

Damit ist auch der dem Thiophenkomplex XII entsprechende Thienyl-äthylamin-Komplex nunmehr als Festkörper gewonnen worden.

Bei weiteren Versuchen fanden wir, dass auch β -Phenyl- β -oxy-äthylamin mit einer ammoniakalischen Nickelcyanid-Lösung eine kristallisierte Abscheidung gibt, aus der jedoch noch kein analysenreines Präparat zu erhalten war. Es ist auf Grund der Analysenresultate zu vermuten, dass $\text{Ni}(\text{CN})_2$ als Verunreinigung mitgefällt wird.

Die Mikroanalysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel).

Zusammenfassung.

Es wird das Problem der Ähnlichkeit bei Komplexverbindungen erörtert und die aus $\text{Ni}(\text{CN})_2$ und β -(2-Thienyl)-äthylamin zu gewinnende Verbindung beschrieben.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

29. Untersuchungen über Komplexbildungsreaktionen in Lösung.

Metallionen und biologische Wirkung, 20. Mitteilung¹⁾

von H. Seiler, Margrit Schuster und H. Erlenmeyer.

(14. XII. 53.)

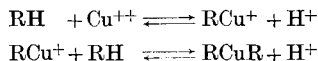
Zur Überprüfung der Vorstellung, dass die Fähigkeit zur Bildung von Metallkomplexen für bestimmte Gruppen von biologisch aktiven Verbindungen von Bedeutung ist²⁾, war es erwünscht, eine möglichst einfache Methode aufzufinden, die es ermöglicht, insbesondere die in wässriger Lösung vor sich gehende Bindung von Metallionen durch Komplexbildung zu erfassen. Wir haben bereits früher³⁾ bei Verbindungen, die unter Abgabe von H-Ionen eine solche Metall-Komplexbindung eingehen, versucht, durch eine Auswertung der pH-Änderungen, die auf Zusatz z. B. einer Cu^{++} -haltigen Lösung erfolgen, Einblick in das Komplexbildungsgleichgewicht in der Lösung zu gewinnen. Wir konnten bereits mit dieser Methode feststellen, dass eine Reihe von Hydraziden und heterocyclischen Säureamiden unter Abgabe von H-Ionen Cu^{++} komplex zu binden vermögen.

¹⁾ 19. Mitteilung: H. Erlenmeyer & H. Rey-Bellet, *Helv.* **37**, 234 (1954).

²⁾ H. Erlenmeyer, J. Büumler & W. Roth, *Helv.* **36**, 941 (1953).

³⁾ S. Fallab & H. Erlenmeyer, *Helv.* **36**, 8 (1953); H. v. Hahn, J. Büumler, W. Roth & H. Erlenmeyer, *Helv.* **36**, 10 (1953); W. Roth, G. Carrara & H. Erlenmeyer, *Helv.* **36**, 1004 (1953).

Wir berichten im folgenden über weitere Untersuchungen, bei denen die zum Metallkomplex führende Reaktion in einem Dialysierschlauch vorgenommen¹⁾ und die Konzentration der nach aussen diffundierenden H-Ionen und z.T. auch der Metallionen titrimetrisch ermittelt wurde. Aus dem Gleichgewicht



sind sowohl die H-Ionen als auch die ungebundenen Metallionen leicht diffundierbar, so dass es galt, zu untersuchen, ob die Konzentration dieser Ionen in der Aussenlösung charakteristische, für Vergleichszwecke geeignete Werte darstellt.

Von einem Cellophan-Dialysierschlauch (*Kalle & Co. AG.*, Wiesbaden, 3,3 cm Breite) wurden ca. 15 cm an einer Seite zweimal umgefaltet, plissiert und mit Faden zusammengebunden. Der entstandene Sack wurde durch Eintauchen in Wasser während 1 Std. vorbehandelt.

An Lösungen verwendeten wir eine 2,5 mg Cu⁺⁺ in 5 cm³ enthaltende wässrige Kupfersulfat-Lösung und Lösungen der Komplexbildner in 50-proz. Alkohol, die in 5 cm³ die 2,5 mg Cu⁺⁺ entsprechende Menge — Mol Komplexbildner: Cu⁺⁺ = 2:1 — enthielten. Zur Dialyse werden je 5 cm³ der Cu⁺⁺-Lösung und 5 cm³ der Lösung des Komplexbildners in den Cellophansack einpipettiert und der Sack in ein 200 cm³ dest. Wasser enthaltendes Becherglas bis zum Spiegel der Füllung eingetaucht. Nach Beendigung der Dialyse wird der Sack herausgehoben und mit wenig Wasser abgespült. Die durch Diffusion in die Aussenlösung gelangten H⁺ werden durch Titration mit 0,01-n. NaOH (Indikator: Methylrot) ermittelt. In den Tab. werden die verbrauchten cm³ 0,01-n. NaOH-Lösung als a-Werte angegeben. In einigen Fällen wurde die Konzentration der Metallionen in der gleichen Lösung mit Hilfe des Komplexons I nach *Schwarzenbach*²⁾ bestimmt. Die Tab. 1 enthält die ermittelten b-Werte in cm³ verbrauchter 0,01-n. NaOH-Lösung.

Auf Grund der Versuchsergebnisse mit Oxin + Cu⁺⁺ und mit Cu⁺⁺ allein, die in Tab. 1 angeführt sind, wurde für die Dialysendauer eine Zeit von 4 Std. gewählt.

Tabelle 1.

	15'	30'	45'	1 h	1 h 30'	2 h 30'	3 h 30'	4 h	5 h
Oxin + Cu ⁺⁺ a	1,66	3,03	3,92	5,18	5,46	6,94	6,92	7,11	7,12
b	0,14	0,14	0,28	0,44	0,50	0,52	0,50	0,50	0,50
Cu ⁺⁺ a	0,74	0,80	0,74	0,71	0,80	0,86	0,86	0,90	1,08
b	0,41	0,81	1,08	1,09	2,06	2,72	2,76	3,07	3,10

Im folgenden berichten wir über Messungen von Systemen aus Cu⁺⁺ und den Komplexbildnern Oxin, Histidin, Glycin, Alanin, Leucin und Salicylaldehyd, Verbindungen, von denen die Konstanten k₁ und k₂ des Komplexbildungsgleichgewichts³⁾ mit Cu⁺⁺ bekannt sind (Tab. 2).

¹⁾ Über Dialyserversuche mit Komplexen siehe auch *H. Brintzinger & F. Jahn*, Z. anorg. u. allg. Ch. **229**, 410 (1936).

²⁾ *G. Schwarzenbach & W. Biedermann*, *Helv.* **31**, 331 (1948).

³⁾ *A. E. Martell & M. Calvin*, „Chemistry of the Metal Chelate Compounds“, New York 1952, p. 514ff.

Tabelle 2.

a-Werte	Oxin	Histidin	Glycin	Alanin	Leucin	Salicyl- aldehyd
Einzelwerte	7,15	4,04	3,73	3,62	3,50	1,62
	7,08	3,86	3,70	3,64	3,56	1,47
	7,06	3,82	3,78	3,68	3,57	1,46
	6,98	3,96	3,76	3,66	3,55	1,55
	7,11	3,98	3,80	3,73	3,54	1,56
	7,12	3,88	3,82	3,68	3,60	1,52
Mittelwerte . .	7,08	3,92	3,77	3,67	3,55	1,53
$\log k_1 \cdot k_2$. . .	29,0	18,33	15,59	15,0	14,34	13,0

Vergleicht man die Mittelwerte dieser Messungen mit den bekannten Werten von $\log k_1 \cdot k_2$ des Komplexbildungsgleichgewichts, so zeigt sich, dass in erster Näherung die Ergebnisse solcher Dialysenversuche mit dem Komplexbildungsvermögen einer Verbindung verglichen werden können¹⁾.

Messungen mit Alanin als Komplexbildner und den Ionen Cu^{++} , Ni^{++} , Zn^{++} und Co^{++} ergaben die in Tab. 3 angeführten a- und b-Werte. Auch hier zeigt sich bei einem Vergleich der Mittelwerte mit den bekannten Werten²⁾ für $\log k_1 \cdot k_2$ eine Parallelität.

Tabelle 3.

	Alanin + CuSO_4		Alanin + NiSO_4		Alanin + ZnSO_4		Alanin + CoSO_4	
	a	b	a	b	a	b	a	b
	3,77	0,41	1,38	1,92	0,98	2,24	0,84	2,34
	3,66	0,54	1,45	1,94	1,03	2,22	0,89	2,45
	3,85	0,43	1,29	1,76	1,04	2,36	0,92	2,39
	3,61	0,41	1,36	1,85	1,06	2,30	0,92	2,38
	3,64	0,43	1,25	1,87	1,02	2,23	0,94	2,30
	3,66	0,42	1,37	2,13	1,08	2,28	0,98	2,30
Mittelwerte . .	3,70	0,44	1,35	1,91	1,03	2,27	0,91	2,36
$\log k_1 \cdot k_2$. .	14,82		10,66		9,50		8,40	

Herrn Dr. S. Fallab danken wir für anregende Diskussionen.

Zusammenfassung.

Es wurden die in einem Dialysierschlauch erfolgenden Reaktionen 1. verschiedener Komplexbildner mit Cu^{++} , 2. des Alanins mit verschiedenen Metallionen vergleichend durch Ermittlung der nach aussen diffundierenden Ionen untersucht.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

¹⁾ Nur beim Oxin bildet sich unter den gewählten Bedingungen im Dialysierschlauch ein Niederschlag des Cu^{++} -Salzes, die anderen Komplexe bleiben in Lösung.

²⁾ A. E. Martell & M. Calvin, l. c.