

KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen*

[2.2.2.2.2] Metacyclophan-hexaen***Summary**

Starting from [2.2.2.2.2] metacyclophane the synthesis of [2.2.2.2.2] metacyclophane-hexaene in two steps is described. The structure of the new ring systems was confirmed by UV-, NMR- and mass spectra analyses.

* Eingegangen am 26. September 1967.

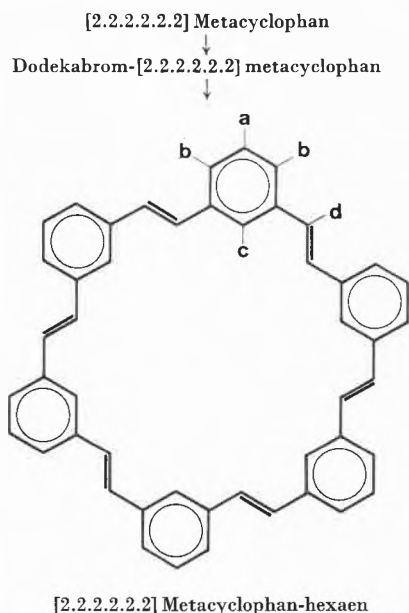
Wir haben kürzlich [2.2.2.2.2] Metacyclophan¹ dargestellt, mit dem Ziele, dieses Ringsystem über Dehydrierungs- und Cyclodehydrierungsreaktionen in [12]-Coronaphen² überzuführen. Es ist nun gelungen, ein er-

¹ W. JENNY und K. BURRI, *Chimia* 21 (1967) 186-7.

² R. PETER und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2123.

stes, einheitliches Dehydrierungsprodukt, das Hexaen des [2.2.2.2.2.2] Metacyclophan zu synthetisieren.

Versuche, [2.2.2.2.2.2] Metacyclophan in Benzol bei Gegenwart von Rhodium auf Alox direkt zu dehydrieren, führten – neben sehr kleinen Mengen des unvollständig dehydrierten Ringsystems – unter Ringaufsprengung zu dem linearen Hexa-*m*-xylylen. Diese Verbindung konnte schon früher¹ aus dem Rohprodukt einer speziellen Variante der Wurtz-Reaktion mit α, α' -Dibrom-*m*-xylyl isoliert werden. Sie ist mit dem beim Dehydrierungsversuch erhaltenen Produkt (Abtrennung durch Säulenchromatographie) identisch.



Ohne wesentliche Schwierigkeiten verlief die Einführung von sechs zusätzlichen Doppelbindungen im zyklischen Hexameren durch Bromierung und Debromierung.

[2.2.2.2.2.2] Metacyclophan wird mit 12 Mol N-Bromsuccinimid in CCl_4 (Dibenzoylperoxyd als Starter) umgesetzt, das Rohprodukt abfiltriert und durch Waschen mit heißem Wasser vom Succinimid befreit. Kristallisation aus Methylenchlorid/Methanol ergibt mikroskopisch kleine, farblose Prismen der Dodekabromverbindung (Ausbeute 64%, Smp. 230 bis 233°, Zers.). Zur Dehalogenierung wird das Dodekabromid nach bekanntem Verfahren in der Hitze kurze Zeit mit Zinkstaub behandelt. Beim Abkühlen fällt [2.2.2.2.2.2] Metacyclophan-hexaen in schwach gelben Nadeln aus. Eine weitere Kristallisation aus Dimethylsulfoxyd liefert in 35% Ausbeute schwach gelbe Nadeln der analysereinen Verbindung. Sie schmilzt bis 500° nicht, zeigt aber ab 320° eine langsame Zersetzung. Analyse (ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{36}$ C 94,08, H 5,92%; gef. C 93,77, H 5,90%) und massenspektrome-

trische Molekulargewichtsbestimmung (Molekül-Ion bei m/e 612) sprechen für die angenommene Struktur eines Hexaens. Das Massenspektrum zeigt zwischen dem intensiven Molekül-Ionenpeak bei m/e 612 und dem relativ schwachen Peak für das doppelt geladene Molekül-Ion bei m/e 306 keine Fragmente.

Das neue Ringsystem ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln äußerst schwerlöslich. Die größte Löslichkeit wurde in Dimethylformamid und Dimethylsulfoxyd beobachtet; aber auch hier lösen sich in der Kälte höchstens 1 mg/ml. Die Lösung in Dimethylsulfoxyd erscheint bei Tageslicht infolge Fluoreszenz bläulich und fluoresziert intensiv blau bei 350 $m\mu$.

Das UV-Spektrum (10^{-5} molar in Dioxan) zeigt eine Absorption (λ_{max} 303 $m\mu$, ϵ 154000), wie sie für 6*trans*-Doppelbindungen mit ungehinderter Drehbarkeit erwartet wurde (*trans*-Stilben: λ_{max} 295 $m\mu$, ϵ 27000). Es erscheint darum wahrscheinlich, daß die Molekel ungehindert eine ebene Konformation einnehmen kann. Dies zeigen auch Modellbetrachtungen mit Stuart-Briegleb-Kalotten. Im Gegensatz zu den hier gefundenen Verhältnissen wird im Tribenzocyclododekahexaen³ die Einbnung des Ringes aus sterischen Gründen verhindert. Diese Verbindung absorbiert darum bei kürzeren Wellen und mit geringerer Extinktion (λ_{max} 267 $m\mu$, ϵ 36800).

Das NMR-Spektrum in AsCl_3 (100 MHz, TMS als interne Referenzsubstanz) zeigt für die H_c -Protonen ein breites Singlett bei $\delta = 7,80$ p.p.m., für die H_a - und H_b -Protonen ein breites Singlett bei $\delta = 7,45$ p.p.m. und für die Vinyl-Protonen H_d ein Singlett bei $\delta = 7,22$ p.p.m. Die Integration (H_c : [$\text{H}_a + \text{H}_b$]: $\text{H}_d = 1:3:2$) ist in Übereinstimmung mit einer solchen Zuordnung.

Ein wesentlich besser aufgelöstes Spektrum (mit einer etwa 0,1 prozentigen Lösung) erhält man in Hexadeuterodimethylsulfoxyd mit Hilfe des «CAT» (1024-channel computer of average transients). Die aromatischen Protonen H_a , H_b und H_c erscheinen hier als AB_2C -Spektrum: $\delta_{\text{H}_a} = 7,39$ p.p.m., $\delta_{\text{H}_b} = 7,54$ p.p.m., $\delta_{\text{H}_c} = 7,92$ p.p.m. ($J_{\text{AB}} = 7,7$ Hz). Die Vinyl-Protonen geben Anlaß zur Ausbildung eines scharfen Signals bei $\delta = 7,40$ p.p.m. Die Integration liefert auch hier die geforderten Werte: ($\text{H}_a + \text{H}_d$): H_b : $\text{H}_c = 3:2:1$.

Wir danken Herrn J. MÄRKI und den Forschungslaboratorien der VARIAN AG, Zürich, für die Aufnahme dieses NMR-Spektrums.

Eine ausführliche Publikation dieser Arbeit wird in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

W. JENNY und K. BURRI

Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel,
Farbstoffabteilung
Institut für organische Chemie der Universität Bern

³ H.A. STAAB, F. GRAF und B. JUNGE, *Tetrahedron Letters* 1966, 743–9.

Ein neues stabiles Triarylhydrazyl*

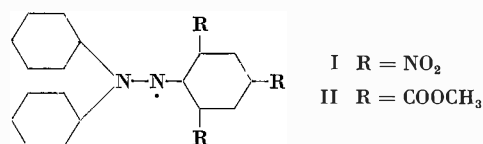
Summary

The first stable triarylhydrazyl containing no nitro substituents was prepared by oxidation of the hydrazine from 2-fluorotrimetic acid trimethylester and α,α -diphenylhydrazine; its e. p. r. spectrum is discussed.

α,α -Diphenyl- β -picrylhydrazyl [DPPH (I)] ist eines der stabilsten Stickstoffradikale; der Grundkörper der Hydrazylreihe, das schon von GOLDSCHMIDT dargestellte Triphenylhydrazyl¹, ist sehr instabil und liegt überwiegend dimer vor. Stabile Nitrogruppenfreie Triarylhydrazyle mit anderen Substituenten sind bisher unbekannt.

DPPH ist wegen seiner Nitrogruppen kein idealer Radikalfänger; bei polymerisationskinetischen Untersuchungen ist DPPH auch nach der Induktionsperiode nicht vollständig verbraucht, und die gebildeten Folgeprodukte wirken stark retardierend². Wir suchten deshalb nach stabilen Triarylhydrazylen mit solchen Substituenten, die bei der Untersuchung von radikalischen Reaktionen nicht stören.

Aus 2-Fluorotrimeticinsäuretrimethylester und α,α -Diphenylhydrazin entsteht in guter Ausbeute α,α -Diphenyl- β -(2,4,6-Tricarboxymethylphenyl)-hydrazin. Durch Oxidation mit aktivem Bleidioxid erhält man nahezu quantitativ das an der Luft stabile Hydrazyl II:



Das ESR-Spektrum dieses Radikals sollte auf Grund der Wechselwirkung des unpaarigen Elektrons mit den Kernspins der beiden Hydrazylstickstoffatome eine aus 9 Linien bestehende Feinstruktur besitzen. Abb. 1a zeigt das ESR-Spektrum des Radikals bei mittlerer Auflösung; bei hoher Auflösung erhält man zusätzliche Aufspaltungen der Einzellinien durch Wechselwirkungen mit den Ringprotonen. Das beobachtete Spektrum kann als Superposition von neun Gauß-Kurven gleicher Intensität gedeutet werden, wie es der Erwartung entspricht. Mit den Aufspaltungsparametern der Stickstoffatome

$$a_{\alpha} = 6,07 \pm 0,02 \text{ Gau\ss}$$

$$a_{\beta} = 10,97 \pm 0,02 \text{ Gau\ss}$$

ergibt sich bei der Überlagerung das in Abb. 1b dargestellte Spektrum, das mit dem experimentell ermittelten gut übereinstimmt.

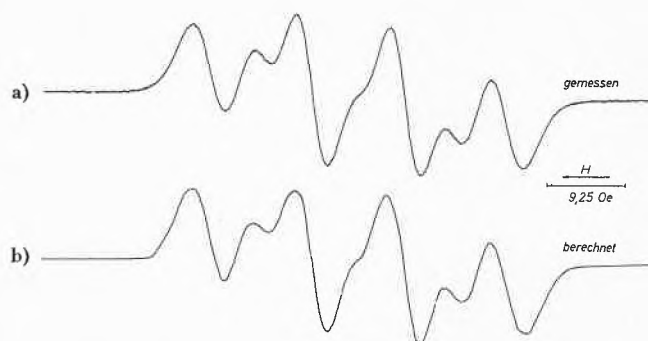


Abb. 1. ESR-Hyperfeinspektrum von α,α -Diphenyl- β -(2,4,6-tricarboxymethyl)-phenylhydrazyl: a) gemessen in Benzol, b) berechnet

Man kann in Analogie zum DPPH aus dem Verhältnis $a_{\alpha} : a_{\beta} = 0,55$ in erster Näherung schließen, daß die mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeit des einsamen Elektrons am β -Stickstoffatom etwa doppelt so groß ist wie am α -Stickstoffatom. Beim DPPH ist dagegen das Verhältnis $a_{\alpha} : a_{\beta} = 0,82 \pm 0,01$ Gauß und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons an beiden Stickstoffatomen etwa gleich³. Dieses Ergebnis ist insofern interessant, als BALABAN⁴ vor einiger Zeit als Kriterium für die Stabilität von Triarylhydrazylen postuliert hatte, daß am Phenylring in *o*-Stellung zum β -Stickstoffatom relativ große Substituenten stehen müssen und außerdem das Verhältnis der Kopplungsparameter nahe 1 sein müsse. Offensichtlich muß die zweite Forderung nicht notwendig erfüllt sein, wie das Beispiel des Radikals II zeigt, das in seiner Stabilität dem DPPH durchaus vergleichbar ist.

Über die Eigenschaften des neuen Hydrazyls als Radikalfänger und Inhibitor von radikalischen Polymerisationen wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

Experimenteller Teil

α,α -Diphenyl- β -(2,4,6-tricarboxymethyl)-phenylhydrazin

5,9 g (0,02 Mol) 2-Fluorotrimeticinsäuretrimethylester (dargestellt nach⁵) und 7,6 g α,α -Diphenylhydrazin (0,04 Mol) werden in 100 ml absolutem Äther gelöst. Der Kolben wird, mit einem Calciumchloridrohr verschlossen, bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einigen Tagen setzt sich ein weißer, feinkristalliner Niederschlag (α,α -Diphenylhydrazinhydrofluorid) ab. Die Lösung färbt sich zunehmend gelb, und nach etwa vier Wochen setzt sich bei Einengen auf ein Drittel des Volumens das Hydrazin in zitronengelben Kristallen ab; es wird durch zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt (Smp. 155 bis 156°C). Ausbeute bis zu 60% der Theorie.

Analyse: C₂₄H₂₂N₂O₆ (MG: 434,5). Ber.: C 66,37, H 5,07, N 6,45, O 22,12; gef.: C 66,28, H 5,21, N 6,51, O 22,03.

* N. W. LORD und S. M. BLINDER, *J. Chem. Physics* 34 (1961) 1693.

⁴ A. T. BALABAN, M. MARCULESCU, J. PASCARU, M. VALERIU und M. WEINER, *Z. phys. Chem. (Leipzig)* 219 (1962) 285.

⁵ F. MICHEEL und W. BUSSE, *Chem. Ber.* 90 (1957) 2049.

* Eingegangen am 18. Oktober 1967.

¹ S. GOLDSCHMIDT und K. RENN, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 55 (1922) 628.

² D. BRAUN und G. BUNSE, unveröffentlichte Versuche.

α,α-Diphenyl-β-(2,4,6-tricarboxymethyl)-phenylhydrazyl

Das Hydrazin wird durch 5stündiges Schütteln mit frischem aktivem Bleidioxid in Benzol unter Luftausschluß in Lösungsmittelatmosphäre oxidiert (Luftausschluß bei der Oxidation hat sich als förderlich für die Höhe der Hydrazylausbeute erwiesen). Nach Abfiltrieren und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein schwarzes, metallisch glänzendes Kristallpulver, das aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert wird. Ausbeute: etwa 90%; Smp.: 151 bis 152°C.

Analyse: $C_{24}H_{21}N_2O_6$ (MG: 433,5). Ber.: C 66,51, H 4,86, N 6,47; gef.: C 66,12, H 5,14, N 6,51.

Die zur Anpassung notwendigen Rechnungen wurden mit einem in Fortran IV geschriebenen Programm auf der Rechen-

anlage IBM 7040 des Rechenzentrums der Technischen Hochschule Darmstadt ausgeführt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

DIETRICH BRAUN und GÜNTER PESCHK

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

ERNST HECHLER

Lehrstuhl für physikalische Chemie am
Eduard-Zintl-Institut, TH Darmstadt

Glycoside aus Penta- und Octaacetylglucosen*

Summary

Various aglycons (azulenes, phenols, thiols, alcohols, ferrocen) are condensed with acetylated carbohydrates to glycosidacetates by Friedel-Crafts catalysators. The same catalysators are also able to promote the condensation of azulenes with orthoesters leading to the formation of aldehydes and ketones.

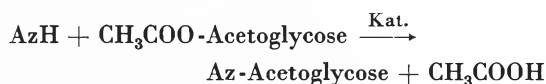
Die Erarbeitung allgemeiner Methoden für die Synthesen von O-, S-, N- und C-Glycosiden ist eines der wichtigsten Probleme der Carbohydratchemie. Die bisher benutzten Darstellungsweisen aus Aglyconen und Mono- und Oligosacchariden gehen auf die klassische «Koenigs-Knorr-Synthese» zurück und sind öfters mit Schwierigkeiten bei der Aufbereitung der Reaktionsprodukte und mit geringen Ausbeuten verbunden.

Während mehrjähriger Untersuchungen über Substitutionen an aromatischen und pseudoaromatischen Verbindungen erwiesen sich die farbigen Azulene, in erster Linie das leicht zugängliche Guajazulen, als geeignete Modells-substanzen für die Ausarbeitung neuartiger elektrophiler Reaktionen¹. Die intensiven und charakteristischen Farben der Azulene und ihrer Derivate gestatten, auch bei geringen Substanzmengen, die quantitative Trennung der Reaktionsgemische, die Reindarstellung und Konstitutionsbestimmung der einzelnen Komponenten und die Aufklärung des Reaktionsverlaufs.

Seit 1959 benutzten wir die Reaktion von KOENIGS-KNORR für die Herstellung von C-Glycosidacetaten aus Azulenen, die besser Glycosylazulen-acetate benannt werden². Sie verläuft ziemlich träge und erfordert meist mehrstündiges Erhitzen der verschiedensten Azulene mit Halogenacetoglycosen und Silber- oder Zinkcarbonat in geeigneten Lösungsmitteln (Az = Azulen)



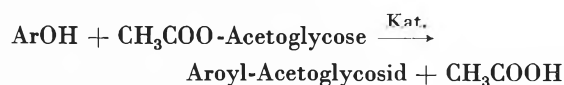
Da bei diesen Reaktionen mit den nicht sehr stabilen Halogen-acetoglycosen unter verschärften Bedingungen öfters Schwierigkeiten auftraten, untersuchten wir wenig später *katalysierte Umsetzungen völlig acylierter Mono- und Disaccharide*, zunächst mit Azulenen als Testsubstanzen, dann mit andern farblosen Verbindungsklassen. Als geeignete Beschleuniger erwiesen sich Friedel-Crafts-Katalysatoren (Lewis-Säuren), wobei der acetalische Essigsäurerest $\text{CH}_3\text{COO}-$ mit dem reaktionsfähigen H-Atom 1 oder 3 des Azulens als Essigsäure abgespalten wurde³.



Als Katalysatoren dienten AlCl_3 , AlBr_3 , SnCl_4 , BF_3 und sein Diätherat, als Lösungsmittel Äther, Dioxan, Schwefelkohlenstoff und Nitromethan, BF_3 -Diätherat fand häufig auch ohne Verdünnungsmittel Verwendung.

Zusammen mit den entsprechenden Pentaacetylglucosen der Monosaccharidreihe ergab Guajazulen die Tetraessigsäureester des Glucosyl-, Fructosyl- und Galactosylguajazulens, mit den entsprechenden Octaacetylglucosen der Disaccharidreihe die Heptaessigsäureester des Maltosyl- und Lactosylguajazulens, wobei als Nebenreaktion Spaltung in die entsprechenden Monosaccharid-derivate stattfand. Cellobioseoctaacetat reagierte viel schwieriger und unter weitgehender Spaltung.

Phenole setzten sich mit Acetylglucosen bereits bei milden Reaktionsbedingungen in Ausbeuten von über 90% zu Aroylglucose-Acetaten um.



Als Katalysatoren bewährten sich wiederum BF_3 und sein Diätherat. Als Aglycone wurden u. a. Eugenol, 2,4- und

* Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Schaffhausen, 30. September 1967. Vorläufige Mitteilung.

¹ W. TREIBS, Azulene als Schrittmacher neuer elektrophiler Reaktionen, *Chemiker-Ztg.* 90 (1966) 691.

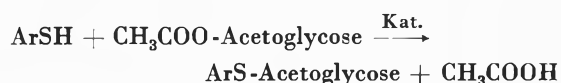
² W. TREIBS, *Naturwiss.* 49 (1962) 85, *Liebigs Ann. Chem.* 667 (1963) 141.

³ W. TREIBS, *Naturwiss.* 52 (1965) 496.

3,5-Dimethylphenol sowie β -Naphthol, als Glycoseacetate Pentacetylglucose und -galactose sowie Octaacetyl-lactose eingesetzt. Bei letzterer fand unter den milden Reaktionsbedingungen keine Spaltung der Disaccharidbindung statt.

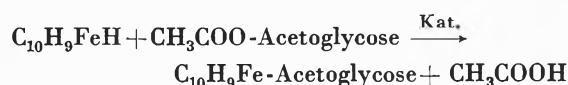
Aliphatische und zyklische *Alkohole* setzten sich wesentlich schwieriger und mit geringeren Ausbeuten mit Pentaacetylglucosen und Octaacetylbiosen um als Phenole. Aus Menthol und Glucosepentaacetat konnte zwar mit BF_3 -Diätherat das kristallisierte Menthylglycosid-tetraacetat erhalten werden. In vielen anderen Fällen traten aber, wohl infolge der notwendigerweise verschärften Bedingungen, ungeklärte Nebenreaktionen auf.

Thiole reagierten mit Acetylglucosen der Mono- und Disaccharidreihe unter dem Einfluß der Katalysatoren, ebenso leicht und mit gleichguten Ausbeuten wie Phenole, zu Thioglycosid-acetaten.



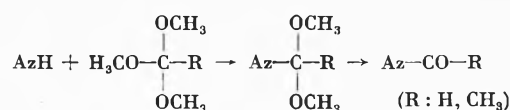
Auch hier bewährten sich wieder in erster Linie BF_3 und sein Diätherat als Katalysatoren. So wurde aus Phenylmercaptan und Pentaacetylglucose bzw. -galactose das schön kristallisierte Glucosyl- bzw. Galactosyl-phenylmercaptan-tetraacetat, mit Octaacetyl-lactose, ohne partielle Spaltung, das Lactosyl-phenylmercaptan-heptaacetat erhalten.

Ferrocen setzte sich mit Glucose und Galactosepentaacetat erheblich schwieriger als die Azulene unter der katalytischen Wirkung von BF_3 oder SnCl_4 um. Erst beim Erhitzen erfolgte, kenntlich an Blaufärbung, Umsetzung. Trotz wiederholter chromatographischer Reinigung des braungelben Reaktionsprodukts konnte bisher der theoretische Eisengehalt des Glycosylferrocen-tetraacetats nicht ganz erreicht werden.



Auch die Umsetzung einiger Heterozyklen mit Acetylglucosen wird auf die gleiche Art katalysiert, doch sind diese Versuche noch in Bearbeitung.

Unter den Nebenergebnissen unserer Arbeiten sei eine einfache Synthese von *Azulenaldehyden* und *-ketonen*⁴ beschrieben. Azulene lassen sich ebenso wie mit Acetylglucosen, also Aldehyd-diacetalestern, auch mit der nächsthöheren Oxydationsstufe, den Orthoestern, in erster Linie den Orthoameisensäureestern, mit Hilfe von Friedel-Crafts-Katalysatoren umsetzen, wobei sich wieder das BF_3 -Diätherat am besten bewährte. Zwischen beiden Reaktionspartnern findet unter Austritt eines Mols Alkohol Kondensation zum Azulenaldehyd-dialkylacetal statt, das nach unsern früheren Untersuchungen äußerst unbeständig ist und im sauren Milieu spontan in den Azulenaldehyd und Alkohol gespalten wird. Auf diese Art wurden Azulen-1-aldehyd und die 3-Aldehyde des Guaj-, Isoguaj-, Vetivazulen, sowie des 1-Isopropyl-5-methyl-azulens (Chemiewerk Homburg) dargestellt. Mit Orthoessigestern reagierten Azulene und Guajazulene auf die gleiche Art zu Azulenmethylketonen, aber schwieriger und in schlechteren Ausbeuten.



Die beschriebenen Darstellungen von Azulenaldehyden aus Azulenen mittels Orthoameisensäureestern und Katalysatoren sind präparativ einfach und ebenso ergiebig wie die Synthesen der gleichen Derivate nach VILSMEIER, die von W. TREIBS, H. J. NEUPERT und J. HIEBSCH⁵ und fast gleichzeitig von K. HAFNER und C. BERNHARD⁶ mitgeteilt wurden.

Die vorgetragenen Arbeitsergebnisse wurden durch die Unterstützung des «Fonds der Chemischen Industrie» Düsseldorf und des «Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg» ermöglicht. Ihnen sprechen wir unsern herzlichsten Dank aus. Die Arbeiten werden fortgesetzt.

W. TREIBS

Bergstraße 33, D-69 Heidelberg

⁴ W. TREIBS, *Tetrahedron Letters*, im Druck.

⁵ W. TREIBS und H. J. NEUPERT, *Chem. Ber.* 92 (1959) 141.

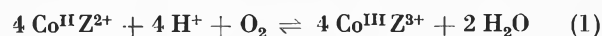
⁶ K. HAFNER und C. BERNHARD, *Angew. Chem.* 69 (1957) 533.

Reaktivität von Koordinationsverbindungen XVIII¹ Primärprodukte bei Reaktionen von Kobalt (II)-Chelaten mit molekularem Sauerstoff*

Summary

Cobalt(II)-amine complexes in aqueous solution form binuclear O_2 adducts. The reaction is in a certain pH-range completely reversible. At low pH rapid irreversible oxidation takes place. Binding strength of O_2 strongly depends on the ligands attached to cobalt(II). The structure of the O_2 -complexes formed with ethylenediamine, diethylenetriamine and triethylenetetramine are discussed.

Die thermodynamischen Verhältnisse der Autoxydationsreaktion (1) sind wesentlich von der Natur des Liganden Z abhängig.



¹ XVII: A. ZUBERBÜHLER, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 466.

* Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 30. September 1967 in Schaffhausen.

Ist $Z = \text{H}_2\text{O}$, so findet keine Autoxydation der Kobalt(II)-Partikel statt, da das Redoxpaar $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}/\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ mit +1,8 Volt ein erheblich höheres Normalpotential als molekularer Sauerstoff besitzt. Wenn aber Z ein Amin darstellt, so ist im allgemeinen die thermodynamische Gleichgewichtslage von (1) stark auf die rechte Seite verschoben². Die Geschwindigkeit der Reaktion ist jedoch gering, und je nach der Struktur von Z treten Zwischenprodukte unterschiedlicher Stabilität auf. Im Hinblick auf die Bedeutung von Kobalt(II)-Partikeln als Katalysatoren bei der Autoxydation organischer Stoffe³ haben wir es unternommen, den Mechanismus der Reaktion (1) und die sich hierbei bildenden Primärprodukte näher zu untersuchen.

Wir wählten für unsere Studien Polyamine, wie Äthylendiamin (EN), Diäthylentriamin (DIEN) und Triäthylentetramin (TRIEN), die mit Co^{2+} bei $\text{pH} \geq 8$ in wässriger Lösung stabile Chelate zu bilden vermögen. Wird in diese Lösungen Luft eingeleitet, so bilden sich innerhalb von Minuten spektrophotometrisch charakterisierbare Partikeln, die nicht mit den Endprodukten von (1) identisch sind. Im Falle von TRIEN ist in 10^{-3}M Lösungen oberhalb $\text{pH} 7$ die Chelatbildung im Sinne von (2)



vollständig, wobei eine der Protonierung im betreffenden Milieu entsprechende Anzahl von H^+ freigesetzt werden und TRIEN vier Koordinationsstellen des Metallions besetzt. Bei Abwesenheit von O_2 ist die Absorption der Partikel $\text{Co}(\text{TRIEN})^{2+}$ im sichtbaren Teil des Spektrums mit molaren Extinktionswerten < 50 äußerst gering. In Gegenwart von O_2 hingegen entstehen intensiv braune Lösungen, deren Spektrum eine ausgeprägte Bande bei 360 nm zeigt und auf eine molare Extinktion (bezogen auf $[\text{Co}^{2+}]_{\text{total}}$) von $3,3 \cdot 10^3$ deutet (Abb. 1).

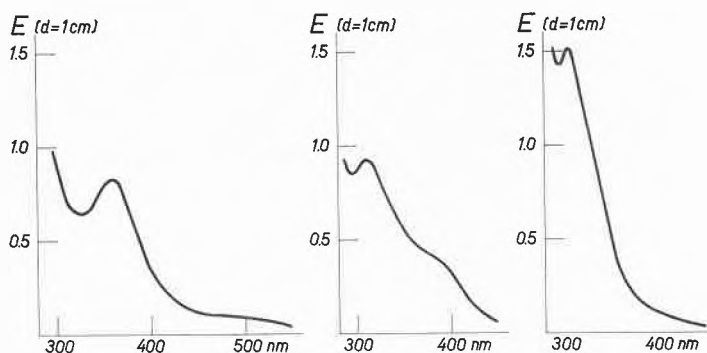


Abb. 1

Abb. 3

Abb. 4

Die Reaktion, die, wie weiter unten belegt wird, mit (3) zu formulieren ist, läßt sich durch Ansäuern auf pH

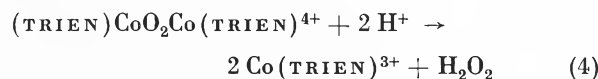
² Das Normalpotential von $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ beträgt +0,1 Volt.

³ Vgl. S. FALLAB, *Angew. Chem.* 79 (1967) 500.

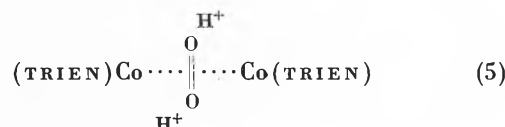
2 bis 3 vollkommen rückgängig machen. Die Geschwindigkeit der Dissoziation ist pH -abhängig und liegt in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Bei einer pH -Erhöhung entsteht wieder die gleiche Absorptionsbande, d. h. (3)



ist ein reversibles Gleichgewicht⁴. Eine irreversible Oxydation im Sinne von (4)



tritt erst nach Tagen auf. Beim Ansäuern auf pH -Werte gegen 0 hingegen verläuft Reaktion (4), wie spektrophotometrisch durch Vergleich mit authentischem $\text{Co}(\text{TRIEN})\text{Cl}_3$ gezeigt werden kann, rasch. Die Tatsache, daß bei sehr hoher $[\text{H}^+]$ Oxydation (4) vor Dissoziation (3) bevorzugt ist, wird verständlich, wenn man in stark saurer Lösung eine Protonierung nach Formel (5)



annimmt⁵, die die Bildung von H_2O_2 fördern muß. In Übereinstimmung mit der relativ langsamen Dissoziation von $\text{Co}_2(\text{TRIEN})_2 \cdot \text{O}_2^{4+}$ in schwach saurer Lösung findet in Gegenwart von starken Komplexbildnern wie EDTA nur äußerst langsamer Ligandenaustausch statt, d. h. der Kobalt(II)- O_2 -Komplex ist substitutionisiert ähnlich wie Kobalt(III)-Chelate. Zum Beweis der binuklearen Zusammensetzung des O_2 -Komplexes haben wir die folgenden Versuche durchgeführt:

Absorptionsspektren von binuklearen Kobalt(II)-Sauerstoffkomplexen. $[\text{Co}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$.

Abb. 1: mit 2 Äquivalenten Triäthylentetramin (TRIEN), $\text{pH} 7,5$, Abb. 3: mit 2 Äquivalenten Diäthylentriamin (DIEN), $\text{pH} 9,5$, Abb. 4: mit je 2 Äquivalenten Diäthylentriamin (DIEN) und Äthylendiamin (EN), $\text{pH} 9,5$

⁴ Zur Bildung von $(\text{TRIEN})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{TRIEN})^{4+}$ findet sich in der Literatur bisher nur eine kurze Notiz von S.G. ABRAHAMSON, *Diss. Abstr.* 25 (1965) 4950. Der Autor stellt fest, daß das Reaktionsprodukt diamagnetisch ist.

⁵ Die räumliche Position der O_2 -Molekel ist noch nicht abgeklärt, vgl. E. BAYER und P. SCHRETTMANN, *Structure & Bonding* 2 (1967) 181.

In einer verschlossenen Kuvette werden 7 ml einer $5 \cdot 10^{-7}$ Mol CoSO_4 , 10^{-6} Mol TRIEN und $4 \cdot 10^{-3}$ Mol KCl enthaltenden Lösung unter sorgfältigem Luftausschluß auf einen pH-Wert zwischen 8 und 9 eingestellt, alsdann portionenweise mit luftgesättigtem H_2O ⁶ versetzt und nach jeder Zugabe die Extinktion bei 360 nm gemessen. In Abb. 2 ist E_{360} als Funktion des zugefügten H_2O -Volumens aufgetragen. Es ergibt sich ein deutlicher Titrationsendpunkt bei 1 ml H_2O , was $2.5 \cdot 10^{-7}$ Mol O_2 entspricht. Zur Bestimmung des Metall-Ligand-Verhältnisses untersuchten wir bei verschiedenen pH-Werten das Absorptionsspektrum einer Reihe von luftgesättigten Lösungen, in denen bei konstanter Totalkonzentration $[\text{Co}^{2+}] + [\text{TRIEN}]$ das Verhältnis $[\text{Co}^{2+}]/[\text{TRIEN}]$ variiert wird. Stets ergab sich ein Maximum an Absorption beim Verhältnis $[\text{Co}^{2+}]/[\text{TRIEN}] = 1$.

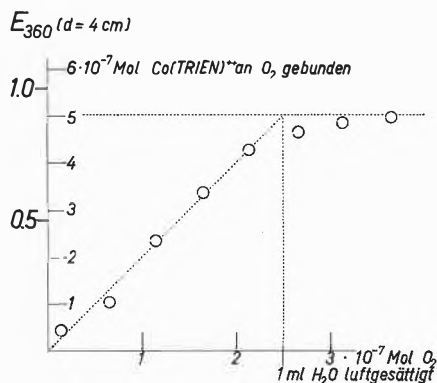


Abb. 2. Kolorimetrische Titration von Triäthylentetraamin-kobalt(II) mit luftgesättigtem Wasser

Zu ähnlichen Resultaten gelangt man, wenn anstelle von TRIEN der Ligand EN verwendet wird. Die Reaktionen von $\text{Co}(\text{EN})_2^{2+}$ sind denjenigen von $\text{Co}(\text{TRIEN})_2^{2+}$ weitgehend analog. Entsprechend der geringeren Lösungsstabilität von $\text{Co}(\text{EN})_2^{2+}$ tritt Reaktion (6) erst bei etwas höherem pH oder bei größerer Ligandenkonzentration ein. Auch (6) ist reversibel, und die irreversible Oxydation analog (4) ist sehr langsam. Die binukleare



Zusammensetzung des O_2 -Adduktes läßt sich ebenfalls durch die oben beschriebene Titration mit luftgesättigtem H_2O beweisen. Bemerkenswerterweise ist das Spektrum von $(\text{EN})_2\text{CoO}_2\text{Co}(\text{EN})_2^{4+}$ demjenigen von $(\text{TRIEN})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{TRIEN})^{4+}$ äußerst ähnlich.

Wie früher gezeigt wurde⁷, ist die Fähigkeit, in Lösung O_2 meßbar zu binden, auf solche Kobalt(II)-Chelate beschränkt, in denen sich mindestens drei N-Ligandatome an Co^{2+} gebunden finden. So reagieren die Chelate Äthylendiamintetraacetato-Kobalt(II) und Äthylendiamin-N-diacetato-Kobalt(II) nicht mit O_2 . Stabile O_2 -Bindung⁸ beobachteten wir nur dann, wenn sich in der Koordinationssphäre des Co^{2+} mindestens vier N-Ligandatome befinden. In Übereinstimmung mit dieser Regel kamen BAYER und SCHRETZMANN in einer

⁶ $[\text{O}_2] = 2.5 \cdot 10^{-4}$ M.

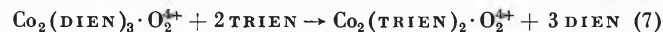
⁷ Ö. BEKAROGLU und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2120.

Untersuchung über das O_2 -Bindungsvermögen von Kobalt(II)-Chelaten mit Imidazolderivaten⁹ zum Resultat, daß zwei Imidazolringe und zwei primäre aliphatische Aminogruppen zur Stabilisierung des binuklearen O_2 -Adduktes notwendig sind.

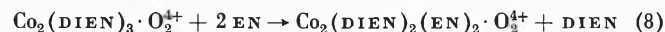
Die Versuche mit dem dreizähligen Komplexbildner DIEN lieferten unerwartete Ergebnisse, die auf eine kompliziertere binukleare Struktur des O_2 -Adduktes deuten:

DIEN reagiert in Lösungen über pH 8 unter Bildung von $\text{Co}(\text{DIEN})_2^{2+}$ und $\text{Co}(\text{DIEN})_3^{2+}$. In Gegenwart von O_2 bilden sich gelbbraune Lösungen, deren Spektrum in Abb. 3 wiedergegeben ist. Bei Variation des Quotienten $[\text{Co}^{2+}]/[\text{DIEN}]$ unter Konstanthaltung der Totalkonzentration durchläuft E_{360} beim Verhältnis $\text{Co}^{2+}:\text{DIEN} = 2:3$ ein Maximum. Bei höherer $[\text{DIEN}]$ verschwindet das Ladungs-Transfer-Spektrum vollkommen, da in der unter diesen Bedingungen gebildeten Partikel $\text{Co}(\text{DIEN})_3^{2+}$ alle sechs Koordinationsstellen besetzt sind und so die koordinative Bindung von O_2 inhibiert ist. Die Stabilität des O_2 -Adduktes, dem die Formel $\text{Co}_2(\text{DIEN})_3 \cdot \text{O}_2^{4+}$ zugeschrieben werden muß, ist sehr viel geringer als von $\text{Co}_2(\text{TRIEN})_2 \cdot \text{O}_2^{4+}$ oder $\text{Co}_2(\text{EN})_4 \cdot \text{O}_2^{4+}$. Einleiten von N_2 bewirkt Dissoziation des Komplexes unter Freisetzung von O_2 . Andererseits ist im Vergleich zu $[\text{Co}(\text{TRIEN})]_2\text{O}_2^{4+}$ und $[\text{Co}(\text{EN})_2]_2\text{O}_2^{4+}$ die irreversible Oxydation zum entsprechenden Kobalt(III)-Chelat rascher¹⁰.

Die Koordinationssphäre von $\text{Co}_2(\text{DIEN})_3 \cdot \text{O}_2^{4+}$ ist im Vergleich zu $\text{Co}_2(\text{TRIEN})_2 \cdot \text{O}_2^{4+}$ substitutionslabiler. Mit TRIEN findet innerhalb von Minuten ein vollständiger Ligandenaustausch nach (7) statt. Bei der Reaktion von $\text{Co}_2(\text{DIEN})_3 \cdot \text{O}_2^{4+}$

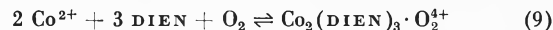


mit EN lassen sich die DIEN-Liganden differenzieren, indem schon bei äquivalenter $[\text{EN}]$ unter Bildung eines neuen O_2 -Komplexes (vgl. Spektrum Abb. 4) ein DIEN verdrängt wird (8).



Im so erhaltenen $\text{Co}_2(\text{DIEN})_2(\text{EN})_2 \cdot \text{O}_2^{4+}$, dessen stöchiometrische Zusammensetzung nach dem oben beschriebenen Verfahren bewiesen wurde, können jedoch die restlichen beiden DIEN auch bei extrem großer $[\text{EN}]$ nicht zur Dissoziation gebracht werden.

Ebenso ist im Vergleich zu $(\text{TRIEN})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{TRIEN})^{4+}$ und $(\text{EN})_2\text{CoO}_2\text{Co}(\text{EN})_2^{4+}$ die O_2 -Molekel in $\text{Co}_2(\text{DIEN})_3 \cdot \text{O}_2^{4+}$ sehr viel labiler gebunden und läßt sich durch Einleiten von N_2 vertreiben. Die Bildungsreaktion (9) ist dementsprechend unter normalem O_2 -Druck nur unvollständig, und die oben beschriebene



Titration und Bestimmung des gebundenen O_2 läßt sich daher bei $\text{Co}_2(\text{DIEN})_3 \cdot \text{O}_2^{4+}$ nicht durchführen.

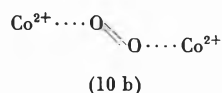
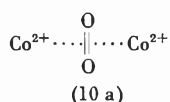
Aus den vorliegenden Versuchen lassen sich in bezug auf die Koordinationsfähigkeit der O_2 -Molekel und die Struktur der in Lösung reversibel gebildeten O_2 -Komplexe die folgenden Aussagen machen:

⁸ Stabil in dem Sinne, daß die oxygenierte Partikel in Lösung längere Zeit haltbar ist, ohne irreversibel zum Kobalt(III)-Chelat oxydiert zu werden.

⁹ l. c. 5

¹⁰ Über die Kinetik dieser Folgereaktion wird in einer der nächsten Mitteilungen berichtet.

1. Durch den Nachweis der Partikel $(\text{DIEN})(\text{EN})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{DIEN})(\text{EN})^{4+}$ in Lösung ist belegt, daß O_2 sich koordinativ an Co^{2+} bindet, wobei nur eine Koordinationsstelle besetzt wird.
2. Versuche mit Lösungen, in denen Kobalt(II)-Chelate mit vollständiger oktaedrischer Besetzung, wie $\text{Co}(\text{DIEN})_2^{2+}$, $\text{Co}(\text{DIEN})(\text{IDE})^{11}$ und $\text{Co}(\text{IDE})_2^{2+}$, vorliegen, beweisen, daß O_2 nur in der inneren Koordinationssphäre von Co^{2+} gebunden werden kann.
3. O_2 besitzt eine ausgesprochene Tendenz zur gleichzeitigen Bindung an zwei Metallzentren, wobei notwendigerweise eine Brückenstruktur (10a) oder (10b) ausgebildet werden muß¹².

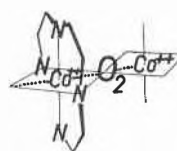


4. Die Konfiguration von $\text{Co}_2(\text{TRIE N})_2 \cdot \text{O}_2^{4+}$ und $\text{Co}_2(\text{EN})_4 \cdot \text{O}_2^{4+}$ ist im einzelnen nicht bekannt, vgl.

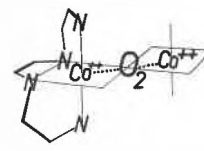
¹¹ IDE = Iminodiessigsäure.

¹² Eine an $[(\text{NH}_3)_6\text{CoO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{SCN})_4$ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse (N. G. VANNERBERG und C. BROSSET, *Acta Cryst.* 16 [1963] 247) bestätigt die räumliche Anordnung (10b), womit aber kein Beweis für die Struktur in Lösung erbracht ist. (10a) wurde aufgrund theoretischer Erwägungen von A. A. VLCEK, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 1137, vorgeschlagen.

(11a) und (11b). Aus bindungstheoretischen Erwägungen heraus wäre (11a) vorzuziehen.

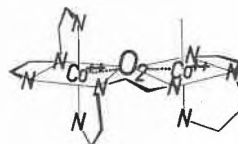


(11 a)



(11 b)

5. Für $\text{Co}_2(\text{DIEN})_3 \cdot \text{O}_2^{4+}$ kommt aufgrund der oben beschriebenen Austauschversuche nur eine Brückenstruktur von der Art (12) in Frage.



(12)

Fräulein ESTHER THOMMEN sei an dieser Stelle für gewissenhafte Durchführung der spektrophotometrischen Versuche gedankt. Dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 3525) danken wir für die finanzielle Unterstützung.

S. FALLAB

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

Wasserlösliche Komplexe des dreiwertigen Antimons*

Summary

By addition of a strong base it is often possible to decompose the antimony(III) complexes dissolved in water under formation of oversaturated solutions of mononuclear antimony(III) hydroxide. A method for the investigation of the complex formation of the antimony(III) ion based on this fact is developed and applied to systems containing the following ligands: ethylenediaminetetraacetate ion, 1,2-diaminocyclohexanetetraacetate ion, diethylenetriaminepentaacetate ion, tartrate ion and dithiotartrate ion.

Bei der Untersuchung der Koordinationstendenz von Liganden mittels Gleichgewichtsmessungen wurden bisher fast ausschließlich die niedrig geladenen d^0 -Ionen (Erdalkalitionen) und die Übergangsmetallionen der 3d-Reihe eingesetzt. Der Grund liegt darin, daß die Untersuchungen dieser Metallionen weder durch Hydrolyse noch durch langsame Komplexbildung erschwert werden. Ausnahmen in der Übergangsreihe 3d machen in dieser Beziehung Cr(III) und Co(III). Im Falle des dreiwertigen Antimons sind die quantitativen Untersuchungen besonders erschwert, weil man nicht vom einfachen, solvatisierten Ion Sb^{3+} ausgehen kann. Dieses scheint nicht

einmal in konzentrierter Perchlorsäure zu existieren, denn aus solchen Lösungen entsteht das Antimonylperchlorat SbOClO_4^1 , so daß selbst diese stark sauren Lösungen wahrscheinlich die solvatisierte Partikel SbO^+ enthält. Die Komplexbildung des dreiwertigen Antimons in absolutem Methanol war das Thema einer ETH-Dissertation² unter der Leitung von Professor SCHWARZENBACH. Wasserlösliche Komplexe des dreiwertigen Antimons sind wohl bekannt und finden oft Anwendung in der Chemotherapie, aber sie wurden bis heute recht wenig untersucht. Aus kombinierten Löslichkeits- und pH-Messungen haben PANI und Mitarbeiter³ die Komplexe der Anionen einiger Polycarbonsäuren untersucht. Es handelt sich dabei um sehr schwache Assoziate. Die zufällige Beobachtung, daß aus Antimon(III)-Komplexen durch Alkalizugabe leicht übersättigte klare Lösungen am monomolekularen Antimonhydroxid entstehen, hat unser Interesse für die Komplexe dieses Kations geweckt. Eine genauere Untersuchung zeigte, daß

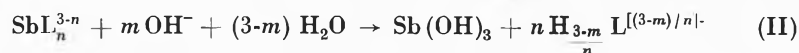
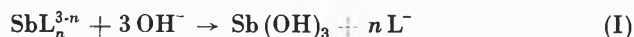
¹ G. JANDER und H. J. HARTMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 339 (1965) 239.

² J. SERRALLACH, Diss. ETH Nr. 3713, Litoclub, Barcelona 1966.

³ B. C. MOHANTI und S. PANI, *J. Ind. Chem. Soc.* 31 (1954) 588, 593; G. PATRA und S. PANI, *idem* 32 (1955) 161; K. C. SAMANTORA, D. V. RAMAN RAO und S. PANI, *idem* 32 (1955) 165; R. DAS und S. PANI, *idem* 32 (1955) 537; CH. B. NANDA und S. PANI, *idem* 33 (1956) 34.

* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 30. September 1967 in Schaffhausen. Vorläufige Mitteilung.

oft die Gleichgewichtskonstanten von (I) oder (II) aus pH-Messungen ermittelt werden können.



für $m < 3$ und $(3-m)/n$ ganzzahlig

Die maximale Konzentration von monomolekularem Antimon(III)hydroxid der übersättigten Lösungen betrug etwa 1 bis 2 mM/l, d. h. sie ist 50- bis 100 mal größer als in äquilibrierten Lösungen. Für die Untersuchung der Komplexbildung wird hier anstelle der sonst üblichen Anlagerung von Liganden an Metallaquoionen die Konkurrenzreaktion mit dem Hydroxid studiert. Man kann zuerst anhand eines Beispiels zeigen, daß die gemachte Annahme, d. h. daß die Gleichgewichte (I) und (II) bei der Hydrolyse von Komplexionen gelten. Die Titrationskurven eines Gemisches von Komplexion II H_4EDTA und Antimon(III)oxid mit äquimolaren Mengen des Liganden und des Metallions liefert die Kurve *a* der Abb. 1.

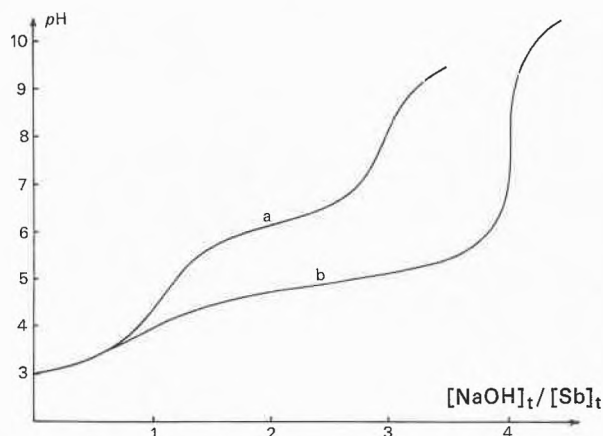


Abb. 1. Titrationskurven von $\{\text{H[SbEDTA]}\}$. a) allein, b) in Anwesenheit einer äquivalenten Menge Ca^{2+}

Der erste Teil der Kurve bis Neutralisationsgrad 1 entspricht der Neutralisation der Wasserstoffionen, die nach Reaktion (A) beim Zusammenmischen der Komplexpartner freiwerden.

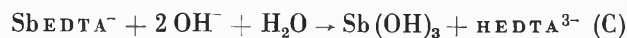


Die pH-Messungen zeigen, daß dabei keine Hydrogenkomplexe gebildet werden. Zwischen Neutralisationsgrad 1 und 3 werden noch zwei Protonen pro Sb neutralisiert oder zwei Hydroxylionen pro Sb angelagert. Dies kann aber nicht nach Reaktion (B) geschehen, wie von anderen Autoren⁴ postuliert wurde, weil ja dann die gefundene Konzentrationsabhängigkeit der Neutralisationskurven nicht erklärlich wäre.



⁴ T. R. BHAT und R. K. IYER, *Z. anorg. allg. Chem.* 335 (1965) 331.

Alle erhaltenen Kurven lassen sich genau wiedergeben, wenn man die Reaktion (C) annimmt.



Der endgültige Beweis, daß Reaktion C stattfindet, lieferten die Resultate der alkalimetrischen Titrations des Komplexions SbEDTA^- in Anwesenheit von Calcium. Es ist nämlich zu erwarten, daß das nach C freigesetzte Anion mit dem anwesenden Kation durch Bildung von Komplexionen nach (D) belegt wird.



Der Verlauf der Kurve wird deshalb anders aussehen als für die Lösungen ohne Calcium-Ion (siehe Kurve *b* der Abb. 1). Die Auswertung der Kurvenpunkte ergibt für die Komplexkonstante des Calcium-EDTA-Ions einen Wert, der in guter Übereinstimmung mit den bekannten, aus andern Methoden ermittelten Daten ist. Die Messungen wurden noch mit zwei andern Polyaminocarbonsäuren, die 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure und die Diäthylentriaminpentaessigsäure (siehe Tabelle 1) vorgenommen, was zu ähnlichen Resultaten führte, d. h. in beiden Fällen entsteht ein 1:1-Komplex ML, der durch Laugenzugabe bei pH-Werten zwischen 6 und 8 in $\text{Sb}(\text{OH})_3$ übergeführt wird. Die Bildungskonstanten der Calciumkomplexe wurden in analoger Weise wie mit EDTA ermittelt und stimmen mit den bekannten Literaturdaten überein. Die Tatsache, daß die Komplexe mit Polyaminocarboxylaten leicht in Antimonhydroxid übergehen, zeigt, daß sie nur in einem sehr begrenzten pH-Gebiet existenzfähig sind. Das Anion der Nitritriessigsäure bildet auch Komplexe, die aber schon unterhalb pH 3 zersetzt werden.

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten aus den Titrations einiger Sb-Komplexe, gültig bei 20° und einer Ionenstärke $\mu = 0,1$.

	EDTA	CDTA	DTPA
$\log \frac{[\text{Sb}(\text{OH})_3][\text{H}]}{[\text{SbL}][\text{OH}]^2}$	12,46	11,24	9,82
$\log \frac{[\text{CaL}]}{[\text{Ca}][\text{L}]}$	10,85	13,15	10,84
<i>idem</i>	Lit. 10,7 ⁵	13,1 ⁵	10,89 ⁶

Die Ladungen der Teilchen wurden einfachheitshalber weggelassen

⁵ G. SCHWARZENBACH, R. GUT und G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 937.

⁶ G. ANDEREGG, P. NÄGELI, F. MÜLLER und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 827.

Daß die Weinsäure durch Protonenabgabe Komplexe mit dem dreiwertigen Antimon bildet, ist seit langem bekannt⁷. Die Gleichgewichtsmessungen zeigen eindeutig, daß in diesem Falle der gebildete Komplex eine Ligandmolekel pro Antimon enthält und für dessen Bildung aus Antimon(III)-chlorid 4 Mole starker Base pro Ligand nötig sind. Deshalb wird die Weinsäure als eine 4protonige Säure H_4L und der Komplex als SbL^- formuliert. Die andere Alternative, den Komplex als ein Antimonylkomplex $SbOH_2L$ aufzufassen, wie dies oft früher der Fall war, ist sicher unrichtig, denn die Liganden, die nur zwei Carboxylate enthalten, bilden sehr schwache Komplexe. Die in Abb. 2 dargestellte Titrationskurve 1 zeigt,

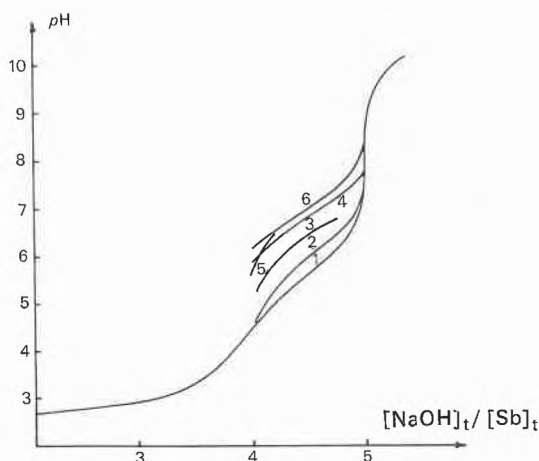
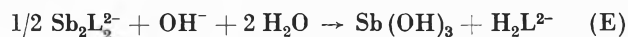


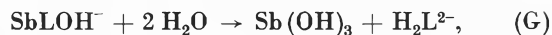
Abb. 2. Titrationskurven von D-Weinsäure in Anwesenheit von Sb^{3+}

	$[Sb]_t$	$[L]_t$
1.	0,0005 M	0,0005 M
2.	0,001 M	0,001 M
3.	0,002 M	0,002 M
4.	0,001 M	0,005 M
5.	0,01 M	0,01 M
6.	0,001 M	0,01 M

daß die sogenannte Brechweinsäure⁸ der Zusammensetzung $HSbL$ eine starke Säure ist. Zudem ist ersichtlich, daß der Komplex SbL^- noch ein Mol starker Base durch Bildung eines Hydroxokomplexes $SbLOH^{2-}$ oder eines Gemisches von Antimonhydroxid und Tartrat-Ion H_2L^{2-} verbraucht. Die numerische Auswertung der Meßresultate zeigt, daß beide Prozesse (E) und (F) anzunehmen sind.



Durch Kombination der Gleichgewichtskonstanten von (E) und (F) erhält man diejenige der Reaktion (G):

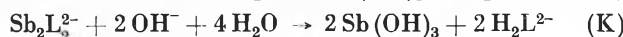
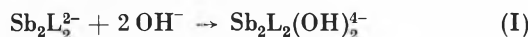


$$K = [Sb(OH)_3][H_2L]/[SbLOH] = 10^{-2}$$

⁷ Gmelins Handbuch, 8. Auflage, System-Nr. 18 (A und B).

⁸ H. REIHLEN und E. HEZEL, *Ann. Chem.* 487 (1931) 213.

aus welcher ersichtlich ist, daß meßbare Mengen des Hydroxokomplexes $SbLOH^{2-}$ nur in Anwesenheit überschüssiger Weinsäure gebildet werden können. Entgegen den früheren widersprechenden Literaturangaben scheint es, daß der Antimonkomplex SbL^- dimer ist. Zu diesem Resultat gelangt man durch eine mathematische Analyse aller möglichen Prozesse für die Meßpunkte zwischen Neutralisationsgrad 4 und 5. Man kann auch für die verschiedenen Prozesse (H), (I), (J) und (K) berechneten mit den experimentellen Titrationskurven vergleichen.



Nur die Reaktionen (H) und (K) kommen für die Titrationskurven in Frage. (H) und (I) andererseits können als maßgebende Gleichgewichte nicht angenommen werden, weil sie die erhaltene Konzentrationsabhängigkeit der Titrationskurven nicht erklären lassen. Es scheint deshalb, daß die Reaktion (K) am besten die experimentellen Daten wiedergibt. Eigene kryoskopische Messungen stehen mit diesem Befund, d. h. daß der Komplex dimer vorliegt, in Übereinstimmung. Allerdings wurden diese Ergebnisse mit 10^{-2} M $Na_2[Sb_2L_2]$ -Lösungen erhalten. Alle diese Angaben wurden mit der rechtsdrehenden Weinsäure erhalten. Aus den wenigen Messungen mit der linksdrehenden Weinsäure ist aber ersichtlich, daß die entsprechenden Komplexe sich identisch verhalten wie diejenigen der *d*-Form. Da die Komplexe nur in Anwesenheit von überschüssigem Ligand stabil sind, läßt sich eine kleinere Stabilität für die Mesof orm voraussagen. Die Kristallstruktur von verschiedenen Antimon(III)-tartratsalzen wurde in den letzten Jahren von KIOSSE, GOLOVASTIKOV und BELOV⁹ eingehend untersucht. Es zeigte sich dabei, daß das kristalline *d,l*- und *d*-Ammoniumtartrat dimere Komplexionen $Sb_2L_2^{2-}$ enthält, in welchen das Antimon(III)-Ion mit vier Sauerstoffatomen koordiniert ist. Ein Sauerstoffatom von einer Carboxylat- und ein solches der benachbarten alkoholischen Gruppe beider Ligandmolekeln sind mit dem gleichen Metallion koordiniert. Das Rubidium-, das Kalium- und das Ammoniumsalz der *d,l*-Form sind isomorph. Von den entsprechenden Salzen der *d,l*-Form hat nur das Kaliumsalz verschiedene Dimensionen der Elementarzelle. Es liegt davon keine vollständige Analyse vor. GRDENIĆ und KAMENAR¹⁰ postulieren, daß in diesem Salz monomere Komplexionen vorliegen, in welchen das Antimon mit vier Sauer-

⁹ G. A. KIOSSE, N. I. GOLOVASTIKOV und N. V. BELOV, *Soviet Physics-Crystallography* (englische Auflage) 9 (1964) 321, und *Soviet Physics-Doklady* 9 (1964) 198; G. A. KIOSSE und N. I. GOLOVASTIKOV, *Acta Cryst.* 21 (1966) A 144.

¹⁰ D. GRDENIĆ und B. KAMENAR, *Acta Cryst.* 16 (1963) A 40, und 19 (1965) 197.

stoffatomen koordiniert ist (drei vom Tartrat-Ion und das vierte von einer Wassermolekel). Wesentlich stabiler sind die Komplexe von schwefelhaltigen Liganden, wie z. B. vom Anion der 2,3-Dimercaptobernsteinsäure. Die Untersuchung der Gleichgewichte mit der Mesoform dieser Säure zeigt, daß der Komplex dimer vorliegt und durch Laugenzugabe in SbLOH^- übergeht. Im Gegensatz zu den Tartratokomplexen liegt das Gleichgewicht zwischen Hydroxokomplex, Antimonhydroxid und diprotoniertem Liganden H_2L^{2-} viel mehr auf der Seite des Hydroxokomplexes:

$$\begin{aligned} \frac{[\text{Sb}(\text{OH})_3][\text{H}_2\text{L}]}{[\text{SbLOH}]} &= 10^{-2} \\ &\quad (\text{mit } \text{H}_4\text{L} = \text{D-Weinsäure}) \\ &= 10^{-9,5} \\ &\quad (\text{mit } \text{H}_4\text{L} = \text{meso-2,3-Dimercaptobernsteinsäure}) \end{aligned}$$

und die Hydrolyse des Komplexions SbLOH^{2-} tritt erst bei höheren pH-Werten ein. Zum besseren Verständnis der Resultate können graphische Darstellungen verwendet werden, die beim gegebenen pH die Konzentration des Antimonhydroxids für Lösungen definierter Zusammensetzung ergeben. Wir nehmen an, daß die Lösungen 1 mM/l Antimonylperchlorat und $(1 + n)$ mM/l Komplexbildner enthalten. n bezeichnet die Anzahl Ligandmolekeln pro Antimon im betreffenden Komplexion. Die Konzentration des Antimonhydroxids wird um so kleiner sein, je größer die Komplexbildungstendenz des Liganden ist. Die Kurven, in Abb. 3 wiedergegeben, gelten für die von uns sowie von PANI und Mitarbeitern untersuchten Komplexe. Man erkennt dabei, daß die Komplexe mit Sauerstoff und Stickstoffliganden ähnliche Stabilität aufweisen. Vermutlich ist bei diesen Liganden die

Anzahl Carboxylate und Hydroxogruppen für die Stabilität der Komplexe maßgebend. Die Bindung Stickstoff-Antimon, wenn sie überhaupt existenzfähig ist, ist sicherlich sehr locker. Eine deutliche Stabilitätszunahme ergibt sich mit dem schwefelhaltigen Liganden.

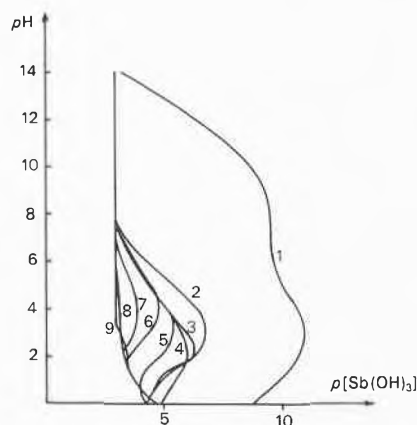


Abb. 3. $\text{Sb}(\text{OH})_3$ -Pufferkurven in Anwesenheit folgender Liganden:

1. meso-Dithiotartrat-Ion
2. 1,2-Diaminocyclohexantetraacetat-Ion
3. Äthylendiamintetraacetat-Ion
4. Diäthylentriaminpentaacetat-Ion
5. D-Tartrat-Ion
6. Citrat-Ion
7. Malat-Ion
8. Lactat-Ion
9. Oxalat-Ion

Wir danken der Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle, die für den Kauf von reinstem Antimon die nötigen Mittel zur Verfügung stellte.

G. ANDEREGG und S. MALIK

Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich

Dosage du silicium dans une huile minérale par activation aux neutrons rapides*

Summary

A non-destructive activation analysis method for quantitative determination of silicon in fuels was studied according to the reaction $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$. If vanadium is present the best method consists of irradiating with 14 MeV neutrons. In absence of vanadium reactor irradiation is quite convenient.

L'emploi d'huiles minérales lourdes, appelées aussi fuels, contenant passablement d'impuretés non volatiles nécessite l'introduction d'additifs favorisant la volatilisation. Un de ceux-ci commercialement désigné sous le nom de Péroline, est un produit organo-silicié, contenant 6,6% de silicium.

* Exposé présenté à la Société Suisse de Chimie à Schaffouse le 30 septembre 1967.

C'est au dosage de ce produit dans divers fuels que nous avons consacré ce travail.

Le silicium, chacun le sait, n'est pas un élément facilement dosable; il nécessite généralement une minéralisation suivie d'une fusion ou tout au moins une mise en solution difficile et désagréable à l'aide d'acide fluohydrique. Une méthode spectrophotométrique délicate est ensuite nécessaire pour les petites quantités ou les traces.

Dans le cas qui nous occupe ce mode opératoire ne pouvait même pas être utilisé de par les propriétés mêmes de la Péroline, toute tentative de minéralisation conduisant à la volatilisation du composé recherché.

Seule une méthode non destructive pouvait convenir, telle l'analyse par activation.

La méthode habituelle de dosage du silicium par activation consiste à bombarder ce dernier au moyen de neu-

trons thermiques dans un réacteur nucléaire; on obtient l'isotope Si-31 de 2,6 heures de période. Le principal inconvénient de cette méthode est le comptage de rayons bêta, le Si³¹ n'émettant pas de gamma ce qui implique de nombreuses et fastidieuses corrections, et la nécessité de travailler avec des échantillons plats et minces.

Nous avons choisi une autre possibilité: l'irradiation aux neutrons rapides, c'est-à-dire ayant une énergie supérieure à 1 MeV; il se forme alors de l'Al-28 selon la réaction: $^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$ qui est un émetteur gamma relativement puissant, 1,80 MeV. Le comptage peut dès lors se faire à l'aide d'un sélecteur d'amplitudes multicanaux.

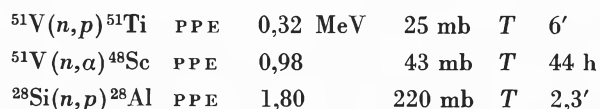
La source de neutrons peut être soit un accélérateur électrostatique fournissant des neutrons de 14 MeV, soit un réacteur nucléaire ayant un flux de neutrons rapides suffisant. Ces deux types d'irradiateurs ne peuvent d'ailleurs être utilisés indifféremment; le choix de l'un ou de l'autre dépendant des éléments traces qui accompagnent le silicium dans le fuel considéré; parmi ces éléments le plus gênant est le vanadium. En effet considérons l'irradiation simultanée de Si et de V dans une pile. Nous formons les deux isotopes suivants d'après les réactions:



la première est induite par les neutrons thermiques, la seconde par les neutrons rapides. Les pics photoélectriques respectifs sont situés à 1,44 et 1,78 MeV; une partie du pic dû au silicium est noyé dans celui du vanadium qui est très sensible, ayant une forte section efficace d'activation (4,5 b), tandis que celle du silicium est très faible (4 mb).

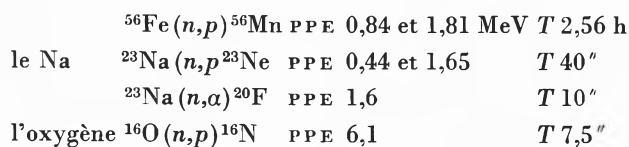
La teneur en vanadium de certains fuels pouvant s'élever jusqu'à plus de 300 p.p.m., tandis que celle du silicium n'est que d'environ 100 p.p.m. le dosage s'avère particulièrement difficile, d'autant plus que les deux périodes sont très proches 3,8 minutes et 2,3 minutes et ne permettent pas de jouer sur la décroissance.

Lorsqu'on utilise des neutrons de 14 MeV l'interférence du vanadium disparaît les réactions respectives étant:



PPE = pic photoélectrique

Cette fois la sensibilité joue en faveur du silicium ainsi que la différence d'énergie entre ^{28}Al , ^{51}Ti et ^{48}Sc . D'autres éléments pourraient gêner tels le Fe qui donne selon



Mais dans les quatre cas en jouant sur les durées d'activation et de décroissance, il est possible de se débarrasser de ces activités parasites.

Cette étude théorique nous ayant démontré la possibilité d'effectuer l'analyse, nous avons passé à la partie pratique. Nous disposons à cet effet d'un fuel contenant des traces de silicium, environ 6 p.p.m. et une certaine quantité de ce même fuel mais dont la teneur en silicium nous était inconnue. Les échantillons ont été préparés dans nos laboratoires, tandis que les irradiations ont eu lieu à Grenoble au moyen de l'installation de démonstration de la Société Samès dont le flux était d'environ $5 \cdot 10^{+8} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$. Les résultats obtenus ont été les suivants:

Echantillons	Si trouvé (p.p.m.)	Si introduit (p.p.m.)	Erreur %
A	153,1	155,0	- 1,22
B	272,0	269,2	+ 1,04
C	139,9	139,0	+ 0,65
1	12		
2	6		
3	156,8		

Précision du dosage $\pm 5\%$ calculée à partir des étalons. Ces valeurs sont entachées d'une erreur beaucoup plus grande que $\pm 5\%$ du fait du faible nombre d'impulsions sur le pic. Il ne faut considérer que l'ordre de grandeur de ces résultats.

Temps d'analyse et de dépouillement pour les manipulations y compris les témoins: 1 heure et demi.

En l'absence de vanadium nous avons vu que l'irradiation pouvait parfaitement se faire en réacteur. Disposant d'un fuel contenant moins de 0,5 p.p.m. de vanadium et pratiquement pas de silicium nous avons procédé comme suit:

A une partie du fuel nous avons ajouté de la Péroline et du benzène, tandis qu'à l'autre partie nous n'ajoutons que des quantités différentes d'additif. La première série sert de témoins, tandis que la seconde jouait le rôle d'échantillons à teneurs inconnues.

L'irradiation simultanée d'un échantillon et d'un témoin puis le comptage successif de l'un et de l'autre au moyen d'un analyseur multicanaux permettait la détermination quantitative de la teneur de l'échantillon.

Remarquons en passant que le benzène ne sert à rien d'autre qu'à compléter au volume nécessaire, la quantité de fuel à disposition étant assez faible.

Les résultats obtenus étaient systématiquement trop faibles de 15%; après bien des recherches nous avons pu prouver que cette erreur était due à l'évaporation du benzène entre le moment où la solution de base avait été préparée et le moment où les témoins ont été irradiés. Cette solution était contenue dans une bouteille en polyéthylène de type courant.

Les résultats définitifs sont donnés ci-après:

Echantillons	Si introduit (p. p. m.)	Si trouvé (p. p. m.)	Erreur %
AX ₁	—	2,9	—
AX ₂	173,4	152,1	— 12,3
AX ₃	435,9	469,1	+ 7,6
AX ₄	695,5	681,4	— 2,0
AX ₅	29,2	29,0	— 0,7
AX ₆	75,3	75,4	+ 0,1

La précision du dosage calculée sur les étalons est de $\pm 8\%$.

Le temps nécessaire à l'analyse et au dépouillement des résultats est d'environ 2 h. Parallèlement à ces essais nous avons tenté de diminuer l'influence du vanadium en enrobant les porte-échantillons d'une feuille de cadmium destinée à absorber les neutrons thermiques. Le résultat n'a pas été celui que nous attendions, la teneur en vanadium étant trop élevée son influence se faisait encore trop fortement sentir sur le pic dû à l'aluminium-28. Même une décomposition des spectres par la méthode des moindres carrés au moyen d'un ordinateur n'a pu

en venir à bout. La seule méthode dans ce cas est bel et bien l'irradiation aux neutrons de 14 MeV.

Ces irradiations ont été effectuées au Centre d'Etudes nucléaires de Grenoble qui dispose d'un réacteur plus puissant que le notre; le flux de neutrons rapides s'élève à environ $3 \cdot 10^{12} n/cm^2 sec$ tandis que celui du réacteur de notre Université n'est que d'environ $5 \cdot 10^{10} n/cm^2 sec$. Dans ces conditions la limite de dosage du silicium se situe entre 0,6 et 1 mg suivant les conditions d'irradiations.

Les résultats montrent donc qu'il est relativement facile de doser le silicium avec une bonne précision, dans des fuels avec ou sans vanadium. La méthode est rapide et non destructive; elle peut s'appliquer avec une égale aisance au dosage du silicium dans d'autres produits organiques.

Une publication plus détaillée sera faite ultérieurement.

R. DANIEL, W. HÆRDI et D. MONNIER

Laboratoire de Chimie Analytique
et de Chimie Minérale de l'Université de Genève