

der Komplexbildner betragen  $2-5 \cdot 10^{-3}$ . Es wurden die pH-Erniedrigungen, die sich durch Zugabe von 0,05 bis 0,1 Äquivalenten  $\text{MeSO}_4$  ergaben, bestimmt. Die Säuren- und Basendissoziationskonstanten ermittelten wir direkt aus den potentiometrisch bestimmten Titrationskurven von  $10^{-3}$ -m. Lösungen in 0,1-m. KCl mit 0,1-n. NaOH bzw. 0,1-n. HCl.

Sämtliche pH-Messungen und Titrationen führten wir mit einem *Metrohm*-Präzisions-Potentiometer E 187 mit kombinierter Glaselektrode durch.

Die Analysen verdanken wir z. T. dem Mikroanalytischen Laboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft* (Dr. H. Gysel), z. T. der Organischen Anstalt der Universität Basel (E. Thommen).

Der Direktion der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.*, die uns in ihren Laboratorien die Druckhydrierung ermöglichte, möchten wir an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

#### SUMMARY.

Stability constants of complexes between  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and some acids and amides have been determined. Possible relationship between structure and complex formation is discussed.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

### 31. Über das Verhalten von komplexen Ionen bei der Papierchromatographie II<sup>1)</sup>

von B. Erdem, B. Prijs und H. Erlenmeyer.

(14. XII. 54.)

Die Fähigkeit der Aminosäuren, mit Kupfer stabile Komplexe auszubilden, ist in der Retentions-Papierchromatographie<sup>2)</sup> benutzt worden, wobei die zu bestimmenden Aminosäuren auf der Startlinie aufgetragen werden und dem zur Entwicklung des Chromatogramms verwendeten Lösungsmittelgemisch – Tetrahydro-furan/Wasser – Kupferacetat zugesetzt wird. Aus der vorbeiwandernden Kupferfront binden nun die Aminosäuren  $\text{Cu}^{++}$  unter Entstehung von Komplexen, die im verwendeten Lösungsmittel schwer löslich sind und am Startpunkt verbleiben. Die so in der Kupferfront entstandenen Lücken werden nach Besprühen mit Rubeanwasserstoff sichtbar, und ihre Grösse bildet ein Mass für die Menge der aufgetragenen Aminosäure.

Ein vollständig andersartiges Bild erhält man, wie wir fanden, wenn man ein Retentionschromatogramm mit Dioxan/Wasser 60:40 als Lösungsmittel und die Komplexbildung – z. B. mit Valin, Threonin und Tyrosin – mit Kupfersulfat durchführt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> B. Erdem & H. Erlenmeyer, *Helv.* **37**, 2220 (1954).

<sup>2)</sup> Th. Wieland & E. Fischer, *Naturwiss.* **35**, 29 (1948); Th. Wieland, K. Schmeiser, E. Fischer & H. Maier-Leibnitz, *Naturwiss.* **36**, 280 (1949); Th. Wieland, *Angew. Chem.* **60**, 313 (1948); Th. Wieland & L. Wirth, *ibid.* **62**, 473 (1950); **63**, 171 (1951); Th. Wieland & U. Feld, *ibid.* **63**, 258 (1951).

<sup>3)</sup> Zu allen Versuchen wurde *Whatman*-Papier Nr. 1 verwendet.

Fig. 1 zeigt ein solches Chromatogramm, in dem deutlich an der Stelle, wo die Aminosäure aufgetragen wurde, „Berge“ in der Kupferfront sich ausgebildet haben. Macht man nicht nur das Kupfer mit Rubeanwasserstoff sichtbar, sondern auch die Aminosäure mit Ninhydrin, so zeigt sich, dass die Aminosäuren sich über den „Bergen“ befinden.

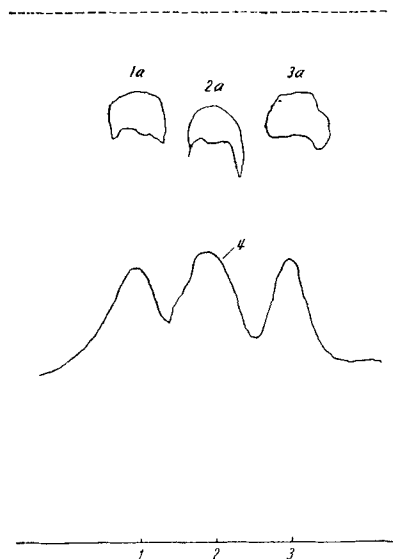


Fig. 1.

- |   |           |       |                     |
|---|-----------|-------|---------------------|
| 1 | Valin.    | 1a-3a | Rotviolett.         |
| 2 | Threonin. | 4     | Cu-Front.           |
| 3 | Tyrosin.  | ----- | Lösungsmittelfront. |

Lösungsmittel: Dioxan/Wasser 60:40 + 0,1%  $\text{CuSO}_4$ ; Laufzeit: 15 Std.;  
Sprühreagens: a) Ninhydrin, b) Rubeanwasserstoff.

Bei einer zeitlichen Analyse der Entstehung solcher Chromatogramme, bei der zu verschiedenen Zeitpunkten die Verteilung fixiert wurde, wurden Bilder erhalten, die vermuten lassen, dass Kupfer mit der Aminosäure reagiert und im Reaktionsgemisch kupferhaltige Partikel sich ausbilden, die rascher wandern als die Kupferfront. Aus dem System lösen sich aber sehr früh die Aminosäuren ab und wandern noch vor den Kupfer-„Bergen“ und der Kupferfront.

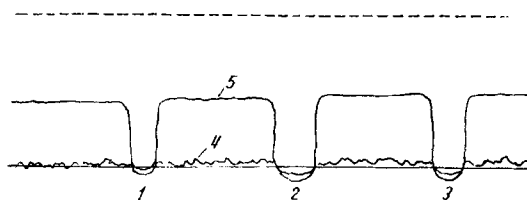


Fig. 2.

- |     |  |
|-----|--|
| 1-3 | 1; 2; 3 Tropfen Glycinlösung à 7 γ Glycin. |
| 4   | 1. Cu-Front.                               |
| 5   | 2. Cu-Front. ----- Lösungsmittelfront.     |

Lösungsmittel: Tetrahydro-furan/Wasser 90:10 + 0,1% Cu-acetat + 1% Eisessig;  
Laufzeit: 15 Min.; Sprühreagens: Rubeanwasserstoff.

Ein identisches Chromatogramm wurde auch mit Dioxan/Wasser und Ni-Sulfat als Komplexbildner erhalten.

Sehr eigenartig ist auch das Chromatogramm, das man bei einer zeitlichen Analyse des von *Th. Wieland* angegebenen Retentionssystems erhält. Unterbricht man das unter den von uns angewendeten Bedingungen zur vollen Entwicklung bis zu 6 Std. benötigende Chromatogramm bereits nach 15 Min., so erhält man nach dem Sichtbarmachen ein zwei Kupferfronten aufweisendes Chromatogramm (Fig. 2), wobei die Farbintensität der oberen Cu-Zone viel geringer ist als die der unteren. Bei längere Zeit laufenden Chromatogrammen nähern sich diese beiden Fronten und verschmelzen schliesslich zu einer Front. Um Verständnis für diese Vorgänge zu gewinnen, trugen wir Kupferacetat auf und entwickelten mit Tetrahydro-furan. Nach dem Sichtbarmachen mit Rubeanwasserstoffsäure erhielt man nach 15 Min. Chromatogramme wie Fig. 3, in denen gleichfalls deutlich zwei Kupferzonen zu erkennen sind. Die gleiche Versuchsanordnung ergibt nach 2 Std. Laufzeit Chromatogramme mit nur einer einheitlichen Kupferzone (Fig. 4).

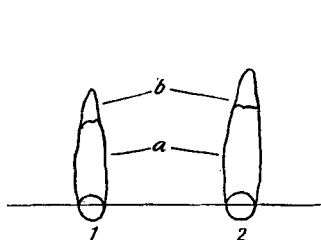


Fig. 3.

1 Ca. 14  $\gamma$  } Cu-Acetat.  
2 Ca. 21  $\gamma$  }

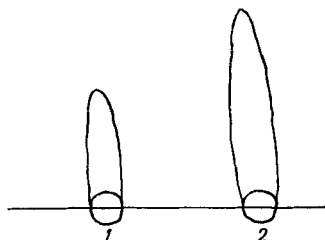


Fig. 4.

a) Dunkle Zone.  
b) Helle Zone.

----- Lösungsmittelfront.

Lösungsmittel: Tetrahydro-furan/Wasser 90:10; Laufzeit: 15 Min. (Fig. 3);  
2 Std. 45 Min. (Fig. 4); Sprühreagens: Rubeanwasserstoff.

### Zusammenfassung.

Die Komplexbildung zwischen Metallionen und Aminosäuren wird papierchromatographisch unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.