{Fe}^{II}$ ,  $\text{Fe}^{III}$  und  $\text{Ni}^{II}$  mit dem Formazanfarbstoff I ( $\text{FOH}_3^{2-}$ ) untersucht. Mit steigendem pH werden die Protonen der Carboxyl-, der Phenol- und der Imino-Gruppe abgespalten (II).



Die Stabilitätskonstanten können meist nur abgeschätzt werden. Sie betragen für die folgenden Komplexe:

|   |                                  |
|---|----------------------------------|
| $\text{CuFO}_3^{3-}, \text{NiFO}_3^{3-}$                        | $\log K > 28$                    |
| $\text{FeFO}_2^{2-}$  | $\log K > 25$                    |
| $\text{FeFOH}_2^{2-}$   | $\log K > 10$                    |
| $\text{ZnFO}_3^{3-}$  | $\log K = 13,6$ (genau bestimmt) |
| $\text{PbFOH}_2^{2-}$   | $\log K \sim 8$                  |
| $\text{CdFOH}_2^{2-}, \text{BeFOH}_2^{2-}, \text{MgFOH}_2^{2-}$ | $\log K > 2$                     |

Die Stabilitätsunterschiede zwischen Kupfer- oder Nickelkomplexen gegenüber Blei-, Cadmium-, Beryllium- und Magnesiumkomplexen weisen auf eine planare, quadratische Struktur hin, da die Elektronenstruktur von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  diese Anordnung bevorzugt. Kinetische Messungen waren nur mit  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  in saurer Lösung möglich, da die Komplexbildung mit den andern Metallionen unmeßbar rasch verläuft. Die Reaktion erfolgt in zwei Schritten, nämlich 1. in der momentanen Dissoziation des Komplexbildners und 2. in der Koordination des Metallions mit nachfolgender Abspaltung des Imino-Protons. Die Reaktion von  $\text{Cu}^{2+}$  mit den Formazankomplexen von  $\text{Fe}^{II}$ ,  $\text{Fe}^{III}$  und  $\text{Ni}^{II}$ , die zu einem Metallaustausch führt, ist vom Typus  $\text{S}_{\text{N}} 1$ .

## Donator-Acceptor-Eigenschaften von Nickel-chelat-Komplexen

W. Ludwig, Zürich

Es wurden die Absorptionsspektren (im sichtbaren Gebiet) der Lösungen von Nickel-bis-(N-methyl-, -cyclohexyl- und -phenylsalicylaldimin) in Toluol untersucht. Sowohl die Spektren, als auch die kryoskopisch ermittelten Molekulargewichte (in Benzol) weisen auf ein stark temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen der monomeren und der dimeren Form des Komplexes hin. Die Dimerisierung scheint von einer Ni-Ni-Wechselwirkung herzustammen, welche sich auch im anomalen Lösungsparamagnetismus dieser Verbindung bemerkbar macht. Die Anordnung der Assoziate in Lösung ist wahrscheinlich ähnlich derjenigen im Kristall der β-Modifikation des Ni-bis(N-methyl-salicylaldimins).

## Die UV-Absorption der Additionsverbindungen von Ketonen mit Lewis-Säuren

D. Janjic und P. Chalendon, Genf

Die Addition von  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{HgCl}_2$  als Lewis-Säure an Acetophenon wurde sowohl im Ultravioletten, wie auch im Infrarot optisch untersucht. Die Ketonbanden bei  $1700 \text{ cm}^{-1}$  werden im Falle von  $\text{AlCl}_3$  um  $120 \text{ cm}^{-1}$  und um  $20 \text{ cm}^{-1}$  bei  $\text{HgCl}_2$  nach tieferen Frequenzen verschoben. In beiden Fällen treten im UV bei  $2740 \text{ \AA}$  neue, für den Komplex charakteristische Banden auf. Beim  $\text{HgCl}_2$ -Komplex verschwindet diese Bande wieder, d. h. der Komplex zerfällt wieder. Absorbtionen zwischen  $2700$  und  $2800 \text{ \AA}$  sind charakteristisch für charge transfer.

## Dekorporation radioaktiver oder toxischer Metallionen durch Chelatbildner

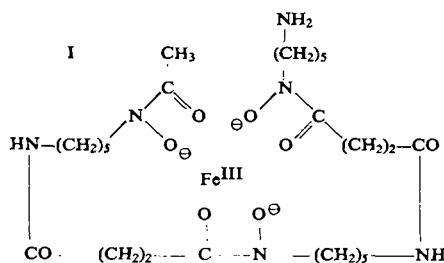
A. Catsch, Karlsruhe

Metallvergiftungen können mit mehrzähnigen Chelatbildnern behandelt werden, die das störende Metall binden und dann über die Niere ausscheiden. An die Komplexbildner werden folgende Forderungen gestellt: Sie dürfen nicht toxisch sein, dürfen im Körper nicht rasch abgebaut werden und müssen eine hohe, spezifische Affinität zu den körperfremden Metallionen besitzen, die körpereigenen Ionen, vor allem Calcium, aber möglichst wenig binden. Die biologische Effektivität eines Komplexbildners kann an Hand der Bildungskonstanten der Komplexe des zu entfernenden Metalls und des Calciums recht gut vorhergesagt werden.

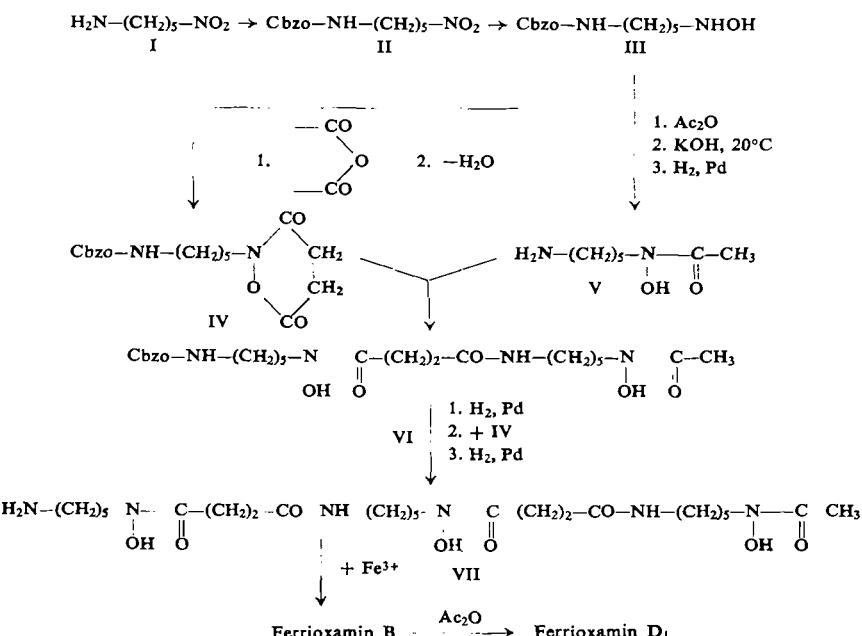
Radioaktive Seltene Erd-Kationen und Plutonium lassen sich mit Aminopolyessigsäuren (z. B. EDTA) leicht aus dem Körper entfernen. Die höchste Wirksamkeit unter diesen Verbindungen weisen die Diäthylentriamin-pentaessigsäure und Triäthylentetramin-hexaessigsäure auf. Auch Blei lässt sich mit solchen Aminopolyessigsäuren entfernen. Bessere Extraktionen von Pb und auch von Quecksilber erreicht man aber mit Komplexbildnern, welche die Mercaptogruppe enthalten, wovon sich Mercaptoäthylimino-diessigsäure und Cystamin-diessigsäure als besonders wirksam erwiesen. Schwierig ist die Entfernung von Radio-Strontium aus dem Körper, da es keine Komplexbildner gibt, die  $\text{Sr}^{2+}$  stärker binden als das körperfnotwendige  $\text{Ca}^{2+}$ . Auch die Dekorporation von Metallen, die inerte Komplexe bilden, ist schwierig. So kann man  $^{106}\text{Ru}$  nur bei sofortiger Behandlung ausscheiden.

Die lipoidlöslichen Ester und Lactone von Aminopolyessigsäuren erwiesen sich in einigen Fällen den freien Säuren oder ihren Salzen überlegen.

B ist beständig im pH-Gebiet von 3 bis etwa 10. Die saure Hydrolyse führt zu 1 Mol Essigsäure, 2 Mol Bernsteinsäure und 3 Mol 5-Aminopentylhydroxylamin. Da das Molekül nur eine basische Gruppe besitzt, muß es kettenförmig sein. Um das Eisen oktaedrisch zu koordinieren, müssen große Abstände zwischen den Hydroxamsäuregruppen vorkommen, was nur bei Formel I möglich ist.



Die Synthese gelang wie folgt:



### Biologisch wirksame Eisen(III)-trihydroxamat-Komplexe aus Mikroorganismen

*W. Keller-Schierlein, Zürich*

Mit Ionentauschern gelingt es, aus den Stoffwechselprodukten von Actinomyceten einen biologisch wirksamen Eisen(III)-trihydroxamat-Komplex zu isolieren. Das Ferrioxamin

Das synthetische Ferrioxamin B zeigte genau die gleichen Eigenschaften wie das natürliche.

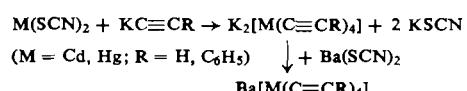
Neben dem Ferrioxamin B wurden weitere nur wenig abweichende Begleitstoffe gefunden und teilweise synthetisiert. Die Ferrioxamine spielen beim Eisentransport im Körper eine wichtige Rolle. [VB 572]

### Neuere Ergebnisse aus der Chemie komplexer Acetylide

*R. Nast, Hamburg*

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg, am 20. Februar 1962

Nach einem Überblick über die komplexen Acetylide von 3d-Metallen wurden Darstellung und Eigenschaften von Tetraalkinyl-Komplexen des Cd(II) und Hg(II) beschrieben. Diese lassen sich in flüss.  $\text{NH}_3$  als farblose, kristalline Bariumsalze gemäß

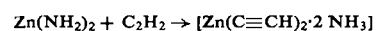


rein fällen. – Durch Umsetzung einer ätherischen Lösung von Zinkdiphenyl mit Phenylacetylen im Molverhältnis 1:1 bzw.

1:2 können eine bzw. zwei Phenylgruppen des Zinkdiphenyls protolytisch abgespalten werden, unter Bildung der kristallinen hydrolysenempfindlichen Verbindungen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ZnC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  bzw.  $\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ . Letztere ist in flüss.  $\text{NH}_3$  als Nichtelektrolyt  $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2 \text{NH}_3]$  löslich. Das Phenylzink-phenylacetylid neigt im festen wie im gelösten Zustande zur Dismutation, wobei in flüss.  $\text{NH}_3$  beispielsweise gemäß



Zink-bis(phenylacetylid) und Zinkdiphenyl entstehen. Letzteres wird erst beim Abdampfen des  $\text{NH}_3$  zu reaktionsfähigem Zinkamid ammonolysiert, das mit gasförmigem Acetylen nach



zu  $[\text{Zn}(\text{C}\equiv\text{CH})_2 \cdot 2 \text{NH}_3]$  umgesetzt werden kann. – Durch Reaktion von Acetyliden des Ag(I) und Au(I) in flüss.  $\text{NH}_3$  gemäß

