

farblose, haarbüschelartig angeordnete Krystallnadelchen gebildet. Die Flüssigkeit wurde abpipettiert, die Krystalle mit Benzol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuum-Exsikkator getrocknet. Smp. 150—154°. Die Mutterlauge gab beim Behandeln mit Aceton dicke Prismen, die zwischen 156—180° sehr unscharf schmolzen. Sie wurden nicht weiter verarbeitet.

### III. Vergleichspräparat: Aspidospermin.

125 mg Aspidospermin vom Smp. 190—195° wurden nacheinander aus Aceton, Benzol-Heptan und schliesslich aus Äther, insgesamt fünfmal umkristallisiert, bis das letzte Krystallisat und die eingedampfte Mutterlauge gleich schmolzen. Auf diese Weise wurden 4 mg einer Spaltenfraktion vom Smp. 207,5—208° erhalten, deren CH-Analysenwerte auf Aspidospermin stimmten.

3,794 mg Subst. gaben 10,38 mg CO<sub>2</sub> und 2,88 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 74,58 H 8,47%

Gef. „, 74,66 „, 8,50%.

### Zusammenfassung.

Aus Vallesia glabra wurde das neue Alkaloid Vallesin isoliert. Durch Säuren lässt sich Vallesin analog wie Aspidospermin in einen sauren und einen basischen Teil spalten. Der saure Teil wurde als Ameisensäure identifiziert. Ob der basische Teil mit dem Spaltprodukt aus Aspidospermin identisch ist, konnte nicht einwandfrei entschieden werden. Für diese Tatsache sprechen die angeführten physikalischen Daten; dagegen sprechen zahlreiche Verbrennungsresultate, die konstant Werte für eine um CH<sub>2</sub>-ärtere Base zeigten.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

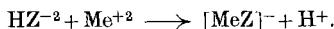
## 71. Komplexone VIII. Titration von Metallen mit Uramildiessigsäure H<sub>3</sub>Z.

**Endpunktsindikation durch pH-Effekte<sup>1)</sup>**

von G. Schwarzenbach und W. Biedermann.

(11. II. 48.)

Die Uramildiessigsäure, die wir mit H<sub>3</sub>Z bezeichnen wollen, verhält sich als Komplexbildner sehr ähnlich wie die Nitrilotriessigsäure<sup>2)</sup>. Beide Säuren besitzen zwei stark acide Protonen. Das dritte H<sup>+</sup> verlässt die Molekel erst bei pH-Werten von etwa 11, erfährt aber durch Metallionen eine kräftige Aciditätssteigerung:



Die beim Zusammengießen von Metallsalz und HZ<sup>-2</sup> auftretenden pH-Effekte sind diesmal auch bei Li<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup> recht bedeutend<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> VII. Mitt. Helv. **31**, 331 (1948).

<sup>2)</sup> Schwarzenbach, Kampitsch und Steiner, Helv. **29**, 364 (1946).

Bei der Ausarbeitung der Titrationsmethoden haben wir uns aber auf die in der Tabelle 1 registrierten mehrwertigen Kationen beschränkt. Auch hier können wir die in der letzten Abhandlung mit A und B bezeichneten Methoden unterscheiden.

A. Bei der Methode A dient  $\{KOH\}$  als Masslösung.  $\{NaOH\}$  ist wegen der erwähnten Komplexbildung des  $Na^+$  diesmal der Kalilauge deutlich unterlegen. Für die Ausführung der Bestimmung wird die von überschüssiger Säure (oder Base) befreite Lösung des Metallsalzes mit der neutral ( $p_H = 6,5$ ) reagierenden Lösung des Salzes  $\{K_2HZ\}$  in geringem Überschuss versetzt, wobei der  $p_H$ -Wert auf etwa 3,5 absinkt (weil die Komplexbildungskonstante bei den meisten Metallen grösser als  $10^{+10}$  ist, so dass man ins Puffergebiet  $H_2Z^-/HZ^{-2}$  gelangt). Die alkalimetrische Titration der entstandenen Säure liefert Neutralisationskurven, die den mit Nitrilotriessigsäure erhaltenen Kurven sehr ähnlich sind. Aus der dritten Kolonne der Tabelle 1 ist die Lage und Länge der auftretenden  $p_H$ -Sprünge zu ersehen. Der Hauptsprung erfolgt bei den zweiwertigen Kationen wiederum bei  $a = 1$  ( $a = \text{Äquivalente Base pro Metall}$ ) und ist bei Mg, Ni, Co, Mn und Zn sehr schön ausgeprägt. Er ist bei Mg wesentlich länger als derjenige, der bei diesem Metall mit Uramildiessigsäure erhalten wird, so dass sich Mg mit Uramildiessigsäure besser titrieren lässt als mit Nitrilotriessigsäure<sup>1)</sup>.

Etwas ungünstiger sind die Verhältnisse jedoch bei Ca und besonders bei Cd, da diese Ionen mit Uramildiacetat recht stabile höhere Komplexe bilden, was ein frühes Abbiegen der Kurve aus dem Sprunggebiet zur Folge hat. Die Titration von Ca nach dieser Methode ist früher beschrieben worden<sup>2)</sup>. Bei Cd tritt neben dem Sprung bei  $a = 1$  noch ein zweiter Sprung bei  $a = 2$  auf, doch sind für eine titrimetrische Auswertung beide Sprünge zu kurz.

Die beiden dreiwertigen Kationen La und Ce bilden mit Uramildiacetat derart stabile höhere Komplexe  $[MeZ_2]^{-3}$ , dass der Sprung bei  $a = 1$  verschwindet. Dafür wird derjenige bei  $a = 2$  besonders schön ausgeprägt, so dass sich diese beiden Kationen sehr gut titrieren lassen. Bei der Titration werden zwei Äquivalente Base pro Metall verbraucht.

Al-ion zeigt bei der Neutralisation in Gegenwart von Uramildiacetat, genau wie bei Anwesenheit von Nitrilotriacetat, zwei  $p_H$ -Sprünge, von denen derjenige bei  $a = 2$  ziemlich gut ausgeprägt ist. Zwischen  $a = 1$  und  $a = 2$  wird diesmal aber nicht ein höherer Komplex, sondern, analog der Titration von Al mit Nitrilotriacetat, der Hydroxokomplex  $[AlZ(OH)]^-$  gebildet. Nach dem Sprung bei  $a = 2$  biegt die Kurve in ein weiteres Puffergebiet ein, wo der Dihydroxokomplex  $[AlZ(OH)_2]^{-2}$  entsteht.

<sup>1)</sup> Schwarzenbach, Kampitsch und Steiner, Helv. **28**, 828 (1945).

<sup>2)</sup> Schwarzenbach, Biedermann und Bangerter, Helv. **29**, 811 (1946).

**Tabelle 1.**  
Gültig für eine Metallkonzentration von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$

Metall	Sprung bei $a =$	Sprunggebiet in $p_H$	
		bei Methode A (zwei Äquival. $HZ^{-2}$ pro Metall)	bei Methode B
$Ca^{+2}$	1	5,1—6,1	bei 6,5
$Ce^{+3}$	2	4,7—7,8	6,5—8,5
$Cd^{+2}$	1 und 2	bei 4,7 und 9,0	bei 7,5 und 9,2
$Co^{+2}$	1	4,8—8,1	5,5—8,5
$La^{+3}$	2	5,0—8,0	6,5—8,5
$Mg^{+2}$	1	5,3—8,1	6,5—8,5
$Mn^{+2}$	1	4,6—7,1	6,5—8,5
$Ni^{+2}$	1	4,6—8,0	6,0—8,5
$Zn^{+2}$	1	4,6—8,0	6,0—8,5
$Al^{+3}$	1 und 2	bei 4,5 und 5,2—7,2	bei 4,5 und 6,5

Über die Bildungskonstanten der höheren Komplexe und der Hydroxokomplexe, die man aus den Titrationskurven entnehmen kann, unterrichtet Tabelle 2.

**Tabelle 2.**

$$\text{Werte von } K_{k2} = \frac{(MeZ_2)}{(MeZ) \cdot (Z)} \quad \text{und } K_{ac1} = \frac{[AlZ(OH)] \cdot (H)}{[AlZ]};$$

$$K_{ac2} = \frac{[AlZ(OH)_2] \cdot (H)}{[AlZOH]}$$

Metall =	$Ca^{+2}$	$Ce^{+3}$	$Cd^{+2}$	$Co^{+2}$	$La^{+3}$	$Mg^{+2}$	$Mn^{+2}$	$Ni^{+2}$	$Zn^{+2}$	$Al^{+3}$
$\lg K_{k2} =$	5,2	ca. 10	6,7	3,2	ca. 10	3,1	4,0	3,3	3,2	$-\lg(K_{ac1}) = 5,5$ $-\lg(K_{ac2}) = 8,6$

B. Die Titrationsmethode B benutzt die stark alkalisch reagierende Uramildiacetatlösung von  $\{K_3Z\}$  als Masslösung. Die bei solchen Titrationen auftretenden  $p_H$ -Sprünge sind in der 4. Kolonne der Tabelle 1 enthalten. Aus den im vorhergehenden Artikel erwähnten Gründen liegen alle diese Sprünge wiederum bei höheren  $p_H$ -Werten und sind etwas weniger lang als bei Methode A.  $Al^{+3}$  macht von dieser Regel natürlich eine Ausnahme, da sich bei beiden Titrationsmethoden ein und dieselben Al-Hydroxokomplexe bilden.

Für die Ausführung der Titrationen nach A oder B kann man sich genau an die im Artikel „Komplexone VII“ gemachten Angaben halten, nur dass die Nitrilotriessigsäure durch Uramildiessigsäure ersetzt wird. Bei potentiometrischer Endpunktsbestimmung kann allerdings, im Unterschied zu den Titrationen mit Nitrilotriessigsäure, die Chinhydronelektrode keine Verwendung finden, da Uramildiessigsäure offenbar, wie Acetylacetone und andere  $\beta$ -Diketone, mit Chinon reagiert.

Die Lösungen von Uramildiacetat stellt man sich folgendermassen her:

1. Neutrale 0,1-m. Lösung für Methode A.

27,71 g reine, im Vakuum bei 100° getrocknete Uramildiessigsäure (= Monohydrat  $C_8H_9O_7N_3H_2O$ ) werden mit etwa n. KOH bis zum Methylrotumschlag neutralisiert, und die neutrale Lösung auf einen Liter aufgefüllt. Die Haltbarkeit ist wahrscheinlich gut, wurde aber nicht näher untersucht. Die Lösung färbt sich beim Stehen allerdings leicht rötlich, herrührend von der Bildung einer kleinen Menge Murexid. Der Titer der Lösung wird dadurch nicht verändert. Jedoch stört diese Rotfärbung etwas bei der Verwendung von Farbenindikatoren.

2. Alkalisch reagierende 0,1-m. Masslösung für die Methode B.

0,1 Mol. Uramildiessigsäure (= 27,71 g) werden mit  $CO_2$ -freier, etwa n. KOH bis zum Methylrotumschlag neutralisiert, worauf man nochmals die Hälfte der hiezu benötigten Menge Lauge zugibt. Nun werden noch 10 cm<sup>3</sup> der neutralen Uramildiacetat-lösung zugefügt (Grund s. Artikel Komplexone VII) und auf einen Liter aufgefüllt. Die Haltbarkeit dieser Lösung wurde nicht näher untersucht. Es ist jedoch sicher, dass auch diese alkalische Lösung Glas stark angreift.

Zusammenfassung.

Es werden zwei Titrationsmethoden zur Bestimmung von Ca, Ce, Co, La, Mg, Mn, Ni, Zn und Al angegeben, die mit Uramildiessigsäure arbeiten. Einzig bei Mg besitzen diese Methoden einen Vorteil gegenüber denjenigen mit Nitrilotriessigsäure.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

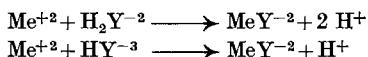
**72. Komplexone IX. Titration von Metallen mit Äthylendiamintetraessigsäure  $H_4Y$ . Endpunktsindikation durch  $p_H$ -Effekte<sup>1)</sup>**

von G. Schwarzenbach und W. Biedermann.

(4. II. 48.)

**A. Titration mit Alkalihydroxyd als Masslösung.**

Bei der Verwendung von Äthylendiamintetraessigsäure als Komplexbildner können wir zwei alkalimetrische Titrationsmethoden  $A_1$  und  $A_2$  unterscheiden, je nachdem wir mit dem Salz  $\{K_2(H_2Y)\}$  oder mit dem Salz  $\{K_3(HY)\}$  arbeiten. Im ersten Falle entstehen beim Zufügen des Metallsalzes 2 und im zweiten Falle 1 titrierbares Wasserstoffion pro Metall:



<sup>1)</sup> VIII. Mitt. G. Schwarzenbach und W. Biedermann, Helv. 31, 456 (1948).