

140. Komplexone XII¹⁾.
Die Homologen der Äthylendiamin-tetraessigsäure
und ihre Erdalkalikomplexe

von G. Schwarzenbach und H. Ackermann.

(19. IV. 48.)

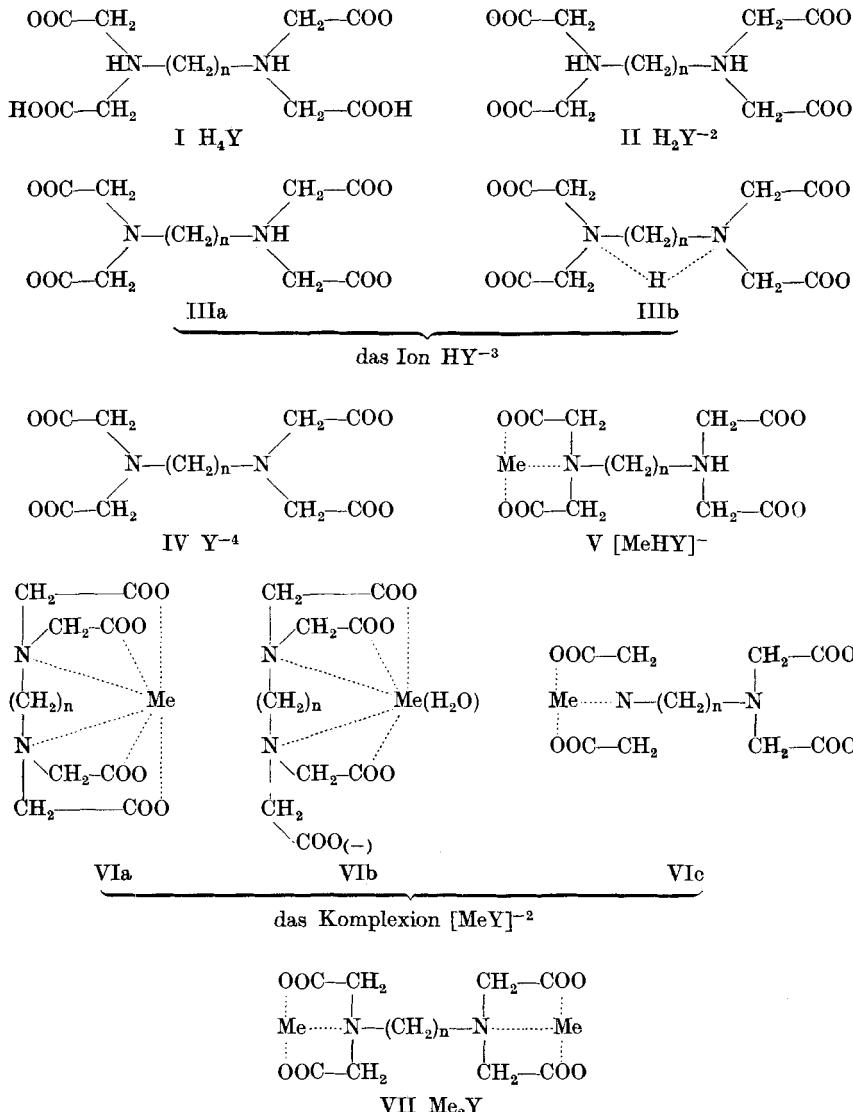
Die Äthylendiamin-tetraessigsäure (Formel I, $n = 2$) ist der stärkste Komplexbildner für Erdalkalionen, den wir bisher bei unseren systematischen Untersuchungen angetroffen haben. Es war nun eine reizvolle Aufgabe, die höheren Homologen dieser Substanz mit $n = 3, 4$ und 5 zu untersuchen, um festzustellen, wie durch eine Verlängerung der Kette zwischen den beiden Iminodiacetatgruppen die Komplexbildung verändert wird. Dabei müssen wir drei verschiedene, sich in der Zusammensetzung voneinander unterscheidende komplexe Partikeln berücksichtigen, nämlich den Hydrogenkomplex $[MeHY]^-$ mit der Formel V, den normalen Komplex $[MeY]^{-2}$ mit der Formel VIa, VIb oder VIc und den bimetalischen Komplex $[Me_2Y]$, dem nur die Struktur VII zukommen kann. Lösungen mit einem Überschuss an Komplexon gegenüber dem Metallion Me^{+2} haben wir nicht in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen, um komplexe Partikeln mit $2 Y^{-4}$ pro Me^{+2} nicht berücksichtigen zu müssen. In allen angewandten Formeln steht Y^{-4} für das Anion der Tetraessigsäure und Me^{+2} für das Erdalkalzion.

Erwartungsgemäss sollte das Ion $[MeY]^{-2}$ mit steigender Gliederzahl n unstabiler werden, da sich der Chelatring zwischen den beiden N-Atomen gemäss den Formeln VIa oder VIb immer weniger leicht bilden wird, wenn n zunimmt. Auch ist vorauszusehen, dass sich der Hydrogenkomplex $[MeHY]^-$, der bei der Äthylendiamin-tetraessigsäure nur die Rolle eines sehr不stabilen Zwischenproduktes spielt²⁾, bei den höheren Homologen leichter bilden wird. Diese beiden Erwartungen haben sich als richtig erwiesen. Die bimetallische komplexe Partikel $[Me_2Y]$ haben wir bei der Äthylendiamin-tetraessigsäure nicht angetroffen²⁾. Sie bildet sich auch bei der Säure $n = 3$ nicht. Wir haben jedoch eindeutig nachweisen können, dass die Putrescin- ($n = 4$) und Cadaverin- ($n = 5$) tetraessigsäure derartige Komplexe zu bilden vermögen, wenn überschüssiges Erdalkalisalz in der Lösung vorhanden ist. Wenn $n > 3$ ist, wirken die beiden Iminodiacetatgruppen offenbar weitgehend unabhängig voneinander als Komplexbildner, so dass dann wahrscheinlich auch dem Komplex von der Zusammensetzung $[MeY]^{-2}$ eine offene Struktur gemäss Formel VIc zukommt.

¹⁾ XI. Mitt., Chimia **2**, 56 (1948); X. Mitt. Helv. **31**, 678 (1948).

²⁾ Schwarzenbach und Ackermann, Helv. **30**, 1798 (1947).

Damit wird erstmals mit Hilfe von Gleichgewichtsmessungen gezeigt, dass einfache Chelatringe mit mehr als 6 Ringgliedern auch thermodynamisch unstabil sind. Bisher hatte man auf die Unbeständigkeit solcher Chelatringe lediglich aus der Tatsache schliessen können, dass es nicht gelang, die entsprechenden Komplexsalze präparativ herzustellen¹⁾.



¹⁾ P. Pfeiffer, Z. angew. Ch. 93 (1940); Calvin, Bailes, Am. Soc. 68, 949 (1946); Bailar, Work, Am. Soc. 68, 232 (1946); Mellor, Maley, Nature 159, 370 (1947).

1. Die Aciditätskonstanten der Polymethylendiamintetraessigsäuren.

Die Kurven A_2 , A_3 , A_4 und A_5 der Fig. 1 zeigen die Neutralisationskurven der Di-, Tri-, Tetra- und Pentamethylendiamintetraessigsäure. In der Tabelle 1 sind die daraus berechneten Aciditätskonstanten der vierprotonigen Säuren zusammengestellt. Die Werte gelten für die Temperatur von 20° und die konstante ionale Stärke von 0,1. Sämtliche Messungen wurden wiederum mit galvanischen Ketten ohne flüssige Phasengrenze nach der früher beschriebenen Methode ausgeführt¹⁾.

Tabelle 1²⁾.

Negative Logarithmen der scheinbaren Ionisationskonstanten der Säuren $(\text{HOOC}-\text{CH}_2)_2=\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{N}=(\text{CH}_2-\text{COOH})_2$ bei 20° in 0,1-n. KCl als Lösungsmittel.

n =	P_{K1}	P_{K2}	P_{K3}	P_{K4}
2	2,0(0)	2,67	6,161	10,26
3	2,0(4)	2,67	7,906	10,27
4	1,9(2)	2,66	9,068	10,45
5	2,(2)	2,7(0)	9,501	10,58

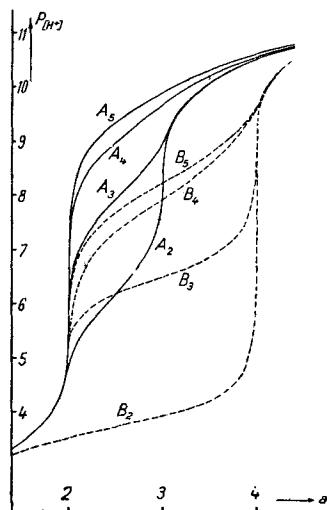


Fig. 1.

A_2 , A_3 , A_4 und A_5 = Neutralisationskurven der Polymethylendiamintetraessigsäuren mit $n = 2, 3, 4$ und 5 ohne Zusatz von Erdalkalizälen. B_2 , B_3 , B_4 und B_5 = Neutralisationskurven derselben Säuren bei Gegenwart eines 15-fachen Überschusses an Ca^{+2} .

¹⁾ Schwarzenbach, Willi und Bach, Helv. **30**, 1303 (1947).

²⁾ Da es sich um Konzentration-Ionisationskonstanten handelt, sollten, nach der früher angewandten Bezeichnungsweise, alle K-Werte mit einem c versehen werden: K_1^c , K_2^c usw. statt K_1 , K_2 usw. Wir lassen im folgenden dieses c weg, um die Zeichen nicht zu stark zu belasten.

a) Die Werte p_{K_1} und p_{K_2} orientieren über die Acidität der beiden Carboxylgruppen des Doppelbetains: $I \rightleftharpoons II$. Während p_{K_2} bei allen vier Substanzen von nahezu derselben Grösse ist, nimmt p_{K_1} mit wachsendem n langsam zu, wenn wir von der aus der Reihe fallenden Putrescin-tetraessigsäure ($n = 4$) absehen. Dieses Verhalten entspricht insofern der theoretischen Erwartung, als sich die Differenz $p_{K_2} - p_{K_1}$ mit wachsendem Abstand der beiden aciden Gruppen verkleinert, wie es stets der Fall ist, wenn man den intramolekularen Abstand der aciden Gruppen einer symmetrischen zweiprotonigen Säure vergrössert. Schon bei der Äthylendiamin-tetraessigsäure sind die beiden Carboxylgruppen durch 6 Atome voneinander getrennt. Eine weitere Vergrösserung des Abstandes hat deshalb nur noch einen geringen Einfluss auf $\lg(K_1/K_2)$. Diese Differenz der p_K -Werte sollte schliesslich bei sehr grossem Abstand der beiden Carboxylgruppen dem statistischen Wert 0,43 zustreben¹⁾. Beim Versuch der Interpretation dieser Zahlen muss erwähnt werden, dass deren Genauigkeit nicht sehr gross ist, da es sich um die Dissociationskonstanten von recht starken Säuren handelt. Der Wert von p_{K_1} ist dabei unsicherer als p_{K_2} .

b) Die Werte p_{K_3} und p_{K_4} messen die freie Energie der Protonenabgabe von den beiden Stickstoffatomen: $II \rightleftharpoons III \rightleftharpoons IV$. Der zweite dieser Werte sei zuerst diskutiert. Es handelt sich bei p_{K_4} offenbar um die Acidität einer durch den Rest der Molekel nur wenig beeinflussten Iminodiacetatgruppe, denn sie verliert, wie sämtliche aliphatischen Komplexone²⁾ mit nur einem N-Atom, das am Stickstoff sitzende Proton bei etwa $p_H = 10$. Wenn wir in der Molekel IIIa die doppelt negative Gruppe $[(OOC-CH_2)_2 = N]^-$ als Substituent der sauren Ammoniumgruppe $R-NH^+ = [CH_2-COO]_2^-$ auffassen, so können wir offenbar sagen, dass dieser Substituent nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Acidität ausübt. Damit wird nicht nur verständlich, dass p_{K_4} etwa 10 beträgt, sondern auch der weitere Befund, dass dieser Wert, ähnlich wie p_{K_1} und p_{K_2} , sich wenig mit der Gliederzahl n ändert.

c) Schwieriger ist es, zu einem Verständnis für die Werte von p_{K_3} der Tabelle 1 zu gelangen. Bei der Äthylendiamin-tetraessigsäure ist der Wert überraschend klein, d. h. die Acidität des ersten der beiden Ammoniumprotonen des Ions II ist unerwartet gross. Die zweite Gruppe $[(OOC-CH_2)_2 = NH^+]$, die wir als Substituent betrachten

¹⁾ 0,43 ist der Logarithmus von 8/3. Zur Ableitung dieses statistischen Faktors, der sonst bei symmetrischen zweiprotonigen Säuren den Wert 4 besitzt, muss bedacht werden, dass die Ionisationsstufen H_3Y^- und H_2Y^{-2} 3 bzw. 4 gleichwertige Carboxylgruppen tragen, an welche sich die Protonen anlagern können.

²⁾ Schwarzenbach, Kampitsch und Steiner, Helv. **28**, 828, 1133 (1945); **29**, 364 (1946).

können, übt also auf die erste Iminodiacetatgruppe eine sehr grosse acidifizierende Wirkung aus, die mit zunehmender Kettenlänge n rasch abnimmt, wie es auch in der Linie 3 der Fig. 2 zum Ausdruck kommt. Wir glauben, dass als Erklärung dieser Wirkung bei den beiden Substanzen mit $n = 2$ und $n = 3$ eine besondere Annahme notwendig ist, nämlich die einer die beiden Stickstoffatome verbindende Wasserstoffbrücke im Ion HY^{-3} , gemäss Formel IIIb.

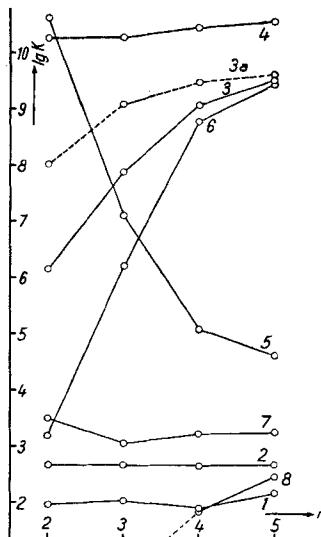
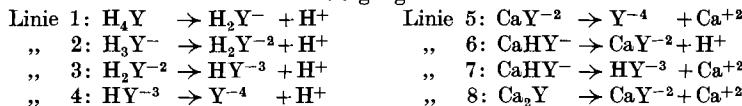


Fig. 2.

Abszisse = Gliederzahl n der Polymethylendiamin-tetraessigsäuren. Ordinate = p_k -Werte und Werte $\lg K_k$. Die Ordinatenwerte sind proportional den freien Energien der folgenden Vorgänge:



Eine gewisse acidifizierende Wirkung der erwähnten Immoniumdiacetatgruppe als Substituent ist zwar auch auf Grund anderer Überlegungen zu erwarten. Bei der rein elektrostatischen Behandlung des Problems spielt die Tatsache eine Rolle, dass der Einfluss einer Ionenladung als Substituent nicht einfach umgekehrt proportional, sondern wesentlich rascher mit der Entfernung vom austretenden Proton abnimmt¹⁾. Deshalb muss z. B. bei der Substanz $n = 2$ die positive Ladung des Ammoniumstickstoffes des Substituenten den Austritt des Protons mehr als doppelt so stark fördern wie jede der in etwa dem doppelten Abstand sitzenden negativen Carboxylatgruppen dessen Austritt hemmt. Insgesamt ist derart eine acidifizierende Wirkung vorauszusehen. Zu demselben qualitativen Ergebnis kommt

¹⁾ Schwarzenbach, Z. physik. Ch. 176, 133—153 (1936).

man, wenn die Wirkung der als Substituent betrachteten Gruppe nach den Gleichungen von *Branch* und *Calvin*¹⁾ berechnet wird. Die acidifizierende Wirkung der Immoniumdiacetatgruppe sollte daran bei $n = 2$ etwa 2 p_K -Einheiten, bei $n = 3$ etwa 0,9, bei $n = 4$ etwa 0,5 und schliesslich bei $n = 5$ etwa 0,4 Einheiten betragen. Zieht man diese Zahlen von 10 ab, so erhält man für p_{K_3} die Werte der Linie 3a Fig. 2. Ein Vergleich mit Linie 3 zeigt, wie gross der Unterschied zwischen berechneter und tatsächlicher Wirkung ist.

Diese Überlegungen haben uns zur Vermutung eines Chelatringes im Ion HY^{-3} (Formel IIIb) geführt. Die freie Bildungsenergie dieser Wasserstoffbrücke würde zur Dissociationsenergie von H_2Y^{-2} hinzukommen und damit K_3 vergrössern. Es wäre dann auch verständlich, dass der Effekt vor allem bei $n = 2$ und $n = 3$ in Erscheinung tritt, weil nämlich vielgliedrige Chelatringe erfahrungsgemäss wenig stabil sind. Allerdings sollte sich die erhöhte Stabilität von HY^{-3} dann auch im Wert für K_4 auswirken, d. h. K_4 sollte besonders klein sein, was aber keineswegs der Fall ist. Möglicherweise werden aber in stärker alkalischer Lösung Wasserstoffbrücken mit den OH-Ionen oder H_2O -Molekülen stabiler, so dass der Chelatring dort wieder aufbricht.

2. Die Komplexe und ihre Bildungskonstanten.

Wie im Artikel „Komplexone V“²⁾ gezeigt worden ist, treten bei der Äthylendiamin-tetraessigsäure nur die beiden Komplexionen $[MeHY]^-$ und $[MeY]^{-2}$ auf. Bei den höheren Homologen müssen wir hingegen noch eine komplexe Partikel von der Zusammensetzung $[Me_2Y]$ erwarten, bei welcher entsprechend Formel VII beide Iminodiacetatgruppen gleichzeitig ein Metallion festhalten. Zur quantitativen Beschreibung der Gleichgewichte benötigen wir also drei verschiedene Komplexbildungskonstanten:

$$K_{k1} = \frac{[MeHY^-]}{[Me^{+2}] \cdot [HY^{-3}]} \quad (1)$$

$$K_{k2} = \frac{[MeY^{-2}]}{[Me^{+2}] \cdot [Y^{-4}]} \quad (2)$$

$$K_{k3} = \frac{[Me_2Y]}{[Me^{+2}] \cdot [MeY^{-2}]} \quad (3)$$

An den Gleichgewichten nehmen neben den komplexen Partikeln natürlich auch die verschiedenen Ionisationsstufen der Säure teil. Von diesen können wir jedoch H_4Y und H_3Y^- unberücksichtigt lassen, da die Komplexbildung erst bei höheren p_H -Werten eintritt, wo deren Konzentration sehr klein ist. Dann nehmen noch 9 verschiedene Partikeln an den Gleichgewichten teil, nämlich: H^+ , OH^- , H_2Y^{-2} , HY^{-3} , Y^{-4} , $MeHY^-$, MeY^{-2} , Me_2Y und Me^{+2} .

¹⁾ The Theory of Organic Chemistry, New York 1946.

²⁾ Schwarzenbach und Ackermann, Helv. 30, 1798 (1947).

a) Die Bestimmung der Komplexbildungskonstanten.

Zur Aufklärung dieser Gleichgewichte haben wir zunächst Neutralisationskurven der vier Tetraessigsäuren in Gegenwart eines etwa 15-fachen Überschusses an Erdalkalizalz aufgenommen. Dabei können wir die Konzentration von $[Me^{+2}]$ als konstant betrachten, und damit bleiben auch die Konzentrationsverhältnisse

$$\frac{[MeHY^-]}{[HY^{-3}]}, \quad \frac{[MeY^{-2}]}{[Y^{-4}]} \quad \text{und} \quad \frac{[Me_2Y]}{[MeY^{-2}]}$$

gemäss den Gleichungen (1), (2) und (3) konstant. Deshalb verlaufen, wie man aus den Gleichungen (4) und (5) später leicht ersehen wird, die neuen Titrationskurven wiederum genau nach den Gesetzen einer zweiprotonigen Säure, nur dass wir anstelle der Konstanten K_3 und K_4 zwei grössere und zugleich näher beieinander liegende, scheinbare Ionisationskonstanten K_3' und K_4' erhalten. Schon die blosse Betrachtung der Kurven B_2 , B_3 , B_4 und B_5 der Fig. 1, die in Gegenwart überschüssigen Calciumchlorides aufgenommen worden sind, zeigt, dass das dritte und das vierte Puffergebiet zusammengerückt und nach niederen p_H -Werten verlagert worden sind. Dass der ganze Verlauf dieser neuen Kurven mit Hilfe der beiden neuen scheinbaren Ionisationskonstanten K_3' und K_4' exakt beschrieben werden kann, soll die Figur 3 zeigen.

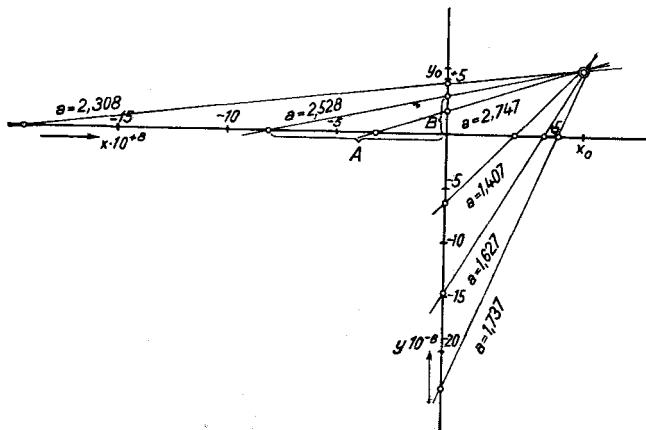


Fig. 3.

Graphische Bestimmung der scheinbaren Ionisationskonstanten $K_3' = 1/y_0$ und $K_4' = x_0$ der Trimethylendiamin-tetraessigsäure bei Gegenwart eines 15-fachen Überschusses an Magnesiumsalz.

In der Fig. 3 sind auf den Koordinaten die folgendermassen definierten Werte A und B als Achsenabschnitte abgetragen und die entsprechenden Punkte miteinander verbunden worden:

$$x\text{-Achse: } A = \frac{[H^+] \cdot (b - c_s)}{2 \cdot c_s - b} \quad y\text{-Achse: } B = \frac{c_s - b}{b \cdot [H^+]}$$

wobei: c_s = molare Konzentration der Tetraessigsäure; $b = a \cdot c_s - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]$ $a = \text{Mole}\{\text{KOH}\}$ pro Tetraessigsäure.

Wie früher gezeigt worden ist¹⁾, müssen im Falle einer zweiprotonigen Säure alle diese Geraden durch denselben Punkt laufen, der die Koordinaten $x_0 = K_4'$ und $y_0 = 1/K_3'$ besitzt. Aus Fig. 3 ist am Beispiel der Trimethylendiamin-tetraessigsäure und Mg als Metallion zu ersehen, dass diese Forderung recht exakt erfüllt ist. Wir konnten derart für sämtliche vier Tetraessigsäuren nach Zusatz von Mg, Ca, Sr und Ba die Werte für K_3' und K_4' mit grosser Genauigkeit graphisch ermitteln.

Die folgende Tabelle 2 unterrichtet über die Resultate dieser Messungen. Es ist daraus zu ersehen, dass bei der Äthylendiamin-tetraessigsäure ($n = 2$) p_{K_3}' stets grösser ist als p_{K_4}' , dass also bei Gegenwart von Erdalkalisalz HY^{-3} eine stärkere Säure ist als H_2Y^{-2} .

Tabelle 2.

Scheinbare Ionisationskonstanten für das 3. und 4. Proton der Tetraessigsäuren bei Gegenwart einer 15-fachen Menge Erdalkalisalz. Konzentration der Säure: $c_s = 10^{-3}$. Konzentration des Erdalkalisalzes: $c_m = 1,5 \cdot 10^{-2}$. Lösungsmittel: 0,1-n. KCl. Temperatur 20°.

Säure	Mg		Ca		Sr		Ba	
	$-\lg K_3'$	$-\lg K_4'$						
2	5,5(7)	3,9(9)	4,4(7)	3,1(9)	5,5(6)	4,0(5)	5,7(2)	4,7(6)
3	6,79	7,19	6,63	6,24	7,24	7,58	7,44	8,32
4	7,44	8,01	7,43	8,46	8,05	9,03	8,39	9,46
5	7,68	8,59	7,81	8,67	8,55	9,35	8,84	9,51

Das besagt natürlich, dass in diesem Fall beide Protonen die Molekel fast gleichzeitig verlassen und die Dissociationsstufe HY^{-3} nur die Rolle eines sehr instabilen Zwischenproduktes spielt, ähnlich wie ein Semichinon von *Michaelis* bei den Redoxtitrationen. Bei der Trimethylendiamin-tetraessigsäure sind p_{K_3}' und p_{K_4}' etwa gleich gross und bei den höheren Homologen ist das Verhältnis K_3'/K_4' grösser als 1, was wiederum dem Normalfall entspricht. Die Differenz $p_{K_4}' - p_{K_3}'$ hängt mit der Neigung der Kurven B der Fig. 1 zusammen. Man erkennt, dass die Kurven B_2 und B_3 zwischen $a = 2$ und $a = 4$ besonders flach verlaufen, während B_4 und B_5 wieder steiler sind. Diese Verhältnisse wirken sich auch auf die Genauigkeit der Werte der Tabelle 2 aus. Während das Produkt $K_3' \cdot K_4'$ bei allen vier Substanzen etwa gleich genau ist, sind die einzelnen Konstanten um so ungenauer, je unstabiler das Zwischenprodukt HY^{-3} ist. Deshalb kann in Tabelle 2 bei der Substanz $n = 2$ die letzte Stelle der Zahlen nur mit Vorbehalt angegeben werden.

Die beiden scheinbaren Ionisationskonstanten K_3' und K_4' sind natürlich keine einfachen Gleichgewichtskonstanten, sondern zusammengesetzte Grössen. Bei der Neutralisation von H_2Y^{-2} in Ge-

¹⁾ Schwarzenbach, Willi und Bach, Helv. **30**, 1303 (1947).

genwart überschüssigen Me-salzes entsteht ein Gemisch von HY^{-3} und MeHY^{-} als dritte Neutralisationsstufe und ein Gemisch von Y^{-4} , MeY^{-2} und Me_2Y als vierte Ionisationsstufe. Damit bekommen die beiden scheinbaren Konstanten K_3' und K_4' die folgende Bedeutung:

$$K_3' = \frac{[\text{H}^+] \cdot ([\text{HY}^{-3}] + [\text{MeHY}^{-}])}{[\text{H}_2\text{Y}^{-2}]} \quad (4)$$

$$K_4' = \frac{[\text{H}^+] \cdot ([\text{Y}^{-4}] + [\text{MeY}^{-2}] + [\text{Me}_2\text{Y}])}{([\text{HY}^{-3}] + [\text{MeHY}^{-}])} \quad (5)$$

Wenn wir nun vorerst Gleichung (4) betrachten, so erhalten wir aus dieser durch Umformen:

$$K_3' = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HY}^{-3}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{-2}]} + \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{MeHY}^{-}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{-2}]} = K_3 + \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{MeHY}^{-}]}{[\text{H}_2\text{Y}^{-2}]} \quad (6)$$

Der letzte Ausdruck rechts erhält eine einfache Bedeutung, wenn wir ihn noch durch die Metallkonzentration $[\text{Me}^{+2}]$ dividieren, wobei er zur Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{ac. k1}}$ des folgenden Vorganges wird:



Damit erhalten wir aus (4) die Gleichungen (7) und (8):

$$K_{\text{ac. k1}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{MeHY}^{-}]}{[\text{Me}^{+2}] \cdot [\text{H}_2\text{Y}^{-2}]} = \frac{K_3' - K_3}{c_m} \quad (7)$$

$$K_{\text{k1}} = \frac{K_{\text{ac. k1}}}{K_3} \quad (8)$$

Die aus K_3' der Tabelle 2 derart berechneten Werte für $K_{\text{ac. k1}}$ und K_{k1} sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3¹⁾.

Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{ac. k1}}$ des Vorganges: $\text{Me}^{+2} + \text{H}_2\text{Y}^{-2} \rightleftharpoons \text{MeHY}^{-} + \text{H}^+$ und Gleichgewichtskonstanten K_{k1} des Vorganges: $\text{Me}^{+2} + \text{HY}^{-3} \rightleftharpoons \text{MeHY}^{-}$. Gültig für 20° und 0,1-n. KCl als Lösungsmittel.

Säure	Mg		Ca		Sr		Ba	
	$n =$	$-\lg K_{\text{ac. k1}}$	$\lg K_{\text{k1}}$	$-\lg K_{\text{ac. k1}}$	$\lg K_{\text{k1}}$	$-\lg K_{\text{ac. k1}}$	$\lg K_{\text{k1}}$	$-\lg K_{\text{ac. k1}}$
2	3,8(8)	2,2(8)	2,6(6)	3,5(1)	3,8(6)	2,3(0)	4,0(9)	2,0(7)
3	5,00	2,91	4,48	3,07	5,52	2,39	5,80	2,11
4	5,63	3,44	5,62	3,45	6,27	2,80	6,67	2,40
5	5,87	3,63	6,00	3,50	6,78	2,72	7,12	2,38

Wir wollen uns nun der Gleichung (5) zuwenden und diese ebenfalls in die einzelnen Summanden zerlegen. Wenn wir dann im ersten Glied den Nenner $([\text{HY}^{-3}] + [\text{MeHY}^{-}])$ mit Hilfe von Gleichung (1)

¹⁾ Da es sich um Konzentration-Ionisationskonstanten handelt, sollten, nach der früher angewandten Bezeichnungsweise, alle K-Werte mit einem c versehen werden: K_1^c , K_k^c usw. statt K_1 , K_k usw. Wir lassen im folgenden dieses c weg, um die Zeichen nicht zu stark zu belasten.

durch $[HY^{-3}] \cdot (1 + [Me^{+2}] \cdot K_{k1})$ und im zweiten und dritten Glied durch

$$[MeHY^{-}] \cdot \left(1 + \frac{1}{[Me^{+2}] \cdot K_{k1}} \right)$$

ersetzen, so ergibt sich

$$K_4' = \frac{K_4}{1 + [Me^{+2}] \cdot K_{k1}} + \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{[Me^{+2}] \cdot K_{k1}} \right)} \left(\frac{[H^+] \cdot [MeY^{-2}]}{[MeHY^{-}]} + \frac{[H^+] \cdot [Me_2Y]}{[MeHY^{-}]} \right)$$

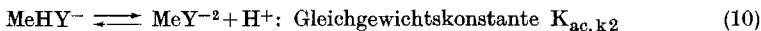
Da das erste Glied rechts verglichen mit K_4' klein ist und weggelassen werden darf, so erhalten wir Gleichung (9) :

$$K_4' \cdot \left(1 + \frac{1}{c_m \cdot K_{k1}} \right) = K'' = \frac{[H^+] \cdot [MeY^{-2}]}{[MeHY^{-}]} + \frac{[H^+] \cdot [Me_2Y]}{[MeHY^{-}]} \quad \left. \right\} \quad (9)$$

und da $[Me^{+2}] = \text{const.} = c_m$:

$$K'' = K_{ac.k2} + c_m \cdot K_{ac.k3}$$

In (9) bedeuten $K_{ac.k2}$ und $K_{ac.k3}$ zwei neue Aciditätskomplexbildungskonstanten, nämlich der Reaktionen (10) und (11):



($K_{ac.k2}$ kann auch als Aciditätskonstante der Partikel $MeHY^{-}$ bezeichnet werden.)



Man erkennt leicht, dass uns K_4' bzw. K'' , wenn sich keine bimetallischen Komplexe bilden, wenn also $K_{ac.k3}$ klein ist, nach Gleichung (9) die Aciditätskonstante $K_{ac.k2}$ des Hydrogenkomplexes $MeHY^{-}$ liefert. Ob sich keine bimetallischen Partikeln Me_2Y bilden, kann nun dadurch geprüft werden, dass wir K_4' bei verschiedenen Konzentrationen des Erdalkalisalzes bestimmen. Ist nämlich $K_{ac.k3}$ klein gegenüber $K_{ac.k2}$, so darf K'' nicht von c_m abhängen. Im umgekehrten Falle muss K'' mit wachsendem c_m grösser werden.

Leider ist es nun aber so, dass c_m nicht stark variiert werden darf, wenn wir nach der entwickelten Methode K'' bestimmen wollen. Die Gleichungen (4) und (5) und ihre Umformungen (7) und (9) gelten ja nur, wenn die Konzentration $[Me^{+2}]$ während des ganzen Neutralisationsprozesses konstant bleibt, d. h. wenn $c_m \gg c_s$. Wir dürfen also die Erdalkalikonzentration kaum kleiner machen als $c_m = 15 \cdot c_s$, ohne gegen diese Bedingung zu verstossen. Andererseits kann man c_m auch nicht wesentlich grösser als 10^{-2} wählen, ohne Gefahr zu laufen, die ionale Stärke der Lösungen empfindlich zu verändern, womit sich natürlich sämtliche scheinbaren Gleichgewichtskonstanten wegen der veränderten Aktivitätskoeffizienten ohnehin verschieben würden.

Wir haben uns deshalb entschlossen, die Bedingung $c_m \gg c_s$ radikal fallen zu lassen, und Neutralisationskurven von äquimolekularen Gemischen von Erdalkalisalz und Tetraessigsäure aufzunehmen.

Die derart erhaltenen Kurven entsprechen im Gebiet $a = 2$ bis $a = 4$ natürlich nicht mehr der Neutralisation einer scheinbar einfachen zweiprotonigen Säure, und deren Verlauf kann nicht mehr mit zwei Konstanten K_3' und K_4' beschrieben werden. Dafür ist aber insofern eine Vereinfachung eingetreten, als nun keine bimetallischen Komplexe mehr auftreten können und somit die Gleichgewichte (3) und (11) vernachlässigt werden dürfen. Da weiter die Konstanten K_3 , K_4 und $K_{ac.k2}$ bekannt sind, gelingt es für jeden Neutralisationsgrad zwischen $a = 2$ und $a = 4$ mit Hilfe des gemessenen p_H -Wertes die Konzentration aller am Gleichgewicht teilnehmenden Ionen auszurechnen und somit auch $K_{ac.k2}$ zu ermitteln.

Die folgende Überlegung zeigt, dass diese Möglichkeit besteht: Wir haben neben H^+ und OH^- 6 verschiedene Ionen zu berücksichtigen, nämlich: H_2Y^{-2} , HY^{-3} , Y^{-4} , $MeHY^-$, MeY^{-2} und Me^+ . Für die Berechnung der 6 Unbekannten stehen uns zur Verfügung: die Massenwirkungsausdrücke mit K_3 und K_4 und (1), sowie:

$$\Sigma \text{ aller Partikel mit } Y = c_s$$

$$\Sigma \text{ aller Partikel mit } Me = c_m$$

$$\text{und } ([HY^{-3}] + [MeHY^-]) + 2([Y^{-4}] + [MeY^{-2}]) = (a-2) \cdot c_s + [H^+] - [OH].$$

Die Berechnung wird dann durch die weitere Beziehung $c_m = c_s$ vereinfacht.

Die Bestimmung wurde bei Äthylendiamin-tetraessigsäure für Ba und bei den drei andern Tetraessigsäuren für Ca ausgeführt und die Resultate in der Tabelle 4 zusammengestellt. Bei der Säure $n = 2$ wurde Ba als Erdalkaliion gewählt, weil Ca mit dieser Säure derart starke Komplexe liefert, dass das 3. und das 4. Proton schon in p_H -Gebieten austreten, wo die Ionisationsstufen H_4Y und H_3Y^- noch nicht ganz verschwunden sind, so dass Korrekturen notwendig werden, was die Genauigkeit der Resultate nachteilig beeinflusst und die Rechnungen kompliziert.

Tabelle 4.

Die Konstanten $K_{ac.k2}$ berechnet aus einzelnen Punkten der Neutralisationskurven äquimolekularer Gemische von Tetraessigsäure und Erdalkalisalz. $a = \text{Mole (KOH) pro Tetraessigsäure. } c_s = c_m = 10^{-3}$. Gültig für 20° und 0,1-n. KCl als Lösungsmittel.

$n = 2$ mit Bariumsalz		$n = 3$ mit Calciumsalz		$n = 4$ mit Calciumsalz		$n = 5$ mit Calciumsalz	
a	$K_{ac.k2}$	a	$K_{ac.k2}$	a	$K_{ac.k2}$	a	$K_{ac.k2}$
2,43	$3,1 \cdot 10^{-5}$	2,51	$6,5 \cdot 10^{-7}$	2,78	$1,6 \cdot 10^{-9}$	2,54	$3,6 \cdot 10^{-10}$
2,66	3,1	2,73	6,7	3,24	1,4	2,77	3,3
3,29	3,4	3,39	7,0	3,47	1,3	3,66	3,1
3,51	3,2	3,61	6,5	3,70	1,3	3,88	3,3
Mittel:	$3,2 \cdot 10^{-5}$		$6,7 \cdot 10^{-7}$		$1,4 \cdot 10^{-9}$		$3,3 \cdot 10^{-10}$
$-\lg(K_{ac.k2}) =$	4,51		6,18		8,85		9,48
$-\lg(K'') =$	4,5(7)		6,22		8,45		8,66

Aus der Tabelle 4 ist zu ersehen, dass die aus je 4 einzelnen Punkten mit verschiedenen a-Werten berechneten Grössen für $K_{ac.k2}$ recht gut miteinander übereinstimmen, was darauf hinweist, dass die Komplexbildungsvorgänge wirklich den diskutierten Gleichungen richtig gehorchen.

Die Log. der Mittelwerte können nun verglichen werden mit $\lg K''$, welche nach Gleichung (9) aus K_4' der Tabelle 2 berechnet wurden. Diese Gegenüberstellung zeigt, dass bei Äthylendiamintetraessigsäure ($n = 2$) und Trimethylendiamintetraessigsäure ($n = 3$) K'' innerhalb der hier ziemlich grossen Fehlergrenzen mit $K_{ac.k2}$ übereinstimmt. Dieses Resultat bedeutet nach Gleichung (9), dass offenbar $c_m \cdot K_{ac.k3}$ gegenüber $K_{ac.k2}$ vernachlässigt werden darf. Bei den ersten Säuren bilden sich also auch bei überschüssig anwesendem Erdalkalisalz keine bimetallischen Komplexe $[Me_2Y]$.

Anders ist es aber bei der Tetra- und in noch stärkerem Masse bei der Pentamethylendiamin-tetraessigsäure. Hier ist ohne Zweifel K'' grösser als $K_{ac.k2}$, d. h. die Partikel $MeHY^-$ wird durch Zugabe eines Überschusses an Me^{+2} saurer, was nur auf eine Verschiebung des Gleichgewichtes (11) zurückgeführt werden kann. Das beweist eindeutig, dass sich bei den Säuren $n = 4$ und $n = 5$ bimetallische komplexe Partikeln von der Formel VII bilden.

Die etwas zeitraubende Rechnung, welche zu den Werten der Tabelle 4 führte, ist für nur je ein Metall durchgeführt worden. Man darf aber sicher annehmen, dass die Verhältnisse bei den übrigen Erdalkalien entsprechend sind, so dass bei den Substanzen $n = 2$ und $n = 3$ die Konstante K'' (nach Gleichung 9) stets die Bedeutung von $K_{ac.k2}$ hat. Aus diesen Komplexbildungssäciditätskonstanten erhalten wir dann nach Gleichung (12) die Werte für die zweite durch Gleichung (2) definierte Komplexbildungskonstante K_{k2} . Derart sind die Zahlen der Tabelle 5 entstanden.

$$K_{k2} = \frac{K_{ac.k2} \cdot K_{k1}}{K_4} \quad (12)$$

Tabelle 5¹⁾.

Gleichgewichtskonstanten $K_{ac.k2}$ des Vorganges: $MeHY^- \rightleftharpoons MeY^{-2} + H^+$ und K_{k2} des Vorganges: $Me^{+2} + Y^{-4} \rightleftharpoons MeY^{-2}$. Gültig für 20° und 0,1-n. KCl als Lösungsmittel.

Säure	Mg		Ca		Sr		Ba	
	- lg $K_{ac.k2}$	lg K_{k2}						
n = 2	3,8(6)	8,6(9)	3,1(8)	10,5(9)	3,9(3)	8,6(3)	4,5(7)	7,7(6)
n = 3	7,16	6,02	6,22	7,12	7,48	5,18	8,14	4,24
n = 4			8,85	5,05				
n = 5			9,48	4,60				

¹⁾ Da es sich um Konzentration-Ionisationskonstanten handelt, sollten, nach der früher angewandten Bezeichnungsweise, alle K-Werte mit einem c versehen werden: K_1^c , K_k^c usw. statt K_1 , K_k usw. Wir lassen im folgenden dieses c weg, um die Zeichen nicht zu stark zu belasten.

Für die beiden Säuren $n = 4$ und $n = 5$ gewinnen wir dann weiter aus K'' (aus K_4'' der Tabelle 2 und Gleichung 9) und $K_{ac,k2}$ der Tabelle (5) nach Gleichung (9) die Gleichgewichtskonstante des Vorgangs (11), also $K_{ac,k3}$ und daraus nach Gleichung (13) die Bildungskonstante K_{k3} für die Partikel Me_2Y . Die Resultate sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

$$K_{k3} = \frac{K_{ac,k3}}{K_{ac,k2}} \quad (13)$$

Tabelle 6¹⁾.

Gleichgewichtskonstanten $K_{ac,k3}$ des Vorganges: $Ca^{+2} + CaHY^- \rightleftharpoons Ca_2Y + H^+$ und K_{k3} des Vorganges: $Ca^{+2} + CaY^{-2} \rightleftharpoons Ca_2Y$. Gültig für 20° und 0,1-n. KCl als Lösungsmittel.

Säure	$K_{ac,k3}$	K_{k3}
$n = 2$	$< 3 \cdot 10^{-3}$	< 5
$n = 3$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	< 5
$n = 4$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	100
$n = 5$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	360

Die in Tabelle 6 angegebenen maximalen Werte für K_{k3} und $K_{ac,k3}$ bei der Säure $n = 3$ wurden aus den Fehlern berechnet, mit denen die Werte von K'' und $K_{ac,k2}$ der Tabelle 4 schätzungsweise maximal behaftet sind. Darnach kann K'' bei der Trimethylendiamin-tetraessigsäure nicht grösser als 5 sein. Weiter wissen wir, dass der bimetallische Komplex bei der Äthylendiamin-tetraessigsäure sicher noch unstabiler sein wird, so dass es gerechtfertigt ist, für den maximal möglichen Wert bei der Substanz $n = 2$ für K_{k3} ebenfalls 5 einzusetzen, obschon die Fehler der Werte für K'' und $K_{ac,k2}$ eher grösser sind als bei der Säure $n = 3$.

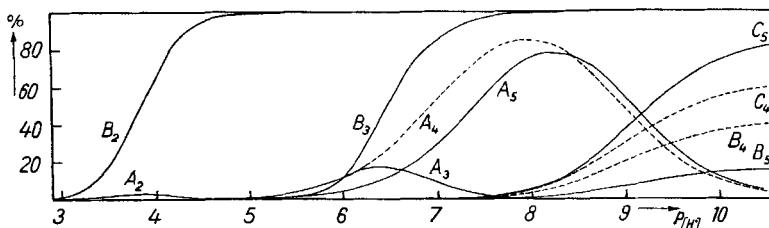


Fig. 4.

Das Auftreten der verschiedenen Komplexe bei der Neutralisation der Polymethylen-diamin-tetraessigsäuren bei Gegenwart eines 15-fachen Überschusses an Ca^{+2} . Ordinate = Gehalt der Lösung an dem betreffenden Komplex in Prozenten der total anwesenden Menge Tetraessigsäure.

Kurven A_2 , A_3 , A_4 und A_5 : Komplexion $CaHY^-$ bei $n = 2, 3, 4$ und 5
 „ „ B_2 , B_3 , B_4 und B_5 : Komplexion CaY^{-2} bei $n = 2, 3, 4$ und 5
 „ „ C_4 und C_5 : Komplex Ca_2Y bei $n = 4$ und 5 .

¹⁾ Da es sich um Konzentration-Ionisationskonstanten handelt, sollten, nach der früher angewandten Bezeichnungsweise, alle K-Werte mit einem c versehen werden: K_1^c , K_2^c usw. statt K_1 , K_2 usw. Wir lassen im folgenden dieses c weg, um die Zeichen nicht zu stark zu belasten.

Die Ergebnisse dieser Gleichgewichtsmessungen lassen sich zusammenfassend anhand der Fig. 4 überblicken. Hier ist illustriert, wie sich die verschiedenen komplexen Partikeln bilden, wenn die Lösung einer Polymethylendiamin-tetraessigsäure in Gegenwart eines 15-fachen Überschusses an Calciumsalz neutralisiert wird. Die Ordinatenwerte geben an, welcher Prozentsatz der Tetraessigsäure auf das betreffende Komplexion entfällt, wobei die Kurven A für den Hydrogenkomplex CaHY^- , die Kurven B für den normalen Komplex CaY^{-2} und die Kurven C für den bimetalлическим Komplex Ca_2Y gelten. Der Index der Buchstaben A, B und C bezeichnet die Gliederzahl n des Diamins, von dem sich die betreffende Tetraessigsäure ableitet.

Man erkennt, wie sich bei der Äthylendiamin-tetraessigsäure (A₂ und B₂) fast ausschliesslich der normale Komplex CaY^{-2} bildet und der Hydrogenkomplex nur die Rolle eines sehr instabilen Zwischenproduktes spielt, welches bei $p_{\text{H}} = 3,8$ maximal 3—4 % von c_s ausmacht. Ähnlich ist es bei der Trimethylendiamin-tetraessigsäure (Kurven A₃ und B₃), nur dass hier bei $p_{\text{H}} = 6,4$ immerhin etwa 16 % als CaHY^- vorliegen. Beim Übergang zu der Tetramethylendiamin-tetraessigsäure (Kurven A₄, B₄ und C₄) nimmt die Stabilität von CaHY^- stark zu. Bei $p_{\text{H}} = 7,95$ liegen 85 % als Hydrogenkomplex vor. Zudem erkennt man, dass beim weiteren Steigern des p_{H} nicht einfach CaY^{-2} (Kurve B₄), sondern auch Ca_2Y (Kurve C₄) im konstanten Verhältnis von 1:1,5 entsteht. Wenn wir schliesslich zu der Pentamethylen-diamin-tetraessigsäure übergehen (Kurven A₅, B₅ und C₅), so bemerken wir, dass das Maximum der A-Kurve gegenüber A₄ wieder etwas kleiner geworden ist. Es liegt mit 78 % beim p_{H} -Wert 8,24. Dieses etwas überraschende Ergebnis ist die Folge der gegenüber der Substanz $n = 4$ gewachsenen Stabilität des bimetalлическим Komplexes. Der letztere (Kurve C₅) entsteht nun bei der weiteren Erhöhung des p_{H} -Wertes überwiegend gegenüber dem normalen CaY^{-2} (Kurve B₅), was eine geringe Abnahme der Beständigkeit der Zwischenstufe zur Folge hat.

Einige Bemerkungen über den Einfluss der ionalen Stärke und des Lösungsmittels auf die Gleichgewichtskonstanten.

Vor der Inangriffnahme der in diesem Artikel besprochenen Messreihe in 0,1-n. KCl als Lösungsmittel, wurde versucht, die Aciditäts- und Komplexbildungskonstanten der Polymethylendiamin-tetraessigsäuren in reinem Wasser zu bestimmen. Dazu wurde eine galvanische Kette mit flüssiger Phasengrenze benutzt und zur Berechnung der Ionaktivitäten das *Debye-Hückel'sche* Grenzgesetz angewendet. Es zeigte sich dabei, dass für K₁ und K₂ wegen der offenbar ziemlich unkonstanten Flüssigkeitspotentiale gegenüber den sauren Lösungen, keine guten Werte zu erhalten waren. Hingegen konnten sowohl K₃ und K₄ als auch K_{k1} und K_{k2} ohne wesentliche Schwierigkeiten bestimmt werden. Allerdings sind diese thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten, besonders K₄ und K_{k2}, mit den Unsicherheiten behaftet, die bei der Anwendung des *Debye-Hückel'schen* Grenzgesetzes auf mehrfach geladene Ionen stets vorhanden sind. Da dieses Grenzgesetz zu kleine Aktivitätskoeffizienten liefert, sind unsere thermodynamischen p_{K'} Werte voraussichtlich alle etwas zu gross.

Der Vergleich mit den scheinbaren Konstanten in der KCl-Lösung zeigt, dass die thermodynamischen Werte für p_{K_3} und p_{K_4} um 0,8 bzw. 1,2 grösser sind. Ähnlich ist der Unterschied bei den Komplexbildungskonstanten, bei denen die thermodynamischen Werte für $\lg K_{K_1}$ durchschnittlich um 0,8 und für $\lg K_{K_2}$ durchschnittlich um 1,5 grösser sind als die in den Tabellen dieser Arbeit angegebenen scheinbaren Werte in 0,1-n. KCl-Lösung. Qualitativ ist dieses Ergebnis völlig in Übereinstimmung mit der Erwartung, da jedes Ionengleichgewicht durch einen Zusatz von Neutralsalz sich zugunsten der stärker geladenen Ionen verschieben muss. Sowohl die Säuren H_2Y^{-2} und HY^{-3} , als auch die Komplexe $MeHY^-$ und MeY^{-2} sind also bei Gegenwart von Fremdsalz weitgehender in ihre Bestandteile dissoziiert. Somit sind die scheinbaren Dissociationskonstanten K_3^c bzw. K_4^c grösser als die thermodynamischen K_3 bzw. K_4 , und die scheinbaren Bildungskonstanten $K_{K_1}^c$ bzw. $K_{K_2}^c$ kleiner als die thermodynamischen K_{K_1} bzw. K_{K_2} . Wenn wir von der Einführung individueller Aktivitätskoeffizienten absehen, so lautet die quantitative Beziehung:

$$p_{K_3} = p_{K_3^c} + \lg \frac{f_2}{f_1 \cdot f_3} \quad p_{K_4} = p_{K_4^c} + \lg \frac{f_3}{f_1 \cdot f_4}$$

$$\lg K_{K_1} = \lg K_{K_1}^c + \lg \frac{f_1}{f_2 \cdot f_3} \quad \lg K_{K_2} = \lg K_{K_2}^c + \lg \frac{1}{f_4}$$

wobei f_1 , f_2 , f_3 und f_4 die Aktivitätskoeffizienten einfach, doppelt, dreifach und vierfach geladener Ionen bedeuten. Es ist selbstverständlich, dass die logarithmischen Zusatztglieder mit den Aktivitätskoeffizienten bei allen vier Gleichungen grösser als 0 sein müssen, so dass die thermodynamischen p_K -Werte alle grösser als die scheinbaren p_{K^c} -Werte werden, wie es tatsächlich gefunden worden ist. Immerhin ist es etwas erstaunlich, dass die Abweichungen zwischen den thermodynamischen und scheinbaren Konstanten derart gross sind. Die Komplexe bilden sich somit in salzärmer Lösung wesentlich leichter als in salzhaltiger Lösung. Durch einen Zusatz von 0,1 Mol {KCl} pro Liter werden die Werte für K_{K_1} etwa auf 1/6 und die Werte für K_{K_2} sogar auf 1/30 erniedrigt.

Wir haben auch einige orientierende Messungen in wässriger-alkoholischer Lösung ausgeführt. Ein Zusatz von Alkohol zu der Lösung sollte sich gerade umgekehrt auswirken wie ein Zusatz von Fremdsalz. Wir fanden, dass diese Vermutung für die Bildungskonstanten der Komplexe zutrifft. In einem Lösungsmittel mit 48 Vol.-% Äthanol und 0,1 Mol {KCl} im Liter, waren die Werte für K_{K_1} etwa 8 mal und die Werte für K_{K_2} durchschnittlich 100 mal so gross wie in wässriger KCl-Lösung. Anderseits ändern sich die dritte und vierte scheinbare Ionisationskonstante der Polymethylendiamin-tetraessigsäuren merkwürdig wenig bei Zusatz von Alkohol. Die Werte von p_{K_3} und p_{K_4} in 48-proz. Alkohol und 0,1-n. KCl sind teils etwas grösser und teils etwas kleiner als die entsprechenden Werte in wässriger KCl-Lösung. Die Unterschiede liegen aber alle zwischen $\pm 0,2$ p_K -Einheiten. Diese geringe Empfindlichkeit gegenüber Alkoholzusatz hängt wahrscheinlich damit zusammen, dass es sich bei der 3. und 4. Ionisationsstufe unserer Tetraessigsäuren um die Dissoziation von Ammoniumgruppen handelt.

b) Konstitution und Komplexbildungsvermögen.

Die Beziehungen zur Konstitution sollen anhand von Fig. 2 besprochen werden. Hier sind die Werte $\lg(K_k)$ und die Werte $-\lg(K_{ac.k})$ als Funktion der Gliederzahl n aufgetragen worden. Die Ordinatenwerte sind also direkt proportional der freien Energie der Loslösung des Metallions bzw. des Protons vom Anion der Tetraessigsäure. Grosse Ordinatenwerte bedeuten grosse Haftfestigkeit des Protons bzw. des Ca-ions. Vergleichen wir zunächst die Linien 4 und 5 miteinander, also die Vorgänge: $HY^{-3} \rightleftharpoons H^+ + Y^{-4}$ und

$\text{CaY}^{-2} \rightleftharpoons \text{Ca}^{+2} + \text{Y}^{-4}$. Man erkennt, dass das Anion Y^{-4} der Säure $n = 2$ das Ca-ion ungefähr ebenso kräftig bindet wie das Proton. Beim Übergang zu den höhern Homologen nimmt jedoch die Haftfestigkeit des Ca rapid ab, während diejenige des Protons nahezu konstant bleibt. Das hängt damit zusammen, dass für die Bindung eines Protons eine einzige der beiden Iminodiacetatgruppen des Ions Y^{-4} genügt, während für die Bindung des Ca diese beiden Gruppen in solcher Stellung zueinander sein müssen, dass sich ein Ring (Formel VIa oder VIb) ausbilden kann.

Interessant ist weiter ein Vergleich der Linien 3 und 6, welche die Acidität der Partikeln mit den Formeln II und V wiedergeben: $\text{H}_2\text{Y}^{-2} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HY}^{-3}$ und $\text{CaHY}^{-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CaY}^{-2}$. Man erkennt, dass die Ca-haltige Gruppe A als Substituent noch wesentlich stärker acidifizierend wirkt als die entsprechende Gruppe mit dem Proton B.



Die Abhängigkeit der Wirkung von der Gliederzahl n ist aber bei beiden Substituenten ganz ähnlich. Es liegt deshalb nahe, die Wirkung der beiden Gruppen gleichartig zu erklären, indem wir annehmen, dass sich bei den Substanzen $n = 2$ und $n = 3$ nach Austritt des Protons ein Chelatring bildet (Formeln IIIb bzw. VIa oder VIb), während der Substituent bei den Substanzen $n = 4$ und $n = 5$ nur elektrostatisch wirkt. Beidemal ist die stärkere Wirkung der metallhaltigen Gruppe verständlich, wenn wir annehmen, dass der durch das Metall zusammengehaltene Chelatring stabiler ist als der durch die H-Brücke zusammengehaltene, und wenn wir bei der elektrostatischen Wirkung die höhere Ladung des Ca gegenüber dem Proton in Berücksichtigung ziehen.

Die Linie 7 zeigt, wie die Haftfestigkeit des Ca-ions an der Partikel HY^{-3} bei der Reaktion: $\text{CaHY}^{-} \rightleftharpoons \text{Ca}^{+2} + \text{HY}^{-3}$, merkwürdig wenig von der Kettenlänge abhängt. Demgegenüber steigt die Linie 8 beim Übergang zu den höheren Homologen stark an, d. h. die bimetalischen Partikeln, die ja bei der Substanz $n = 4$ erstmals aufzutreten beginnen, werden rasch stabiler, wenn n ansteigt. Bei einer Verlängerung nach rechts müssen die drei Linien 5, 7 und 8 sich einander nähern, und die drei Partikeln MeHY^{-} , MeY^{-2} und Me_2Y von vergleichbarer Stabilität werden. Das ist aber auch theoretisch zu erwarten, da bei grossen n -Werten die beiden Iminodiacetatgruppen schliesslich völlig unabhängig voneinander werden müssen. In diesem Fall, also bei sehr grossem n , dürfen sich die freien Energien der Dissoziation der drei Komplexe nur noch durch ein statistisches Glied voneinander unterscheiden und es muss gelten: $K_{k2} = 2 \cdot K_{k1} = 4 \cdot K_{k3}$.

Betrachtet man die Komplexbildungskonstanten für die verschiedenen Erdalkalionen, so zeigt sich eine Eigentümlichkeit des Magnesiums. Während die Bildungskonstanten der Komplexe MeY^{-2} aller vier Substanzen beim Übergang von Ca zu Sr und zu Ba stetig abnehmen, hat Mg keinen festen Platz in einer derartigen Stabilitätsreihe. Die Anionen der Säuren $n = 2$ und $n = 3$ binden Ca fester als Mg, während die höheren Homologen umgekehrt Mg fester binden als Ca. Eine analoge Unregelmässigkeit ist schon früher beobachtet worden. So bildet die Nitrilotriessigsäure mit Ca einen stabileren Komplex als mit Mg, während sich Uramildiessigsäure und Iminodiessigsäure umgekehrt verhalten.

Wir glauben, dass dieses Verhalten mit einer andern Eigenart des Mg zusammenhängt, nämlich seiner gegenüber Ca geringeren Tendenz zur Bildung höherer Komplexe MeX_2 mit einfachen Komplexonen. Z. B. ist beim Uramildiacetat dieser Unterschied zwischen Mg und Ca besonders auffallend¹⁾. Nun ist aber das Ion MeY^{-2} bei den Substanzen $n = 2$ und $n = 3$ sicherlich eine Art „innerer höherer Komplex“, weil ja zwei Iminodiacetatgruppen am Metall liegen. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass wir die stärkere Komplexbildung beim Ca antreffen. Anders ist es hingegen bei den höheren Homologen mit $n = 4$ und $n = 5$, die ja mit dem Metall keine Chelatringe bilden und deshalb, wie einfache Iminodiessigsäuren, Mg stärker binden als Ca. Es ist naheliegend, dieses Verhalten mit dem kleineren Ionenradius des Mg in Zusammenhang zu bringen, der bewirkt, dass die einzelnen Atome des Liganden stärker gebunden werden, der aber eine zu starke Anhäufung der voluminösen Carboxylatgruppen am Zentralatom nicht gestattet.

Experimenteller Teil.

1. Die Darstellung der Polymethylendiamin-tetraessigsäuren.

Genau so wie Äthylendiamin, lassen sich auch Trimethylendiamin, Putrescin und Cadaverin in wässriger Lösung glatt mit Chloressigsäure kondensieren. Das reine Diamin wurde jeweils mit 4,5 Molen neutralisierter Chloressigsäure (als ca. 3-n. Lösung) versetzt und zum Gemisch bei 80—100° langsam 4,5 Mole {NaOH} in Form einer nahezu gesättigten Lösung derart zugetropft, dass der p_H -Wert möglichst lang zwischen den beiden Indikatorumschlägen von Phenolphthalein und Thymolphthalein blieb. Erst gegen den Schluss der Reaktion wird die Lösung stark alkalisch. Nachdem alle Lauge eingetragen worden war, wurde noch etwa ½ Stunde weiter erwärmt, dann das Gemisch abgekühlt und mit starker HCl auf $p_H = 2$ angesäuert. Im Falle der Kondensation von Äthylendiamin und Putrescin fällt dabei die Tetraessigsäure aus und kann aus Wasser leicht umkristallisiert werden.

Putrescin-tetraessigsäure ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Es ist aber schwierig, sie durch blosse Krystallisation von anhaftender HCl völlig zu befreien. Deshalb wurde die Säure in ihr Silbersalz überführt und dieses nachträglich wieder mit H_2S zerlegt. Nach zweimaliger Krystallisation aus Wasser erwies sich die Tetraessigsäure als völlig rein. Die im Vakuum bei 100° getrocknete Substanz enthält noch 2 Wasser.

¹⁾ Schwarzenbach und Biedermann, Helv. 31, 456 (1948).

$C_{12}H_{20}O_8N_2$, 2 H_2O	Ber. C 40,50	H 6,74	N 7,92%	Äquiv.-Gew. = 178
	Gef. „	40,53	„ 6,78	„ 8,22% „ = 175 ¹⁾

Trimethylendiamin-tetraessigsäure. Im Gegensatz zu Äthylendiamin- und Putrescin-tetraessigsäure fällt die Säure $n = 3$ beim Ansäuern des Kondensationsgemisches nicht aus. Die Isolierung gelang nur über den Tetramethylester. Das alkalische Kondensationsgemisch wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, der Rückstand in absolutem Methanol aufgeschlämmt und trockene HCl-Gas eingeleitet. Nun wurde unter Vermeidung des Zutritts von Luftfeuchtigkeit vom ausgeschiedenen $\{NaCl\}$ abfiltriert und das Filtrat im Vakuum der Wasserstrahlpumpe von HCl und Methanol befreit. Das zurückbleibende Ester-hydrochlorid wurde nun in möglichst wenig Eiswasser gelöst, unter guter Kühlung mit 30-proz. NaOH stark alkalisch gemacht, noch mit Pottasche versetzt und das Gemisch mit Äthylacetat mehrmals ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde schliesslich im Hochvakuum destilliert, wobei der Trimethylendiamin-tetraessigsäuretetramethylester bei einem Druck von 0,1 mm bei 170—175° überging. Der reine Tetraester wurde dann mit wenig $\{Ba(OH)_3\}$ durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad verseift, aus der entstandenen Lösung das Ba mit H_2SO_4 gefällt, das $\{BaSO_4\}$ abzentrifugiert und die Lösung der reinen Tetraessigsäure auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Versetzen mit Alkohol fiel die Trimethylendiamin-tetraessigsäure krystallin aus und konnte leicht durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol völlig rein erhalten werden.

$C_{11}H_{18}O_8N_2$	Ber. N 9,15%	Äquiv.-Gew. 153,0
	Gef. „ 9,22%	„ 154,5 ¹⁾

Cadaverin-tetraessigsäure. Auch bei der Kondensation von Cadaverin kann die Tetraessigsäure nicht einfach durch Ansäuern der wässrigen Kondensationsmischung erhalten werden. Es wurde deshalb genau so vorgegangen wie bei der Herstellung der Trimethylendiamin-tetraessigsäure. Der Tetramethylester ging dabei bei einem Druck von 0,1 mm bei 185—190° in die Vorlage über. Nach dem Verseifen mit $\{Ba(OH)_2\}$, Ansäuern mit einem kleinen Überschuss an H_2SO_4 und Entfernen des $\{BaSO_4\}$, wurde aber nicht die freie Tetraessigsäure, sondern ihr Hydrosulfat in schönen Krystallen erhalten, die sich leicht durch Umkristallisieren reinigen liessen. Die Messungen wurden deshalb mit diesem Sulfat von der Formel $\{CH_2=[CH_2-CH_2-N=(CH_2-COOH)_2]_2, H_2SO_4, H_2O\}$ ausgeführt.

$C_{13}H_{22}O_8N_2, H_2SO_4, H_2O$	Ber. C 34,7	H 5,8%	Äquiv.-Gew. 112,5
	Gef. „ 34,9	„ 5,8%	„ 114,0 ¹⁾

2. Die potentiometrischen Messungen.

Bei den Messungen wurde genau so verfahren, wie es im Artikel „Komplexone IV“, Helv. **30**, 1314—1315 (1947) beschrieben worden ist

Bei der Aufnahme der Titrationskurven wurde darauf geachtet, in denjenigen Kurvengebieten möglichst genaue Wertepaare vom Neutralisationsgrad a (Mole $\{KOH\}$ pro Tetraessigsäure) und $[H^+]$ zu erhalten, in denen bei der Berechnung die kleinsten Fehler für die scheinbaren Ionisationskonstanten entstehen. Für die erste Hälfte der Titrationskurven (zur Berechnung von K_1 und K_2) sind a -Werte zwischen 0 und 1 am günstigsten. Für das dritte Puffergebiet muss man a -Werte in der Gegend von 2,5 und für das vierte Puffergebiet, je nach dem Grad der Hydrolyse, a -Werte bei 3,5 oder zwischen 3,5 und 4 auswählen. Bei diesen günstigen Punkten wurde der Wasserstoffelektrode jeweils genügend Zeit zur Einstellung gegeben, so dass die Potentiale mit einem maximalen Fehler von nur 0,2 Millivolt behaftet sind. Es wurden natürlich auch die übrigen Stellen der Kurven aufgenommen, hier aber rascher titriert und dafür darauf geachtet, die Lage der Äquivalenzpunkte (p_H -Sprünge) auf der Abszisse möglichst genau festzulegen, um aus dem Büretteinstand einen möglichst genauen Wert für a zu bekommen.

¹⁾ Es wurde bis zum grossen Potentialsprung bei etwa $p_H = 6$ titriert.

Zusammenfassung.

Von den Polymethylendiamin-tetraessigsäuren: $(HOOC-CH_2)_2-N-(CH_2)_n-N-(CH_2-COOH)_2$ mit $n = 2, 3, 4, 5$ werden die Ioni-sationskonstanten und die Bildungskonstanten der Komplexe mit Mg, Ca, Sr und Ba in 0,1-n. KCl als Lösungsmittel konstanter ionaler Stärke mitgeteilt.

1. Zwei der vier aciden Protonen der Säuren (bezeichnet mit H_4Y) gehören den Carboxylgruppen der Doppelbetaine an und haben p_K -Werte von etwa 2,0 und 2,7, die fast unabhängig von der Ketten-länge n sind. Die beiden andern Protonen sitzen an den N-Atomen und treten erst bei viel höheren p_H -Werten aus. Der Wert für p_{K_3} ändert sich stark mit der Kettenlänge n ; er steigt von 6,2 bei der Substanz $n = 2$ auf 9,5 bei der Substanz $n = 5$. Der Wert für p_{K_4} ist wiederum nur wenig von n abhängig, und liegt zwischen 10,3 und 10,6.

2. Mit Erdalkalien Me^{+2} , im Überschuss zugesetzt, bilden sich die drei komplexen Partikeln $MeHY^-$, MeY^{-2} und Me_2Y . Die Bildungs-konstanten für $MeHY^-$ sind nicht stark von n abhängig — sie liegen für Ca zwischen $10^{+3,1}$ und $10^{+3,5}$ — und sind von derselben Grössen-ordnung wie diejenigen der Komplexe der einfachen Methylimino-diessigsäure.

Demgegenüber sind die Bildungskonstanten des Ions MeY^{-2} bei den vier untersuchten Substanzen stark voneinander verschieden. Bei der Substanz $n = 2$ sind diese Komplexe von einer ausserordentlichen Stabilität — die Bildungskonstante für CaY^{-2} erreicht den Betrag von $10^{+10,5}$ — werden aber mit steigendem n rasch unbeständiger; bei der Substanz $n = 5$ ist die Bildungskonstante für CaY^{-2} noch $10^{+4,6}$, also nur etwa 10mal so gross wie die Bildungskonstante für $CaHY^-$.

Die komplexen Partikeln Me_2Y konnten bei den Substanzen $n = 2$ und $n = 3$ nicht aufgefunden werden. Ihre Bildungskonstanten müssen hier kleiner als 5 sein. Diese undissoziierten Moleküle Me_2Y werden aber rasch stabiler, wenn n ansteigt. Bei der Substanz $n = 5$ ist die Bildungskonstante von Ca_2Y bereits $10^{+2,8}$.

3. Diese Befunde lassen sich verstehen, wenn man annimmt, dass in den Komplexionen MeY^{-2} bei den Substanzen $n = 2$ und $n = 3$ beide Iminodiacetatgruppen des Ions Y^{-4} dem Metall als Liganden dienen, was die grosse Stabilität dieser Komplexionen zur Folge hat. Der Chelatring, in welchem das Metall die beiden N-Atome der Molekel zusammenhält, wird aber unstabil, wenn n ansteigt, was ein rasches Sinken der Bildungskonstanten für MeY^{-2} beim Übergang zu $n = 4$ und $n = 5$ zur Folge hat. Dafür werden die beiden Iminodiacetat-gruppen weitgehend unabhängig voneinander, so dass nun jede gleichzeitig ein Metallion zu binden vermag und die Partikeln Me_2Y aufzutreten beginnen.

4. Wenn wir von Ca zu Sr und Ba übergehen, fallen die Bildungskonstanten der Komplexe stetig. Mg steht in der Reihe bald vor und bald nach dem Ca. Für den Fall des Komplexions MeY^{-2} ist bei den Substanzen $n = 2$ und $n = 3$ die Stabilität des Mg-Komplexes kleiner und bei den Substanzen $n = 4$ und $n = 5$ grösser als diejenige des Ca-Komplexes. Diese Tatsache lässt sich im Verein mit andern Befunden dadurch erklären, dass man annimmt, dass der kleinere Ionenradius des Mg einer zu starken Häufung von Carboxylatgruppen als Liganden hinderlich ist. Deshalb bevorzugt das Mg eine offene Struktur des Ions MeY^{-2} und die übrigen Erdalkalien eine geschlossene Struktur mit einem Chelatring zwischen den beiden N-Atomen.

5. Alle Komplexbildungskonstanten werden durch Zusatz von Fremdelektrolyt stark erniedrigt und durch Zusatz von Alkohol stark erhöht. Die Aciditätskonstanten verhalten sich umgekehrt.

Das verwendete Potentiometer und der Durchlaufthermostat sind mit Hilfe von Mitteln aus der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* angeschafft worden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

141. Axerophthen, der dem Vitamin A zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff

von P. Karrer und J. Benz.

(16. III. 48.)

Nachdem sich erwiesen hatte, dass die Vitamin A-Säure¹⁾²⁾ im Tierversuch Vitamin A-Wirkung besitzt, war es von Interesse, festzustellen, ob auch andere Derivate des Axerophthols biologisch aktiv sind. Zu diesem Zweck haben wir den Kohlenwasserstoff IV synthetisiert, der sich vom Vitamin A durch Ersatz des Hydroxyls durch Wasserstoff ableitet. Wir nennen ihn Axerophthen.

Die Synthese liess sich auf folgende Weise durchführen: wir liessen auf [4-Methyl-6-[1',1',3'-trimethyl-c-hexen-(2')-yl-(2')]-hexatrien-(1,3,5-yl]-methyl-keton (I), dessen Darstellung wir früher beschrieben haben²⁾, Lithium-äthyl einwirken. Für letzteres haben *H. Gilman, F. W. Moore* und *O. Baine*³⁾ eine Herstellungsmethode angegeben, die wir abänderten. Als Reaktionsprodukt bildete sich eine Mischung, bestehend aus dem tertiären Alkohol III, [4-Methyl-

¹⁾ *D. A. Dorp* und *J. Brem*, *Nature* **157**, 190 (1946).

²⁾ *P. Karrer, E. Jucker* und *E. Schick*, *Helv.* **29**, 704 (1946).

³⁾ *Am. Soc.* **63**, 2479 (1941).