

290. Metallkomplexe mit Polyaminen VIII: Äthylendiamin und Silber

von G. Schwarzenbach, H. Ackermann, B. Maissen und G. Anderegg.

(7. X. 52.)

Wir haben versucht, die im vorhergehenden Artikel¹⁾ beschriebene Untersuchungsmethode auch auf die Silberkomplexe des Äthylendiamins „en“ anzuwenden. Deshalb wurden Neutralisationskurven des Protonendonators H_2en^{+2} in Gegenwart von Silbersalzen aufgenommen. Diese Kurven besitzen aber eine ungewöhnliche Form, was zeigt, dass dieses System nicht analog behandelt werden kann wie die Mischungen des Silbers mit andern Diaminen.

Kurve A der Fig. 1 ist die bei Abwesenheit von Silber aufgenommene Neutralisationskurve des Äthylendiammoniums. Diese Kurve ist völlig normal und gehorcht der Gleichung (1) für die Absättigung einer zweiprotonigen Base mit H^{+2} :

$$g + (g-1) \cdot K_{\text{Hen}} \cdot [\text{H}] + (g-2) \cdot K_{\text{Hen}} \cdot K_{\text{H}_2\text{en}} \cdot [\text{H}]^2 = 0. \quad (1)$$

g bedeutet der wahre Neutralisationsgrad der Base:

$$g = 2 - a + \frac{[\text{OH}] - [\text{H}]}{[\text{en}]_t},$$

$[\text{en}]_t$ ist die Totalkonzentration des Äthylendiamins, „a“ die Anzahl Mole NaOH, die pro Ion H_2en^{+2} zugefügt wurden, und K_{Hen} , $K_{\text{H}_2\text{en}}$ sind die beiden Basizitätskonstanten des Äthylendiamins, die bei 20° und der ionalen Stärke $\mu = 0,1$ den folgenden Wert besitzen:

$$\begin{aligned} \log K_{\text{Hen}} &= \log \frac{[\text{Hen}]}{[\text{H}] \cdot [\text{en}]} = 10,03, \\ \log K_{\text{H}_2\text{en}} &= \log \frac{[\text{H}_2\text{en}]}{[\text{H}] \cdot [\text{Hen}]} = 7,22. \end{aligned} \quad (2)$$

Die Kurve B haben wir in einer Suspension von Silberbromat erhalten, wobei die Lösung vorwiegend KBrO_3 statt NaNO_3 zur Konstanthaltung der ionalen Stärke von $\mu = 0,1$ enthielt. In dieser Lösung beträgt die während der Titration praktisch konstant bleibende Silberkonzentration³⁾: $[\text{Ag}] = 5,7 \cdot 10^{-4}$. Die Kurven C und D entstanden in Lösungen, die neben NaNO_3 Silbernitrat in einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-2}$ bzw. $2 \cdot 10^{-2}$ enthielten, d. h. den 10- bzw. 20-fachen Betrag der Gesamtkonzentration des Äthylendiamins: $[\text{en}]_t = 10^{-3}$.

¹⁾ Siehe dieses Heft S. 2333.

²⁾ Ableitung dieser Gleichung s. G. Schwarzenbach, *Helv.* **33**, 951 (1950).

³⁾ Diese Zahl ergab sich bei einer Neubestimmung. Früher haben wir verwendet: $6,6 \cdot 10^{-4}$, s. J. E. Prue & G. Schwarzenbach, *Helv.* **33**, 973 (1950).

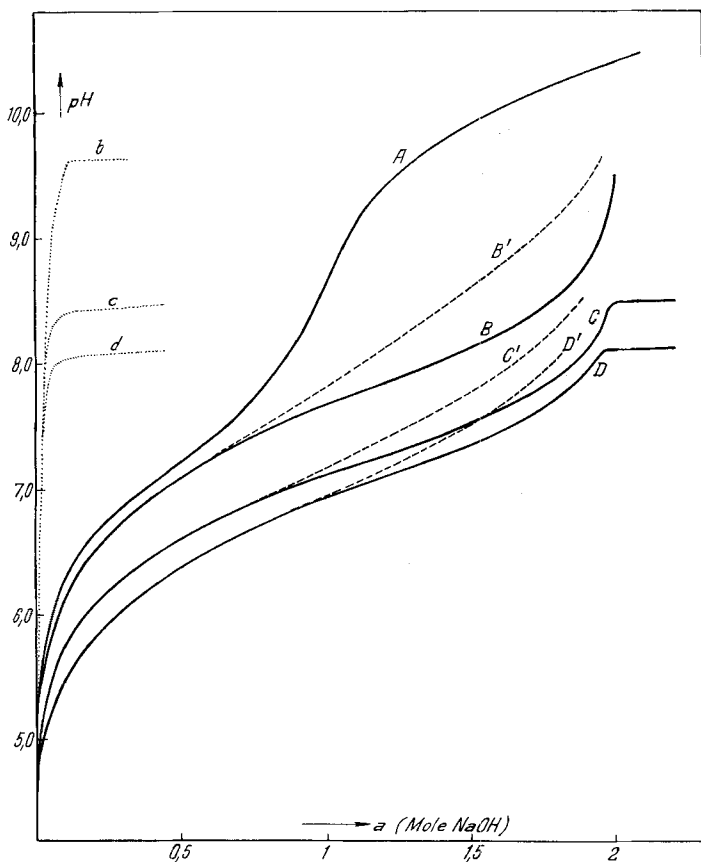


Fig. 1.

Neutralisationskurven der zweiprotonigen Kationsäure H_2en^{+2} bei der Konzentration 10^{-3} . Kurve A: in 0,1-n. NaNO_3 . Kurve B: in 0,09-n. $\text{KBrO}_3 + 0,01 \text{ KNO}_3$ bei Gegenwart von suspendiertem $\{\text{AgBrO}_3\}$. Kurve C: in 0,09-n. $\text{NaNO}_3 + 0,01$ -n. AgNO_3 . Kurve D: in 0,08-n. $\text{NaNO}_3 + 0,02$ -n. AgNO_3 . Die Kurven b, c, d zeigen den Verbrauch von NaOH bei Abwesenheit von H_2en^{+2} durch das bei B, C und D anwesende Silber in Molen pro 10^3 Liter Lösung. Dieser Laugeverbrauch wurde vom tatsächlich registrierten Verbrauch abgezogen, um die Kurven B, C und D zu erhalten.

Diese drei Kurven B, C und D, die bei Gegenwart einer praktisch konstant bleibenden Konzentration an Silber aufgenommen worden sind, haben eine anormale Form, denn man kann sie nicht in ihrem ganzen Verlauf mit Gleichung (1) wiedergeben. Diese Gleichung schreibt vielmehr die Linien B', C' und D' vor. Wir wollen diese gestrichelten theoretischen Kurven, die mit Hilfe von (1) berechnet worden sind, die Idealkurven nennen. Bei der Berechnung dieser Idealkurven haben wir die Basizitätskonstanten – wir bezeichnen sie diesmal mit K'_{Hen} und $K'_{\text{H}_2\text{en}}$ – so gewählt, dass die Idealkurve mit dem ersten Teil der experimentellen Kurve zusammenfällt. Die dieser

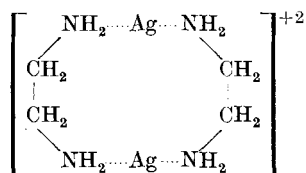
Bedingung genügenden Werte sind in der linken Hälfte der Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

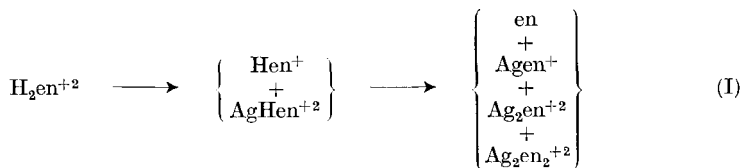
Kurve	[Ag]	$\log K'_{\text{Hen}}$	$\log K'_{\text{H}_2\text{en}}$	$\log K_{\text{AgH}_2\text{en}}$	$\log K_{\text{Agen}}$	$\log \bar{K}_{\text{Ag}_2\text{en}}$
B'	$5,7 \cdot 10^{-4}$	8,60	7,11	(2,71)	$4,77 \pm 0,1$	—
C'	$1 \cdot 10^{-2}$	7,66	6,71	$2,35 \pm 0,05$	$4,67 \pm 0,1$	$6,46 \pm 0,3$
D'	$2 \cdot 10^{-2}$	7,45	6,48	$2,35 \pm 0,05$		

Wir konnten uns diese Abweichungen von der Idealform, die nur beim Äthylendiamin, aber weder bei andern Diaminen, noch bei den Triaminen auftrat, für lange Zeit nicht erklären. Die Kurven B, C und D sind deshalb im Laufe der beiden letzten Jahre immer wieder neu aufgenommen worden unter Verwendung verschiedener Typen von Glaselektroden. Stets wurden dabei diese unsymmetrischen Kurvenformen erhalten, die also sicherlich nicht auf irgendwelche Messfehler zurückzuführen sind.

Als Lösung des Rätsels erwies sich schliesslich der Befund der Dimerisierung des Teilchens Agen^+ zu $\text{Ag}_2\text{en}_2^{+2}$, welches offenbar eine ringförmige Partikel ist:



Der Vorgang der Neutralisation des Äthylendiammoniumions, der sich während der Aufnahme der Kurven B, C und D abspielt, ist darnach folgendermassen zu formulieren:



Für das Auftreten des Dimeren $\text{Ag}_2\text{en}_2^{+2}$ haben wir einen zweifachen Beweis: Erstens lassen sich die experimentellen Kurven richtig, mit Hilfe der Gleichgewichtsausdrücke für die Reaktion (I) wiedergeben, wobei aus allen drei Kurven dieselben Werte für die Bildungskonstanten der Teilchen AgHen^{+2} , Agen^+ , $\text{Ag}_2\text{en}^{+2}$ und $\text{Ag}_2\text{en}_2^{+2}$ erhalten wurden. Zweitens haben wir das Komplexsalz $\{[\text{Agen}]_2\text{SO}_4\}$ auch präparativ dargestellt und konnten durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung seiner Lösungen zeigen, dass sich dasselbe wie ein zwei-zwei-wertiger Elektrolyt, also etwa

wie $\{\text{MgSO}_4\}$ verhält und nicht wie ein-zwei-wertiger Elektrolyt, z. B. $\{\text{Na}_2\text{SO}_4\}$.

1. Für die mathematische Analyse der Neutralisationskurven gehen wir von der Überlegung aus, dass beim Ablauf der Neutralisation nach (I) die Neutralisationsstufe Agen^+ anfänglich nur in äusserst kleiner Konzentration auftritt. Dabei kann sich das Dimere vorerst noch nicht bilden, weil das Dimerisierungsgleichgewicht (II) nach links verschoben sein wird:



Erst mit zunehmender Konzentration der Neutralisationsstufe Agen^+ beginnt sich die Dimerisierung auszuwirken. Deshalb wird der erste Teil der Kurven B, C und D von der Dimerisierung noch unberührt sein, und deshalb dürfen wir für diesen Teil, also für K'_{Hen} und $\text{K}'_{\text{H}_2\text{en}}$ der Tab. 1 die üblichen Gleichungen benutzen¹⁾:

$$\text{K}'_{\text{H}_2\text{en}} = \frac{[\text{H}_2\text{en}]}{[\text{H}] \cdot [\text{Hen}] + [\text{AgHen}]} = \text{K}_{\text{H}_2\text{en}} \cdot \frac{1}{1 + [\text{Ag}] \cdot \text{K}_{\text{AgHen}}} \quad (3)$$

$$\text{K}'_{\text{Hen}} = \frac{[\text{Hen}] + [\text{AgHen}]}{[\text{H}] \cdot ([\text{en}] + [\text{Agen}] + [\text{Ag}_2\text{en}])} = \text{K}_{\text{Hen}} \cdot \frac{1 + [\text{Ag}] \cdot \text{K}_{\text{AgHen}}}{1 + [\text{Ag}] \cdot \text{K}_{\text{Agen}} + [\text{Ag}]^2 \cdot \text{K}_{\text{Ag}_2\text{en}}} \quad (4)$$

$$\bar{\text{K}}'_{\text{H}_2\text{en}} = \text{K}'_{\text{Hen}} \cdot \text{K}'_{\text{H}_2\text{en}} = \bar{\text{K}}'_{\text{H}_2\text{en}} \cdot \frac{1}{1 + [\text{Ag}] \cdot \text{K}_{\text{Agen}} + [\text{Ag}]^2 \cdot \bar{\text{K}}_{\text{Ag}_2\text{en}}} \quad (5)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen lassen sich die Bildungskonstanten von AgHen^{+2} , Agen^+ und $\text{Ag}_2\text{en}^{+2}$ berechnen. Die Resultate sind ebenfalls in Tab. 1 enthalten, und über ihre Genauigkeit lässt sich folgendes aussagen:

Bei den Bedingungen, unter denen Kurve B aufgenommen wurde, kann sich wegen der kleinen Silberkonzentration praktisch kein Disilberkomplex $\text{Ag}_2\text{en}^{+2}$ bilden. Deshalb darf in Gleichung (5) das letzte Glied im Nenner gestrichen werden, und Kurve B' liefert also keinen Wert für $\text{K}_{\text{Ag}_2\text{en}}$. Von dem Resultat für K_{Agen} und K_{AgHen} aus dieser Kurve ist das letztere mit einem grossen Fehler behaftet, da wegen der kleinen Silberkonzentration die Komplexbildung erst bei recht hohen pH-Werten stattfindet, in Gebieten, bei denen der Protonendonator AgHen^{+2} (dieser hat einen pK-Wert von 7,7) nur in sehr geringer Konzentration vorliegt.

Die Kurven C' und D' liefern je einen unabhängigen Wert für K_{AgHen} , der viel genauer ist als derjenige aus Kurve B'. Weiter liefern sowohl C' als auch D' je einen Betrag für die Summe: $[\text{Ag}] \cdot \text{K}_{\text{Agen}} + [\text{Ag}]^2 \cdot \bar{\text{K}}_{\text{Ag}_2\text{en}}$, die miteinander kombiniert die in der Tab. 1 angegebenen Zahlen für K_{Agen} und $\bar{\text{K}}_{\text{Ag}_2\text{en}}$ ergeben. Die Messfehler wirken sich dabei auf die erste dieser Konstanten weniger aus als auf die zweite.

Nachdem uns derart der erste Teil der Kurven B, C, D, d. h. B', C' und D', die Bildungskonstanten von AgHen^{+2} , Agen^+ und $\text{Ag}_2\text{en}^{+2}$ geliefert hat, berechnen wir aus dem zweiten Teil der experimentellen Kurven, nämlich aus den Abweichungen gegenüber den Idealkurven, die Dimerisierungskonstante:

$$\text{K}_d = \frac{[\text{Ag}_2\text{en}_2]}{[\text{Agen}]^2}.$$

¹⁾ G. Schwarzenbach, Helv. 33, 955 (1950).

Dazu kann man die folgenden Gleichungen benutzen:

$$\left. \begin{aligned} [\text{en}]_t &= [\text{H}_2\text{en}] + [\text{Hen}] + [\text{en}] + [\text{AgHen}] + [\text{Agen}] + [\text{Ag}_2\text{en}] + 2[\text{Ag}_2\text{en}_2] & (a) \\ [\text{en}]_t \cdot g &= 2 \cdot [\text{H}_2\text{en}] + [\text{Hen}] + [\text{AgHen}] & (b) \end{aligned} \right\} (6)$$

oder:

$$\begin{aligned} [\text{en}]_t &= \alpha \cdot [\text{en}] + K_{\text{AgHen}} \cdot K_{\text{Hen}} \cdot [\text{H}] \cdot [\text{Ag}] \cdot [\text{en}] + K_{\text{Agen}} \cdot [\text{Ag}] \cdot [\text{en}] \\ &\quad + \bar{K}_{\text{Ag}_2\text{en}} \cdot [\text{Ag}]^2 \cdot [\text{en}] + 2 \cdot K_d \cdot K_{\text{Agen}}^2 \cdot [\text{Ag}]^2 \cdot [\text{en}]^2 \end{aligned}$$

$$[\text{en}]_t \cdot g = \beta \cdot [\text{en}] + K_{\text{AgHen}} \cdot K_{\text{Hen}} \cdot [\text{H}] \cdot [\text{Ag}] \cdot [\text{en}],$$

wobei:

$$\alpha = 1 + K_{\text{Hen}} \cdot [\text{H}] + \bar{K}_{\text{H}_2\text{en}} \cdot [\text{H}]^2,$$

$$\beta = K_{\text{Hen}} \cdot [\text{H}] + 2 \cdot \bar{K}_{\text{H}_2\text{en}} \cdot [\text{H}]^2.$$

Von den in diesen Gleichungen auftretenden Grössen sind einzig die Konzentration $[\text{en}]$ und die Dimerisierungskonstante K_d unbekannt. Aus jedem Punkt der experimentellen Kurven B, C und D lässt sich deshalb K_d berechnen. Besonders günstig sind dabei solche Stücke der Kurve, wo die Abweichung von der Idealkurve gross ist. Wir haben einige Punkte zwischen $a = 1,4$ und $1,8$ verwendet. Wegen der Unsicherheit, mit der „a“ und somit der Neutralisationsgrad „g“ behaftet ist, darf man nicht zu nahe an den Äquivalentspunkt mit $a = 2$ herangehen. Die Resultate sind in Tab. 2 zusammengestellt, und man ersieht daraus, dass die Konstanz von K_d befriedigend ist.

Tabelle 2.

	a =	1,400	1,485	1,574	1,661	1,748	Mittel
log K_d aus Kurve B . .	=	3,94	3,92	3,92	3,92	3,97	3,93
log K_d aus Kurve C . .	=	3,70	3,66	3,69	3,74	3,84	3,73
log K_d aus Kurve D . .	=	3,73	3,69	3,82	3,88	3,98	3,82
Mittel: $K_d =$							$3,83 \pm 0,15$

Als Resultat der Untersuchung ergeben sich somit die folgenden Zahlen:

$$K_{\text{AgHen}} \equiv \frac{[\text{AgHen}]}{[\text{Ag}] \cdot [\text{Hen}]} = 10^{2,35 \pm 0,05},$$

$$K_{\text{Agen}} \equiv \frac{[\text{Agen}]}{[\text{Ag}] \cdot [\text{en}]} = 10^{4,70 \pm 0,1},$$

$$K_{\text{Ag}_2\text{en}} \equiv \frac{[\text{Ag}_2\text{en}]}{[\text{Ag}] \cdot [\text{Agen}]} = 10^{1,76 \pm 0,3},$$

$$K_d \equiv \frac{[\text{Ag}_2\text{en}_2]}{[\text{Agen}]^2} = 10^{3,83 \pm 0,15},$$

$$\bar{K}_{\text{Ag(en)}_2} \equiv \frac{[\text{Ag(en)}_2]}{[\text{Ag}] \cdot [\text{en}]^2} = 10^{7,7 \pm 0,1}.$$

Die letzte dieser Zahlen stammt aus Potentialmessungen an einer Silberelektrode bei Gegenwart von überschüssigem Äthylendiamin. Trägt man dieses Potential gegen $\log [\text{en}]$ auf, so erhält man eine Kurve, welche oberhalb $\log [\text{en}] = -1,1$ in eine Gerade übergeht mit der Neigung von 116 Millivolt pro Einheit der logarithmischen Konzentra-

tion. Das beweist, dass bei diesen hohen Diaminkonzentrationen das gelöste Silber praktisch nur noch in der Form des Teilchens Ag(en)_2^+ vorkommt.

Die Bedeutung dieser Zahlen in ihrer Auswirkung auf das in einer Lösung von Silbersalz und Äthylendiamin herrschende Gleichgewicht erkennt man am besten, wenn man die Konzentration der einzelnen komplexen Teilchen für einige konkrete Fälle ausrechnet. Wir wollen dazu eine Suspension von Silberbromat, eine 0,01-n. Lösung von Silbernitrat und eine 0,02-n. Lösung von AgNO_3 wählen, von denen jede eine Totalkonzentration von Äthylendiamin von 10^{-3} enthalten soll. Es handelt sich also um die Lösungen die für die Kurven B, C und D titriert worden sind beim Punkt: a = 2. In Tab. 3 ist die Konzentration der verschiedenen Komplexe angegeben, die in diesen drei Lösungen vorkommen, in Prozentsen der in ihnen enthaltenen Menge Äthylendiamin.

Tabelle 3.

Lösung	[Ag]	[en] _t	Prozente „en“ in Form von:			
			en	Agen^+	$\text{Ag}_2\text{en}^{+2}$	$\text{Ag}_2\text{en}_2^{+2}$
B	$5,7 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	0,83%	23,6%	0,77%	75,2%
C	10^{-2}	10^{-3}	0,04%	22,0%	12,7 %	65,6%
D	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-3}	0,02%	20,4%	23,5 %	56,2%

Die Suspension von Silberbromat enthält also praktisch nur den Komplex Agen und sein Dimeres im Verhältnis von etwa 1 : 3. Wenn wir nun die Silberkonzentration erhöhen, so beginnt auch der bimetallische Komplex $\text{Ag}_2\text{en}^{+2}$ aufzutreten, d. h. ein Äthylendiamin, welches zwei individuelle Silberionen festhält. Dies geschieht vor allem auf Kosten des Dimeren Ag_2en_2 und in weniger grossem Ausmass auf Kosten des Monomeren. Dass sich bei den Kurven C und D weniger Dimeres bildet, wirkt sich in einer kleineren Abweichung von der Idealkurve aus, die deutlich auf Fig. 1 zu sehen ist.

2. Zum Nachweis der Dimerisierung des Komplexions Agen^+ mit Hilfe der kryoskopischen Methode wurde das Salz $\{[\text{Agen}]_2\text{SO}_4\}$ wie folgt dargestellt:

Es wurden 6,4 g Silbersulfat (0,02 Fg.) in 50 cm³ Wasser aufgeschlämmt, 0,045 Mole Äthylendiaminhydrat zugegeben und die klare Lösung im Vakuum weitgehend eingeeengt. Durch Zusatz von Alkohol entstand eine ölige Fällung, von der die überstehende Lösung abdekantiert wurde. Ein Zusatz von abs. Äthanol und Reiben brachte das Öl zum Erstarren. Es entstanden dicke Prismen, die aber derart hygroskopisch sind, dass sie an der Luft zerfliessen. Zur Reinigung wurde in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol erneut zur Kristallisation gebracht. Diese Operation wurde zweimal wiederholt und die Kristalle schliesslich im Vakuum einer Quecksilberstrahlpumpe bei 100° getrocknet. Das trockene Produkt erwies sich als analysenrein. Zur Analyse wurde mit HNO_3 angesäuert und der Silbergehalt durch potentiometrische Titration mit HCl an der Silberelektrode ermittelt. Die mit HCl austitrierte Lösung wurde sodann, ohne den Niederschlag von AgCl zu filtrieren, an der Glaselektrode mit NaOH titriert. Aus dem Laugenverbrauch im Puffergebiet zwischen pH 6 und 8 ($\text{H}_2\text{en}^{+2} \rightarrow \text{Hen}^+$) wurde der Gehalt an Äthylendiamin berechnet:

$\{\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{SO}_4\}$ (432,02) Ber. Ag 49,9 „en“ 27,85% Gef. Ag 49,2 „en“ 27,3%

Die Zahlen zeigen, dass das Salz die Base und Silber im Verhältnis von 1:1 enthält. Sie sind gegenüber den berechneten Werten etwas zu klein, offenbar wegen Aufnahme von etwas Wasser beim Abwägen des äusserst hygroskopischen Salzes.

Zur Bestimmung der Gefrierpunktniedrigung wurden Lösungen des Komplexsalzes verschiedenen Gehaltes in einem *Dewar*-Gefäss mit zerstoßenem Eis versetzt, das aus destilliertem Wasser hergestellt worden war. Mit einem gewöhnlichen *Beckmann*'schen Thermometer wurde dann die sich einstellende Gleichgewichtstemperatur ermittelt. Die Genauigkeit der Ablesungen betrug nur etwa $\pm 0,005^\circ$. Nun wurde die Lösung vom Eis abgegossen und darin die Konzentration des Silbers durch potentiometrische Titration ermittelt. Diese Titration lieferte C_0 , die Anzahl Formelgewichte des Komplexsalzes in der Lösung. Mit Hilfe der Gefrierpunktsdepression ΔT wurde dann der *van t'Hoff*'sche Faktor i berechnet:

$$i = \frac{\Delta T}{1,86 \cdot C_0},$$

der uns angibt, in wie viele Teilchen das Komplexsalz scheinbar zerfällt. In die Tab. 4 wurden zum Vergleich die entsprechenden i -Werte für drei weitere Salze aufgenommen, die der Literatur entstammen¹⁾.

Tabelle 4.

C_0	$(Ag_2en_2SO_4)$		$\{MgSO_4\}$	$\{K_2SO_4\}$	$\{MgCl_2\}$
	$\Delta T =$	$i =$	$i =$	$i =$	$i =$
0,0702	$0,167^0 \pm 0,005$	$1,28 \pm 0,04$	1,25	2,42	2,66
0,0602	$0,150^0$	$1,34 \pm 0,05$	1,28	2,46	2,67
0,0227	$0,074^0$	$1,75 \pm 0,12$	1,42	2,59	2,68
0,0195	$0,061^0$	$1,68 \pm 0,14$	1,44	2,62	2,69
0,0114	$0,038^0$	$1,77 \pm 0,25$	1,51	2,73	2,74
0,0066	$0,021^0$	$1,71 \pm 0,40$	1,60	2,83	2,83

Trotz den grossen Fehlern, die diesen Messungen anhaften, geht aus Tab. 4 deutlich hervor, dass das Äthylendiamin-silber-sulfat ein zwei-zwei-wertiger Elektrolyt ist. Die i -Werte sind allerdings in den verdünnten Lösungen etwas grösser als beim Magnesiumsulfat. Das ist aber nicht verwunderlich, da sich aus der oben mitgeteilten Dimerisierungskonstanten K_d berechnen lässt, dass das Kation $[Ag_2en_2]^{+2}$ bei der Konzentration 10^{-2} bereits zu etwa 6% in das Monomere $Agen^+$ zerfallen ist.

SUMMARY.

In solutions containing ethylenediamine „en“, and Silver(I), the complexes: $AgHen^{+2}$, $Ag(en)^+$, $Ag_2(en)^{+2}$, $Ag(en)^{+2}$ and, surprisingly, $Ag_2(en)_2^{+2}$ are formed. The stability constants of these complexes have been evaluated. The existence of the dimeric form of $Ag(en)^+$, probably a 10-membered ring compound, has been proved also with cryoscopic measurements, using the crystalline sulfate: $[Ag_2en_2]SO_4$.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Tabellen *Landolt-Börnstein*.