

Neue Komplexe. XXVI.
**Komplexbildende Eigenschaften der Äthylendiamin-*N,N'*-
-2,2'-di-(3-hydroxypropionsäure) und der Äthylendiamin-
-*N,N'*-2,2'-di-(3-hydroxybuttersäure)**

E. DVOŘÁKOVÁ, B. KOPECKÁ, J. MAJER, M. STRUHÁR und V. ŠPRINGER

*Institut für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 30. September 1971

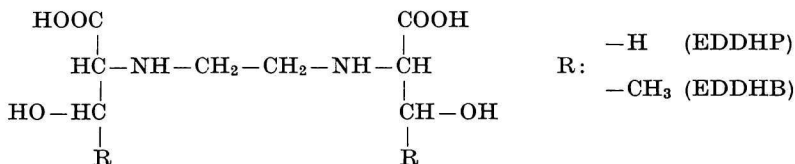
Es wurden zwei neue komplexbildende Substanzen aus der Reihe der vom Diamin-Typ abgeleiteten Komplexe hergestellt, die jeweils zwei Karboxyl- und zwei Hydroxylgruppen als funktionelle Gruppen enthalten. Es handelt sich um die Äthylendiamin-*N,N'*-2,2'-di-(3-hydroxypropionsäure) und die Äthylendiamin-*N,N'*-2,2'-di-(3-hydroxybuttersäure). Es wurden die azidobasischen und komplexbildenden Eigenschaften dieser Reagenzien mit einer Gruppe von Kationen, und zwar der Erdalkalimetalle und einiger Ionen aus der Gruppe der Schwermetalle (Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) und Fe(III)) studiert. Die Reagenzien bilden in allen Fällen elektro-neutrale Komplexe der Zusammensetzung $M : L = 1 : 1$. Die Beteiligung der alkoholischen funktionellen Gruppen der Reagenzien an der Chelatbildung unter gleichzeitiger Abspaltung von Protonen konnte nicht bewiesen werden. Zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten wurden potentiometrische und spektrophotometrische Methoden herangezogen. Die Ladung der Komplexe wurde mittels Papier-Elektrophorese bestimmt.

Two new reagents of the group of diamino complexanes containing two carboxylic and alcoholic functional groups were prepared. It was ethylenediamine-*N,N'*-2,2'-di-(3-hydroxypropane) acid and ethylenediamine-*N,N'*-2,2'-di-(3-hydroxybutane) acid. The acid-base and complex-forming properties of these reagents were investigated with respect to the cations of alkaline earth metals and some ions of heavy metals, namely Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II), and Fe(III). These reagents always form electroneutral complexes of the composition $M : L = 1 : 1$ while the participation of alcoholic functional groups in chelation involving a simultaneous splitting-off of protons was not proved. The potentiometric and spectrophotometric methods were used for the estimation of the stability constants. The charge of complexes was determined by paper electrophoresis.

Benutzte Abkürzungen:

- EDDHP Äthylendiamin-*N,N'*-2,2'-di-(3-hydroxypropionsäure).
- EDDHB Äthylendiamin-*N,N'*-2,2'-di-(3-hydroxybuttersäure).
- EDDJ Äthylendiamin-*N,N'*-dibernsteinsäure.
- EDDP Äthylendiamin-*N,N'*-2,2'-dipropionsäure.
- EDDA Äthylendiamin-*N,N'*-diessigsäure.

Die in dieser Arbeit hergestellten und studierten Reagenzien Äthylendiamin-*N,N'*-2,2'-di-(3-hydroxypropionsäure) und Äthylendiamin-*N,N'*-2,2'-di-(3-hydroxybuttersäure) gehören zur Gruppe der sekundäre Aminogruppen enthaltenden Diamin-Komplexane und können als sechs-zählige Liganden auftreten:



Aus dieser Gruppe von Reagenzien wurden bisher von uns die Äthylendiamin-*N,N'*-di-bernsteinsäure [1, 2] und einige andere, ebenfalls zu dieser Gruppe gehörende Reagenzien [3] hergestellt und studiert. Von anderen Autoren wurden sekundäre Aminogruppen enthaltende Diamin-Komplexane nur im Falle von vier-zähligen Reagenzien (Dikarboxylsäuren) beschrieben. Von diesen stehen den von uns studierten Komplexanen die Äthylendiamin-*N,N'*-diessigsäure [4–6] und die Äthylendiamin-*N,N'*-2,2'-dipropionsäure [7] am nächsten.

Mit dem Studium der Beteiligung der alkoholischen funktionellen Gruppe der Reagenzien EDDHP und EDDHB an der Chelatbildung schließen wir an unsere früheren Arbeiten an, die sich mit dieser Problematik bei den Monoamin- [10, 11] und Diamin-Komplexanen [8, 9] beschäftigten.

Experimenteller Teil

Herstellung der EDDHP und der EDDHB

Für die Herstellung der Säuren wurde die Reaktion des Äthylendibromids mit dem Natriumsalz der entsprechenden Aminosäure im wäßrig-alkoholischen Milieu bei Anwesenheit von Natriumhydrogencarbonat benutzt. Bei der Reaktion entsteht das Dinatriumsalz, aus welchem die freie Säure durch Ansäuern mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gewonnen wurde.

Herstellung der EDDHP

0,2 Mol D,L-Serin (Lachema, Brno) wurde in 40 ml Wasser suspendiert und allmählich 0,2 Mol in 20 ml Wasser gelöstes NaOH zugegeben. Dem Gemisch wurden 0,2 M-NaHCO₃ und 20 ml 95% Äthanol zugegeben. Daraufhin wurde es in einem Kolben, der mit einem Rückflußkühler und Scheidetrichter versehen war, auf dem Wasserbad bis zum Sieden erhitzt. Nun wurde soviel 95% Äthanol zugegeben, daß gerade ein System zweier Phasen entstand, das durch Zugabe einer geringen Wassermenge sofort beseitigt wurde. Im Verlauf von zwei Stunden wurde durch einen Scheidetrichter allmählich 0,1 Mol Äthylendibromid zugegeben. Die Lösung wurde noch weitere zehn Stunden bei Siedetemperatur gehalten. Nach Verdampfen des Alkohols wurde die Lösung unter Eiskühlung mit 10% HCl auf den pH-Wert 5,5 gebracht. Es schied sich EDDHP in Form weißer Kristalle ab, die aus heißem Wasser umkristallisiert und nach Waschen mit Äthanol und Äther über P₂O₅ getrocknet wurden. Die Ausbeute des umkristallisierten Produkts betrug 28% der theoretischen Menge.

Der Stoff besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, bei 268°C beginnt er zu verkohlen. Die Löslichkeit des Stoffes in Wasser bei 20°C beträgt $2,1 \cdot 10^{-3}$ Mol l⁻¹, d. h. 0,0496 g/100 ml.

Für C₈H₁₆O₆N₂ (236,226) berechnet: 40,68% C, 6,82% H, 11,86% N; gefunden: 40,59% C, 6,73% H, 11,57% N.

Herstellung der EDDHB

Die Säure wurde auf ähnliche Weise wie die EDDHP hergestellt mit dem Unterschied, daß anstelle des Serins von der Aminosäure D,L-Threonin (Lachema, Brno) ausgegangen wurde. Wegen der geringen Löslichkeit der EDDHB bewährte sich anstelle der langandauernden Kristallisation besser die Reinigung durch Umfällen (das Produkt wird in NaOH gelöst und mit HCl angesäuert). Die Ausbeute des umgefällten Produkts betrug 16% der theoretischen Menge. Der Stoff hat keinen scharfen Schmelzpunkt und beginnt bei 280°C zu verkohlen. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 20°C $4,6 \cdot 10^{-4}$ Mol l⁻¹, das sind 0,0122 g/100 ml.

Für C₁₀H₂₀O₆N₂ (264,275) berechnet: 45,44% C, 7,62% H, 10,59% N; gefunden: 45,26% C, 7,45% H, 10,76% N.

Geräte, Lösungen, Chemikalien

pH-Werte wurden mit Hilfe des Gerätes PHM-26 (Radiometer) gemessen, das mit 0,05 M saurem Kaliumphthalat unter Verwendung einer Glaselektrode G 202 B und einer Kalomelektrode K 100 geeicht war. Für die spektrophotometrische Messung wurde der Spektrophotometer SP-700 (Unicam) mit 2,4 und 4,55 cm Küvetten benutzt. Für die papierelektrophoretischen Messungen gelangte eine Apparatur ohne Elektrodengefäße zur Anwendung [10].

Als Reagenzien wurden die wäßrigen Lösungen von EDDHP und EDDHB bzw. ihrer sauren Kaliumsalze verwendet. Die Metallsalze lagen für die potentiometrischen und elektrophoretischen Messungen in Form von Nitraten (p. a. Lachema), für die spektrophotometrischen Messungen in Form von Perchloraten (Merck) vor. Alle weiteren benutzten Chemikalien (KOH, NaOH, HClO₄, KNO₃, NaClO₄) waren p. a. Die Maßlösung KOH wurde aus karbonatfreiem KOH (ultrareines KOH der Fa. Lachema) hergestellt.

Potentiometrische Messungen

Die Stabilitätskonstanten der EDDHP- und EDDHB-Chelate der Kationen Ca(II), Sr(II), Ba(II), Mg(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) und Zn(II) wurden aus den gemessenen pH-Werten der Neutralisationskurven der Reagenzien von $1 \cdot 10^{-3}$ M Konzentration in Gegenwart einer äquimolaren Konzentration des Metallions (bzw. einer zehnfachen Konzentration im Falle der Erdalkalimetalle) bei der Ionenstärke $I = 0,10$ (KNO₃) bestimmt. Die Neutralisationskurven von EDDHP befinden sich auf Abb. 1. Weiterhin wurde auch Schwarzenbachs Methode mit „tren“ für die Auswertung der Chelate mit Cu(II), Cd(II), Zn(II) und Ni(II) benutzt.

Für die Errechnung der Dissoziationskonstanten wurden die $1 \cdot 10^{-3}$ M und $4 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen von EDDHP und EDDHB mit 0,1 M-KOH bzw. HCl titriert. Die Messungen sowie die mathematischen Auswertungen der Neutralisationskurven wurden in der gewohnten Weise wie in unseren früheren Arbeiten [7, 12] durchgeführt. Die Anwesenheit der einzelnen protonisierten bzw. dissoziierten Formen des Reagens EDDHP ist auf dem Distributionsdiagramm (Abb. 2) veranschaulicht.

Spektrophotometrische Messungen

Aufgabe dieses Teiles der Arbeit war es, Bildung, Zusammensetzung und Stabilitätskonstanten der Komplexe zu verfolgen, die mit den studierten Reagenzien im ultravioletten oder sichtbaren Spektrumsbereich Absorptionsmaxima aufweisen. Mit Hinblick

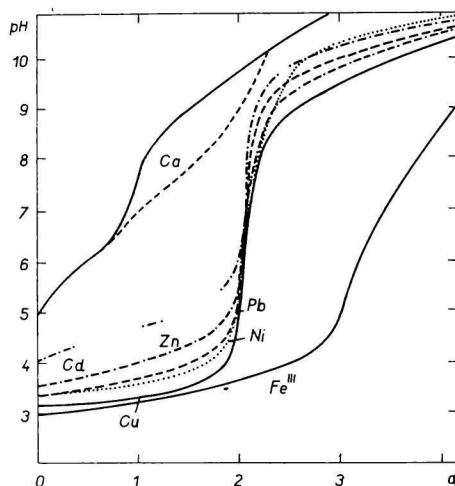


Abb. 1. Neutralisationskurven des Reagens EDDHP und seiner Komplexe.

auf die sehr geringe Löslichkeit und die verhältnismäßig niedrigen Werte der molaren Absorptivität blieb die Auswahl der verfolgten Systeme auf die Komplexe des Cu(II) im sichtbaren Bereich und des Pb(II) und Fe(III) im UV-Bereich beschränkt.

Die Absorptionskurven der Cu(II)-, Pb(II)- und Fe(III)-Komplexe der EDDHP und EDDHB wurden sowohl im äquimolaren Verhältnis als auch im Überschuß des Reagens im pH-Bereich 1,7—11,3 gemessen. Die erhaltenen Kurven wurden in der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ in Wellenlängenbereichen der Absorptionsmaxima der Cu(II)- und Pb(II)-Komplexe ausgewertet, im Falle der Fe(III)-Komplexe eventuell im Bereich von ange deuteten Absorptionsmaxima. Diese spiegeln, wie wir feststellten, verhältnismäßig genau

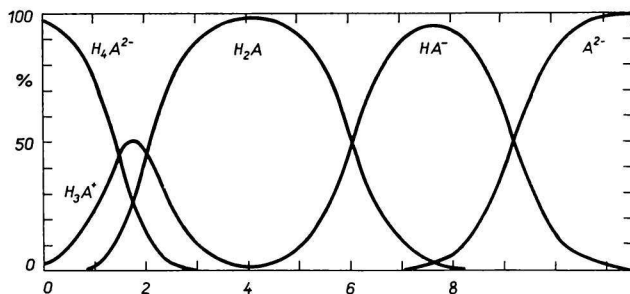


Abb. 2. Distributionsdiagramm der EDDHP.

die Bildung entsprechender Komplexe wider. Die Kurven der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ auf Abb. 3 ermöglichen das Ablesen des Existenzbereiches der einzelnen Komplexe. Aus dem Kurvenverlauf kann gleichzeitig festgestellt werden, daß in allen Fällen die Komplexbildung der EDDHP derjenigen der EDDHB ähnlich ist.

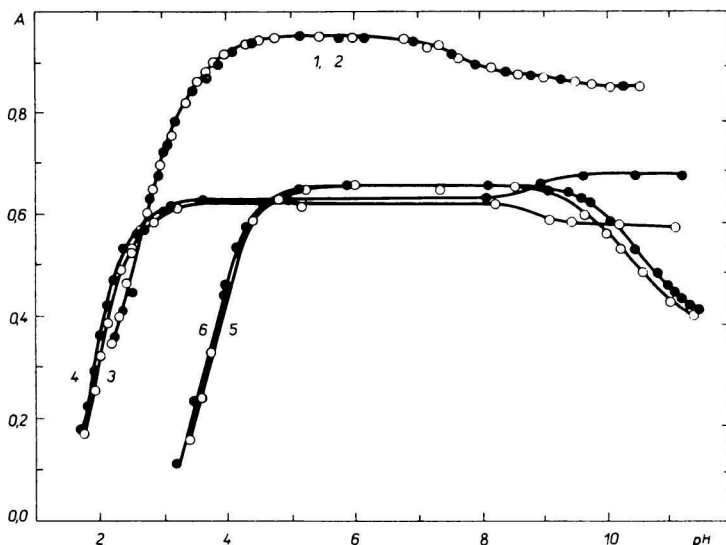


Abb. 3. Abhängigkeitskurven $A = f(\text{pH})$ der Komplexe des Cu(II), Pb(II) und Fe(III) mit EDDHP (○) und EDDHB (●).

1., 2. Fe(III), $c_M = c_L = 5,0 \cdot 10^{-5}$ M, 275 nm, $l = 4,00$ cm; 3., 4. Cu(II), $c_M = c_L = 1,0 \cdot 10^{-3}$ M, 670 nm, $l = 4,55$ cm; 5., 6. Pb(II), $c_M = 5,0 \cdot 10^{-5}$ M, $c_L = 2,5 \cdot 10^{-4}$ M, 235 nm, $l = 2,00$ cm.

Die Zusammensetzung der Cu(II)-, Pb(II)- und Fe(III)-Komplexe verfolgten wir mit der Methode der Molverhältnisse. Es kommt dabei in allen Fällen zur Bildung von Komplexen der Zusammensetzung $M : L = 1 : 1$. Aus dem Kurvenbild ist gleichzeitig ersichtlich, daß sich die entstandenen Komplexe durch eine verhältnismäßig große Stabilität auszeichnen. Die Stabilitätskonstanten der Komplexe des Cu(II), Pb(II) und Fe(III) bestimmten wir spektrophotometrisch durch Auswertung der Kurven der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ auf Abb. 3 durch logarithmische Analyse. Mittels dieser Kurvenanalyse gewannen wir gleichzeitig Unterlagen (Anzahl der abgespaltenen Protonen) für die Bestätigung des Verlaufs der entsprechenden komplexbildenden Reaktionen. Die molaren Absorptivitäten der einzelnen Komplexe gewannen wir durch die graphische Analyse der Kurven der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$, eventuell errechneten wir sie aus den Absorptionskurven mit einem ausreichenden Reagensüberschuß. Außer der angeführten Ionen bestimmten wir auch die Stabilitätskonstanten der Zn(II)- und Ni(II)-Komplexe durch Auswerten der Messung von Austauschgleichgewichtssystemen Pb(II)–Zn(II)–L, bzw. Pb(II)–Ni(II)–L. Die Lösungen wurden in diesem Falle nach Gleichgewichtseinstellung nach Ablauf von drei Tagen gemessen.

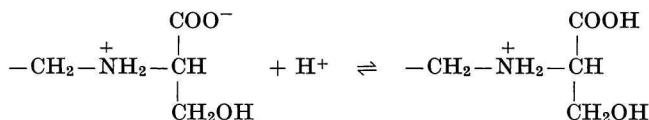
Papier-Elektrophorese

Die Ladung der einzelnen Komplexe bestimmten wir mittels Papier-Elektrophorese [10]. Chromatographisches Papier Whatman 1 wurde mit einer 10^{-3} M-EDDHP- bzw. EDDHB-Lösung angefeuchtet, die mit HClO_4 bzw. NaOH auf den gewünschten pH-Wert gebracht worden war. Am Start trugen wir die $1 \cdot 10^{-3}$ M Lösung des Metallions auf, und bei einem Potentialgefälle von 10–12 V/cm dauerte der Elektrophoresevorgang eine Stunde. Nach dem Trocknen der Elektrophoregramme wurden die einzelnen Flecken sichtbar gemacht. Die relative Beweglichkeit der Komplexe im pH-Bereich > 3 errechneten wir aus dem Standard der Beweglichkeit (Tetraäthylammoniumjodid) und der Elektrosmose (Antipyrin). Bei der Elektrophorese von Systemen mit einem pH-Wert < 3 benutzten wir als Standard der Elektrosmose Stärke.

Die Messungen werteten wir als Abhängigkeit der relativen Beweglichkeit (U) vom pH-Wert aus. Wir verfolgten die Komplexe des Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , Pb(II) , Zn(II) , Cd(II) und Fe(III) . Die Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit der EDDHP- und EDDHB-Komplexe haben praktisch den gleichen Verlauf. Neben der Elektrophorese der Komplexe verfolgten wir auch die relative Beweglichkeit der freien Säuren (pH 1–4). Die Sichtbarmachung führten wir in diesem Falle mit Lösungen von $\text{Ni(NO}_3)_2$ und Dimethylglyoxim durch.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reagenzien EDDHP und EDDHB wurden durch Kondensation der entsprechenden Aminosäuren mit Äthylendibromid hergestellt. Das angeführte Verfahren zur Herstellung von Diamin-Komplexanen wurde in der Literatur zwar selten beschrieben, bewährte sich aber bei uns bereits bei der Herstellung von EDDJ [8] und einigen ihrer Derivate [3]. Die studierten Substanzen stellen zweibasige Säuren dar, und aufgrund der Analogie ihrer $\text{p}K_{\text{a}}$ -Werte mit denen anderer Komplexane [13, 14] besteht die Voraussetzung, daß sie in Lösung in Form eines Zwitterions vorliegen und im sauren Milieu nach folgendem Schema Protonen binden:



Die Dissoziationskonstanten sind in Tabelle 1 angeführt. Da für die genaue Auswertung der Dissoziationskonstanten der protonisierten Formen mit hohen Säurekonzentrationen gearbeitet werden muß, die wir wegen der geringen Löslichkeit der Reagenzien (besonders im Falle der EDDHB) nicht erreichen konnten, sind die Ergebnisse $\log K_{\text{a}0}$ und $\log K_{\text{a}00}$ (Tabelle 1) mit einer Genauigkeit $\log K_{\text{a}} \pm 0,1$ bestimmt. Diese $\log K_{\text{a}}$ -Werte, wie auch die Bildung der protonisierten Formen der Reagenzien, wurden auch mittels Verfolgen der Abhängigkeit der elektrophoretischen Beweglichkeit vom pH-Wert (Abb. 4) bestätigt. Aus dem Verlauf der Kurven ist ersichtlich, daß beide Reagenzien sehr ähnliche $K_{\text{a}0}$ - und $K_{\text{a}00}$ -Werte besitzen. Das gleiche trifft auch für die weiteren Dissoziationskonstanten ($K_{\text{a}1}$ und $K_{\text{a}2}$) beider Reagenzien zu, wobei im Vergleich mit verwandten, keine Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen (EDDA und EDDP) beide Konstanten durch den elektronegativen Einfluß der alkoholischen Hydroxygruppen in einen saureren Bereich verschoben sind.

Tabelle 1

Dissoziations- und Stabilitätskonstanten der EDDHP und EDDHB

Komplex	Konstante	log K	
		EDDHP	EDDHB
H_4L^{2+}	K_{a00}	-1,6	-1,6
H_3L^+	K_{a0}	-2,1	-2,1
H_2L	K_{a1}	-6,07	-5,82
HL^-	K_{a2}	-9,20	-9,23
MgL		3,20 ^a	2,8 ^a
CaL		3,26 ^a	3,45 ^a
SrL		2,4 ^a	2,5 ^a
BaL		2,3 ^a	2,2 ^a
CuL		14,70 ^b ; 14,89 ^c	14,23 ^b ; 14,58 ^c
NiL		12,28 ^a ; 12,23 ^b ; 12,0 ^c	11,71 ^a ; 11,73 ^b ; 11,8 ^c
CoL	K_{ML}	10,12 ^a	9,62 ^a
ZnL		10,20 ^a ; 10,23 ^c	9,85 ^a ; 10,02 ^c
CdL		8,77 ^a ; 8,78 ^b	8,54 ^a ; 8,60 ^b
PbL		11,24 ^a ; 11,35 ^c	10,97 ^a ; 11,15 ^c
Pb(OH)L ⁻		3,80 ^c	3,65 ^c
Fe(OH)L		14,26 ^c	14,12 ^c
Fe(OH) ₂ L ⁻		7,72 ^c	7,60 ^c

a) potentiometrisch; $I = 0,10$ (KNO₃), $t = 20^\circ\text{C}$;

b) potentiometrisch mit „tren“;

c) spektrophotometrisch; $I = 0,10$ (NaClO₄), $t = 20^\circ\text{C}$.

Die Zusammensetzung der studierten Komplexe des Cu(II), Pb(II) und Fe(III) ist aufgrund der Ergebnisse von spektrophotometrischen und auch elektrophoretischen Messungen in allen Fällen $M : L = 1 : 1$. Für die Cu(II)-, Pb(II)- und Fe(III)-Komplexe wurde der Reaktionsverlauf mittels logarithmischer Analyse [15, 16] der Abhängigkeitskurven $A = f(\text{pH})$, angeführt auf Abb. 3, verfolgt. Im Falle der Cu(II)-Komplexe (Abb. 3, Kurve 3, 4) wurde für die logarithmische Analyse der steigenden Kurven (Bedingungen: $c_M = c_L$; H_4L^{2+} , H_3L^+ , H_2L) die Beziehung (1) abgeleitet:

$$\log \frac{(A - A_0)Z}{(A_1 - A)^2} = \log k + n(\text{pH}) - \log(\epsilon_1 - \epsilon_0) \quad (1)$$

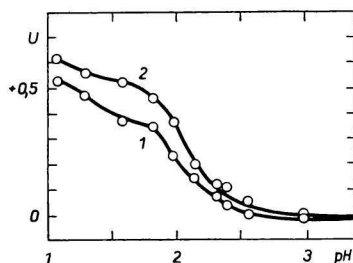


Abb. 4. Kurven der relativen elektrophoretischen Beweglichkeit der EDDHP (2) und EDDHB (1) als Funktion des pH-Werts.

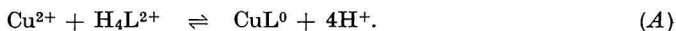
U — relative Beweglichkeit bezogen auf Tetraäthylammoniumjodid als Standard.

$$\text{worin: } Z = 1 + \frac{K_{a00}}{[H]} + \frac{K_{a00} \cdot K_{a0}}{[H]^2},$$

$A_0 = \epsilon_M \cdot c_M$ Absorbanz der Lösung des hydratisierten Metallions,

$A_1 = \epsilon_{ML} \cdot c_M$ Absorbanz der Lösung unter Voraussetzung einer vollständigen Komplexbildung.

Die logarithmische Analyse ergibt im Falle der Bildung des Cu(II)-Komplexes der EDDHP eine Gerade mit einem Richtungskoeffizienten $n = 3,80$, im Falle des EDDHB-Komplexes wurde ein Richtungskoeffizient $n = 3,83$ festgestellt. Dieses Ergebnis zeugt davon, daß es bei der Reaktion zur Abspaltung von vier Protonen kommt, wobei nach der Kurve der elektrophoretischen Beweglichkeit ein elektroneutraler Komplex entstanden ist. Aufgrund dieser Erkenntnisse kann die Komplexbildung mit folgender Reaktion (A) ausgedrückt werden:



Die Stabilitätskonstanten der Cu(II)-Komplexe der Reagenzien EDDHP und EDDHB wurden nach Gleichung (2) unter Verwendung der aus Gleichung (1) erhaltenen Gleichgewichtskonstanten errechnet:

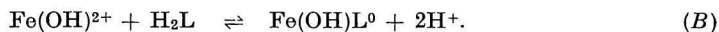
$$\log K = \log k + pK_{a00} + pK_{a0} + pK_{a1} + pK_{a2}. \quad (2)$$

Bei den Cu(II)-Komplexen kommt es im pH-Bereich > 8 zur Bildung eines weiteren Komplexes (Abb. 3, Kurven 3, 4), der wegen des sehr geringen Unterschiedes seiner molaren Absorptivität zum Komplex CuL^0 nicht näher studiert wurde.

Die logarithmische Analyse des ansteigenden Astes der Kurven $A = f(\text{pH})$, die sich auf die Bildung von Fe(III)-Komplexen des Reagens EDDHP beziehen (Bedingungen: $c_M = c_L$; H_3L^+ , H_2L), ergibt für $\text{pH} = 2,2-3,1$ eine Gerade mit einem Richtungskoeffizienten $n = 1,84$. In diesem Falle wurde für die logarithmische Analyse die Beziehung (3) abgeleitet:

$$\log \frac{(A - A_0)}{(A_1 - A)^2} = \log k + n(\text{pH}) - \log \left(1 + \frac{[H]}{K_{a0}} \right) - \log(\epsilon_1 - \epsilon_0). \quad (3)$$

Die molare Absorptivität des entstandenen Komplexes wurde durch graphische Analyse bestimmt. Ebenso wie im Falle des Reagens EDDHP werden auch bei EDDHB bei der Reaktion mit Fe(III) zwei Protonen frei ($n = 1,95$), und der entstehende Komplex ist im pH-Bereich 3–5 elektroneutral. In diesem Falle kann der Reaktionsverlauf folgend ausgedrückt werden:

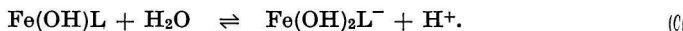


Den angeführten Reaktionsverlauf bestätigt auch die Neutralisationskurve der EDDHP mit Fe(III) (Abb. 1), mit einem Verbrauch von drei Molen Hydroxid auf ein Mol EDDHP, von denen eins zur Bildung $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ beisteuert. Die Stabilitätskonstanten der Fe(III)-Komplexe ähneln denen von Cu(II) (Tabelle 1). Außer dem angeführten Komplex bildet sich im pH-Bereich > 6 unter Abspaltung eines Protons ($n = 1,24$) ein Komplex (Abb. 3, Kurven 1, 2), dem aufgrund von Ergebnissen der elektrophoretischen Beweglichkeit ($U = -0,3$) die Ladung -1 zugeschrieben werden kann. Die logarithmische Analyse wurde im Falle des diskutierten Komplexes nach Beziehung (1) unter der Bedingung $Z = 1$ durchgeführt und die molare Absorptivität des entstehenden Komplexes mit Hilfe der graphischen Analyse bestimmt. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

wurde aus der logarithmischen Transformation des entsprechenden Kurvenastes $A = f(\text{pH})$ nach Beziehung (4) erhalten:

$$\log k_{\text{OH}} = \text{p}K_{\text{w}} - (\text{pH})_0. \quad (4)$$

Die Reaktion kann in diesem Falle durch die Gleichung (C) ausgedrückt werden:



Der angeführte Reaktionsverlauf ist jedoch nicht eindeutig, da in diesem Falle auch die Möglichkeit der Abspaltung des Protons aus der alkoholischen funktionellen Gruppe unter Bildung des Komplexes $\text{Fe}(\text{OH})\text{L}^-$ in Erwägung gezogen werden muß.

Für die logarithmische Analyse der steigenden Kurvenäste der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ von Pb(II)-Komplexen (Abb. 3, Kurven 5, 6, Bedingungen $c_{\text{L}} > c_{\text{M}}$) wurde die Beziehung (5) herangezogen:

$$\log \frac{(A - A_0)}{(A_1 - A_0)} = \log k + \log c_{\text{L}} + n(\text{pH}). \quad (5)$$

Aus dem Richtungskoeffizienten der logarithmischen Abhängigkeit für den EDDHP- und EDDHB-Komplex ($n = 1,81$, bzw. $n = 1,83$) geht hervor, daß es bei der Komplexbildung zur Abspaltung von zwei Protonen kommt, und der gebildete Komplex weist keine elektrophoretische Beweglichkeit auf. Dieses Ergebnis ermöglicht es, die Komplexbildung folgend (D) auszudrücken:



Die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten für die Komplexe PbL^0 wurden unter der Voraussetzung $Y = 0$ ($Y = \text{Ausdruck auf der linken Seite der Gleichung (5)}$) aus Gleichung (5) nach Beziehung (6) errechnet:

$$\log k = -\log c_{\text{L}} - 2(\text{pH})_0. \quad (6)$$

Die Stabilitätskonstanten wurden aus Beziehung (7) erhalten und sind in Tabelle 1 angeführt:

$$\log K = \log k + \text{p}K_{\text{a1}} + \text{p}K_{\text{a2}}. \quad (7)$$

Im Falle des Pb(II)-Komplexes kommt es im pH-Bereich > 9 zur Bildung eines weiteren Komplexes, dessen molare Absorptivität mittels graphischer Analyse des entsprechenden Kurvenastes der Abhängigkeit $A = f(\text{pH})$ (Abb. 3, Kurven 5, 6) bestimmt wurde. Die logarithmische Analyse dieser Kurven wurde nach Beziehung (5) durchgeführt, und der Richtungskoeffizient der nach der logarithmischen Transformation erzielten Geraden (für den EDDHP-Komplex ist $n = 1,10$ und für EDDHB-Komplex $n = 1,11$) ermöglicht es, folgenden Bildungsverlauf dieses Komplexes vorauszusetzen:



Ebenso wie im Falle des sich im alkalischen Bereich mit Fe(III) bildenden Komplexes läßt sich auch hier allerdings nicht die Abspaltung des Protons aus der alkoholischen funktionellen Gruppe ausschließen.

Neben der angeführten direkten spektrophotometrischen Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Komplexe des Cu(II), Pb(II) und Fe(III) wurden auch spektrophotometrisch die Stabilitätskonstanten des Zn(II) und Ni(II) mit Hilfe der Methode der

relativen Konstanten [17] bestimmt. Die Werte der Stabilitätskonstanten sind in diesen Fällen mit einem größeren Fehler belastet ($s = 0,1$) und sind deshalb in Tabelle 1 nur bis zu einer Zehnerstelle angegeben.

Die Ergebnisse der potentiometrischen Messungen stimmen mit den oben angeführten Reaktionsschemen der Komplexbildung überein. Der Verlauf der Neutralisationskurven und die aus mehreren Punkten der Titrationskurven errechneten Stabilitätskonstanten sowie auch die Übereinstimmung der durch Auswerten der Neutralisationskurven 1 1 bzw. 1 10 und der mittels „tren“-Methode erhaltenen Ergebnisse zeugen von einem einfachen Bildungsgleichgewicht der Komplexe ML. Die potentiometrisch gewonnenen Stabilitätskonstanten stimmen grundsätzlich mit den spektrophotometrisch gemessenen wie auch mit den annähernden, direkt aus den elektrophoretischen Beweglichkeitskurven abgelesenen Werten überein.

Ein Vergleich der Stabilitätskonstanten der EDDHP- und EDDHB-Komplexe zeigt, daß die Komplexe der EDDHP mit Ausnahme des Ca(II)-Komplexes um einen Wert von $\log K = 0,2-0,5$ höher liegen. Dies kann mit deren höherem pK_{a1} -Wert gegenüber EDDHB in Zusammenhang gebracht werden. Schlüsse über die Beteiligung der alkoholischen funktionellen Gruppe an der Chelatbildung können durch einen Vergleich der Stabilitätskonstanten der studierten Reagenzien mit denen der EDDJ (Tabelle 2) gezogen werden. Aufgrund eines Sinkens der Stabilitätskonstanten im Falle der EDDHP und EDDHB gegenüber EDDJ um den Wert $\log K = 2-4$ kann die Beteiligung der alkoholischen Gruppe ausgeschlossen werden. Diese Schlußfolgerung wird auch durch den Vergleich der Stabilitätskonstanten mit dem vier-zähligen Liganden EDDP bestätigt, dessen Molekül keine alkoholischen Gruppen beinhaltet. Die studierten Reagenzien und die EDDP bilden Komplexe von praktisch gleicher Stabilität. Im Falle der EDDP zeigte

Tabelle 2

Dissoziations- und Stabilitätskonstanten der EDDJ und EDDP

	log K	
	EDDJ [2]	EDDP [7]
K_{a1}	-3,00	-6,59
K_{a2}	-3,85	-9,48
K_{a3}	-6,93	
K_{a4}	-10,13	
Mg(II)	6,09	2,82
Ca(II)	4,72	1,74
Cu(II)	18,85	14,75 ^b
Ni(II)	18,02 ^a	12,20 ^c
Co(II)	14,11	10,20 ^c
Zn(II)	13,52	9,96
Cd(II)	10,94	8,47
Pb(II)	12,7	9,99
Fe(III)	22,0 ^a	15,2

a) nach [1];

b) diese Arbeit;

c) nach [18].

sich in dieser Arbeit die Notwendigkeit, die Werte der Stabilitätskonstanten des Cu(II)-Komplexes (mit Hilfe der „tren“-Methode) zu überprüfen, da der in [7] veröffentlichte Wert mit einer weniger geeigneten Methode erhalten wurde. Die in Tabelle 2 angegebene Stabilitätskonstante des Cu(II)-Komplexes befindet sich mit dem von uns spektrophotometrisch bestimmten sowie auch mit dem von Irwing [18] veröffentlichten Wert in Übereinstimmung.

Literatur

1. Majer J., Špinger V., Kopecká B., *Chem. Zvesti* **20**, 414 (1966).
2. Majer J., Jokl V., Dvořáková E., Jurčová M., *Chem. Zvesti* **22**, 415 (1968).
3. Dvořáková E., unveröffentlichte Ergebnisse.
4. Schwarzenbach G., Anderegg G., Schneider W., Senn H., *Helv. Chim. Acta* **38**, 1147 (1955).
5. Chaberek S., Martell A. E., *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 6228 (1952).
6. Anderegg G., Schwarzenbach G., *Helv. Chim. Acta* **38**, 1940 (1955).
7. Majer J., Kotouček M., Dvořáková E., *Chem. Zvesti* **20**, 242 (1966).
8. Špinger V., Majer J., Kopecká B., *Chem. Zvesti* **21**, 481 (1967).
9. Majer J., Dvořáková E., Nagyová M., *Chem. Zvesti* **20**, 313 (1966).
10. Jokl V., Majer J., Mazáčová M., *Chem. Zvesti* **18**, 584 (1964).
11. Špinger V., Karlíček R., Majer J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **32**, 774 (1967).
12. Dvořáková E., Majer J., *Chem. Zvesti* **20**, 233 (1968).
13. Schwarzenbach G., Ackermann H., *Helv. Chim. Acta* **30**, 1798 (1947).
14. Sawyer D. T., Tackett J. E., *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 314 (1963).
15. Babko A. K., Korotun M. V., *Ž. Obšč. Chim.* **23**, 1302 (1953).
16. Sommer L., *Folia Fac. Rer. Nat. Univ. Brno*, Vol. **5(1)**, 1 (1964).
17. Hughes V. L., Martell A. E., *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 694 (1953).
18. Irwing H., Schelton R., Evans R., *J. Chem. Soc.* **1958**, 3540.

Übersetzt von A. Muchová