

NEUE KOMPLEXANE XX.*

 UNTERSUCHUNG DER AZIDOBASISCHEN
 UND KOMPLEXBILDENDEN EIGENSCHAFTEN
 DER N,N-BIS(2-HYDROXYÄTHYL)GLYCINHYDROXAMSÄURE

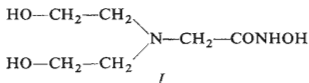
R. KARLÍČEK und J. MAJER

*Institut für analytische Chemie,
 Komenský-Universität, Bratislava*

Eingegangen am 3. September 1969

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung einer neuen komplexbildenden Substanz, der N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)glycinhydroxamsäure beschrieben, deren Dissoziationskonstanten aus den potentiometrischen Messungen sowie spektrophotometrisch bestimmt wurden. Mit Hilfe der Papierelektrophorese und Spektrophotometrie wurden die Zusammensetzung, Ladung, sowie die Gleichgewichts- und die Stabilitätskonstanten der Komplexe mit Cu^{2+} und Fe^{3+} bei der Temperatur von 20°C und der Ionenstärke 0,1 (NaClO_4) ermittelt.

Durch Einführung einiger spezieller analytischer Gruppen in das Skelett der Komplexbildner vom Komplexan-Typ lassen sich häufig Reagentien mit selektiven Eigenschaften gewinnen, die vorteilhaft analytisch genutzt werden können^{1,2}. In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung dieser Substanzen beschrieben und es werden die komplexbildenden Eigenschaften einer Substanz vom Komplexan-Typ mit einer Hydroxamgruppe, und zwar der N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)glycinhydroxamsäure (I), des Derivates des N,N-Bis(2-Hydroxyäthyl)glycins (II) untersucht.



EXPERIMENTELLER TEIL

Herstellung der N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)glycinhydroxamsäure

Die Herstellung dieses Reagens konnte nicht nach dem in der Literatur zur Herstellung der nicht-substituierten Glycinhydroxamsäure beschriebenen Verfahren^{3,4} durchgeführt werden, sondern es gelangte die Methode zur Anwendung, die vom bei der Trockendestillation von II entstehenden

* XIX. Mitteilung: Chem. zvesti II, 861 (1970).

Lacton und Hydroxylamin ausgeht. Die Ausgangsverbindung *II* wurde durch Kondensation von Diäthanolamin mit Monochloressigsäure hergestellt⁵.

Arbeitsgang. 50 g *II* werden 15–20 Minuten unter vermindertem Druck (3 Torr) am Ölbad auf 200–210°C erhitzt, worauf das entstandene Lacton von der nichtumgesetzten Säure abfiltriert wird⁶. 23 g Lacton und 100 ml 2M methanolische Hydroxylaminlösung werden 1 Stunde ohne Kühlung gemischt. Die Reaktion ist von einer spontanen Temperaturerhöhung begleitet. Das Reaktionsgemisch wird gekühlt, worauf die ausgeschiedene weiße Substanz abfiltriert, mit einer kleinen Menge wasserfreiem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt mit Bezug auf das Lacton 85%. Das Rohprodukt wird zweimal aus wasserfreiem Methanol umkristallisiert. Die N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)glycinoxamsäure bildet weiße, nadelförmige, in Wasser und Alkohol sehr gut lösliche, in Äther unlösliche Kristalle (Smp. 96°C).

Das Natriumsalz der Hydroxamsäure bildet feine nadelförmige, schwach hygroskopische, in Wasser und Alkohol sehr gut lösliche Kristalle.

Für $C_6H_{14}N_2O_4$ (178,2) berechnet: 40,45% C, 15,72% N, 7,91% H; gefunden: 40,93% C, 15,61% N, 7,93% H. Die mittels potentiometrischer Neutralisationstiterung ermittelte Reinheit der Substanz betrug 99,25%.

Lösungen und Apparate

Die Reaktionslösungen wurden durch Wägen der getrockneten Substanz und Lösen in Wasser stets frisch bereitet. Die Ionenstärke wurde in allen Fällen mittels 1M-NaClO₄-Lösung auf den Wert $I = 0,1$ gebracht, der pH-Wert wurde mittels 0,1M-HClO₄, bzw. 0,1M-NaOH eingestellt. Die übrigen Lösungen und Chemikalien waren die gleichen wie in der vorhergehenden Arbeit⁷. Die pH-Messungen wurden mit Hilfe des pH-Meters PHM-25 (Fa. Radiometer) durchgeführt; zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten diente das pH-Meter PHM-4 mit Glaselektrode G 202B und gesättigter Kalomelektrode K 401 (Fa. Radiometer). Zur spektrophotometrischen Messung kam das Spektrophotometer „Unicam“ SP-700 und SP-500 mit 1 cm-, bzw. 4 cm-Küvetten zur Anwendung.

Verwendete Methodik

Die azidobasischen Eigenschaften des Reagens wurden mittels der Methode der potentiometrischen Neutralisationstiterung der Reagenslösung einerseits mit carbonatfreiem 0,1M-NaOH, andererseits mit 0,1M-HClO₄, bzw. NaOH nach Zugabe eines HClO₄-Überschusses untersucht. Die Messung wurde bei der Temperatur von $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$ in einer NaClO₄-Lösung mit der Ionenstärke von 0,1 und in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Zur Berechnung der Dissoziationskonstanten K_{a2} dienten auch die Ultraviolett-Absorptionsspektren des Reagens⁸.

Der Existenzbereich und die Zusammensetzung der einzelnen Komplexe wurden durch Auswertung der Absorptionskurven der Äquimolarlösungen sowie mit Überschub an Reagens, bzw. eines Metallions $A = f(\text{pH})$ mit c_M und $c_L = \text{konst.}$ ⁹, $A = f(c_L)$ mit c_M und $\text{pH} = \text{konst.}$ ¹⁰ und der Jobschen Kurven der Äquimolarlösungen bei einigen pH-Werten und den charakteristischen Wellenlängen¹¹ ermittelt. Die Werte der Gleichgewichtskonstanten und der Stabilitätskonstanten der einzelnen Komplexe wurden durch Auswertung der A -pH-Kurven mittels logarithmischer Analyse gewonnen^{12,13}. Die Richtungskoeffizienten dieser logarithmischen Transformationen dienen zur Bestimmung der Anzahl der abgespaltenen Protonen bei der Komplexbildung, bzw. bei der Analyse von $A = f(c_L)$ -Kurven der in den Komplex gebundenen Ligandenteilchen. Zur Bestimmung der Ladung der einzelnen Komplexe diente die Papierelektrophorese, deren Allgemeinverfahren und die Auswertung bereits früher eingehend beschrieben wurden¹⁴.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ultraviolettspektren und Dissoziationskonstanten

Die Absorptionsspektren der Lösungen von *I* bei den einzelnen pH-Werten im Bereich von 2,50–11,05 sind in Abb. 1 angeführt. Diese Absorptionskurven zeigen bis zum pH-Wert 7 mit einem außerhalb des untersuchten Bereiches ($\lambda < 200$ nm) liegenden Maximum einen fast übereinstimmenden Verlauf. Durch Erhöhung des LösungspH-Wertes erlangen die Kurven bei 213 nm ein charakteristisches Maximum, wobei die höchsten Absorbanzwerte beim pH-Wert 10,60 erreicht werden.

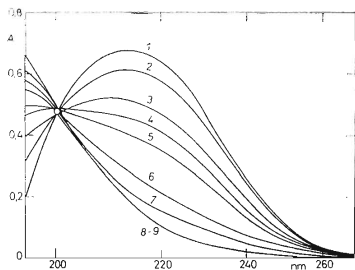


ABB. 1

Lichtabsorptionskurven der N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)glycinhydroxamsäure

$c_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $l = 1 \text{ cm}$, $I = 0,1$ (NaClO_4). Kurve 1 pH 11,05–10,88, 2 10,51, 3 9,99, 4 9,29, 5 9,03, 6 8,44, 7 7,99, 8 6,16, 9 5,07–2,50.

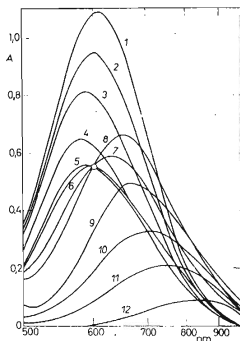
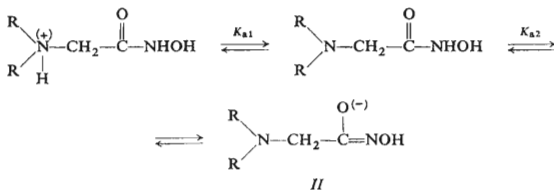


ABB. 2

Absorptionskurven der Kupfer(II)-komplexe $c_M = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $c_L = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $l = 4 \text{ cm}$; $I = 0,1$ (NaClO_4). Kurve 1 pH 11,32–11,65, 2 10,82, 3 10,43, 4 9,61, 5 7,90, 6 6,71, 7 6,34, 8 5,51, 9 3,61, 10 3,26, 11 2,95. Kurve 12 $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (ohne Reagens).

Ähnlich wie bei der N-(2-Hydroxyäthyl)-N-carboxymethylaminoacethydroxamsäure⁵ kann auch hier vorausgesetzt werden, daß die nichtdissoziierte Reagensform in der Keto-Form auftritt, während das Anion, dessen Absorptionsmaximum markant zu den höheren Wellenlängen verschoben ist, die Enol-Form dieser Substanz bildet.

Die Reagensdissoziation ist von einer gleichzeitigen Änderung der Reagensstruktur begleitet, die auf folgende Weise (siehe Schema 1) veranschaulicht werden kann. Mittels der potentiometrischen Methode wurden für *I* folgende Dissoziationskonstan-



R = $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---OH}$

SCHEMA 1

TABELLE I

Spektrophotometrische Charakteristiken der N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)glycinhydroxamsäure und der Komplexe mit Cu^{2+} und Fe^{3+}

Verbindung	λ_{max} nm	$\log \epsilon$ $\text{cm}^2 \text{mmol}^{-1}$
L^-	213	3,826
CuL^+	650—655	1,978
CuL_2	580	1,853
Cu(OH)L	605	2,144
Fe(OH)L^+	475	2,699
$\text{Fe(OH)}_2\text{L}$	425	3,377
$\text{Fe(OH)}_3\text{L}^-$	375	3,255

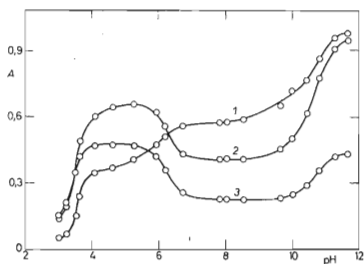


ABB. 3

A-pH-Kurven der Kupfer(II)-komplexe

$c_M = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$; $c_L = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$; Kurve 1 580 nm, 2 655 nm, 3 740 nm.

ten gefunden ($t = 20^\circ\text{C}$, $I = 0,1$ (NaClO_4)): $\text{p}K_{a1} = 5,37$ ($s = \pm 0,063$ für $n = 30$); $\text{p}K_{a2} = 8,97$ ($s = \pm 0,051$ für $n = 25$), wo s die Standardabweichung und n die Anzahl der gemessenen Werte, aus denen die $\text{p}K_a$ -Werte berechnet wurden, bezeichnen.

Gleichgewichte im System Cu^{2+} -N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)glycinhydroxamsäure

Die in Abb. 2 veranschaulichten *Absorptionskurven* im pH-Bereich von 2,95–11,65 weisen auf die Bildung drei verschiedener Komplexe hin, deren spektrophotometrische Charakteristiken in Tabelle I angeführt sind.

Mittels der *A-pH-Kurven* der Lösungen mit Reagensüberschuß wird das Ablesen der Existenzbereiche und der Bereiche der Übergänge der einzelnen Komplexe ermöglicht (Abb. 3). Zum Unterschied vom Kupfer(II)-komplex mit N-(2-Hydroxyäthyl)-N-carboxymethylaminoacethydroxamsäure⁷ ist der erste, mit dem untersuchten Reagens gebildete Komplex deutlich grün und ist maximal im pH-Bereich von 4–5,6 ausgebildet. Auch der zweite Komplex ist grün und ist im pH-Bereich von 7–9,2 stabil, während sich der dritte, intensiv blaugrüne Komplex erst im starkalkalischen Bereich beim $\text{pH} > 11,3$ bildet.

Die logarithmische Analyse des ersten ansteigenden Astes der *A-pH-Kurven* für die H_2L^+ -Reaktion mit Hilfe der Beziehungen für $c_M > c_L$ (siehe¹²)

$$\log [\Delta A / (\varepsilon_1 c_L - \Delta A)] = \log k_n + \log c_M + x \text{pH}, \quad (1)$$

wo $\Delta A = A - \varepsilon_0 c_M$, und für $c_M = c_L$

$$\log [(A - \varepsilon_0 c_M) / (A - \varepsilon_1 c_M)^2] = \log k_n - \log (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) + x \text{pH}, \quad (2)$$

wo ε_0 die Molabsorptivität des Metallions, ε_1 die Molabsorptivität des ersten Komplexes, k_n die Gleichgewichtskonstante der gegebenen Reaktion bezeichnen, gibt Geraden mit dem Richtungskoeffizienten $x = 1,92$ – $2,14$, die bei der Bildung des ersten Komplexes auf die Abspaltung zweier Protonen hinweisen. Die logarithmische Analyse der *A-pH-Kurven* für $c_M < c_L$ auf Grund der Beziehung

$$\log [(A - \varepsilon_0 c_M) / (\varepsilon_1 c_M - A)] = \log k_n + \log c_L + x \text{pH} \quad (3)$$

weist darauf hin, daß die Reaktion unter diesen Versuchsbedingungen auch unter Abspaltung nur eines Protons ($x = 0,96$ – $1,12$) verläuft.

Die logarithmische Analyse des zweiten und dritten Astes der *A-pH-Kurven*, durch die als die Abhängigkeit $\log [(A - \varepsilon_1 c_M) / (\varepsilon_2 c_M - A)] = f(\text{pH})$, bzw. $\log \cdot [(A - \varepsilon_2 c_M) / (\varepsilon_3 c_M - A)] = f(\text{pH})$ veranschaulicht wird, gibt Geraden, deren Richtungskoeffizient im Bereich von $x = 1,03$ – $1,13$ liegt. Bei der Bildung des zweiten und dritten Komplexes erfolgt also stets Abspaltung eines Protons.

Die Molabsorptivitäten der Kupfer(II)-komplexe wurden durch Berechnung aus der Absorbanz von Lösungen mit zehnfachem Überschuß an Metallionen, bzw. an Reagens, der sich in diesem Fall als hinreichend erwies, gewonnen.

Die Jobschen Kurven des Systems Cu^{2+} -I weisen für den pH-Wert 5,0 das Maximum beim Verhältnis $M : L = 1 : 1$ auf, dessen Lage im Bereich von 650–760 nm von der Wellenlänge unabhängig ist. Eine solche Kurve ist in Abb. 4 (Kurve 5) veranschaulicht. Beim $\text{pH} > 5$ verschiebt sich das Maximum zu den niedrigeren Werten $x = c_M/(c_M + c_L)$ hin und erreicht beim pH-Wert 8,0 einen Wert, der der Zusammensetzung des Komplexes $M : L = 1 : 2$ entspricht. Wie sich aus den Kurven 3 und 4 ergibt, weist der im stark alkalischen Bereich entstehende Komplex wiederum die Zusammensetzung $M : L = 1 : 1$ auf. Bei den Lösungen mit Kationenüberschuß gegenüber dem Reagens scheiden sich die nichtgebundenen Kupfer(II)-ionen in Form des Hydroxids aus und wurden daher nicht mehr verwertet.

Mittels der Methode der Molverhältnisse wird die Zusammensetzung aller drei Komplexe bestätigt (Abb. 5). Wie aus dem Verlauf der Kurven 1 und 4 hervorgeht, ist bei den angeführten Versuchsbedingungen neben dem Komplex mit der Zusammen-

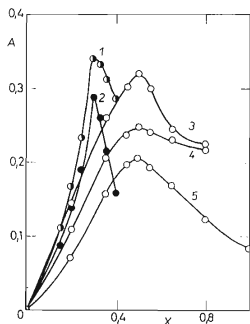


Abb. 4

Kontinuierliche Variation von Cu^{2+} mit N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)glycinhydroxamsäure

$x = c_M/(c_M + c_L)$; $l = 3$ cm. Kurve 1 580 nm, 2 540 nm, pH 8,0, $c_M = 2,0 \cdot 10^{-3}$ M. Kurve 3 660 nm, 4 700 nm, pH 11,5; $c_M = 1,0 \cdot 10^{-3}$ M; Kurve 5 760 nm, $c_M = 2,0 \cdot 10^{-3}$ M, pH 5,0.

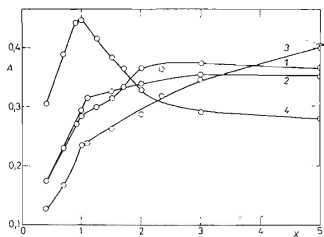


Abb. 5

Molverhältnisse des Cu^{2+} und der N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)glycinhydroxamsäure

$x = c_L/c_M$; $l = 3$ cm. Kurve 1 580 nm, 4 660 nm; pH 8,0; $c_M = 1,71 \cdot 10^{-3}$ M. Kurve 2 660 nm; 3 600 nm, pH 11,0, $c_M = 1,0 \cdot 10^{-3}$ M.

setzung $M : L = 1 : 2$ selbst beim pH-Wert 8 noch der Komplex mit der Zusammensetzung $M : L = 1 : 1$ zugegen. Die die Abhängigkeit für den pH-Wert 11,0 veranschaulichenden Kurven 2 und 3 weisen einen Knick bei $x = c_L/c_M = 1$ auf, wodurch die Zusammensetzung des dritten, unter diesen Bedingungen allerdings zum Großteil dissoziierten Komplexes bestätigt wird.

Die *Papierelektrophorese* weist im pH-Bereich von 3–6 auf das Entstehen des Kupfer(II)-komplexes hin, dem auf Grund der relativen Kathodenbeweglichkeit ($U = 0,6$) die Ladung +1 zugesprochen werden kann. Dieser Komplex ist unter den gegebenen Bedingungen verhältnismäßig stabil und seine Gegenwart macht sich, wie auch durch die Molverhältnisse aufgezeigt wird, im geringen Maß bis in den starkalkalischen Bereich geltend (Abb. 6, Kurve 1). Weit intensivere Flecke zeigen sich jedoch am Elektrophoreogramm im alkalischen Medium am Startpunkt, woraus auf die Null-Ladung von weiteren zwei Kupfer(II)-komplexen geschlossen werden kann.

Aus den *Gleichgewichten*, welche aus den gewonnenen Daten über die Zusammensetzung der Kupfer(II)-komplexe und deren Ladung und aus der Anzahl der bei der Reaktion abgespaltenen Protonen zusammengestellt werden können,

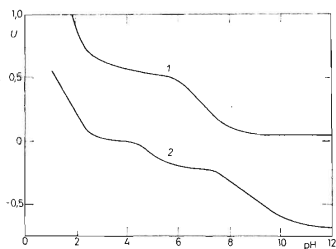


ABB. 6

Kurven der Elektrophorese-Beweglichkeit der Komplexe in Abhängigkeit vom pH-Wert

Kurve 1 Kupferkomplexe, 2 Eisenkomplexe; U relative Beweglichkeit gegen Tetraäthylammoniumjodid als Standard.

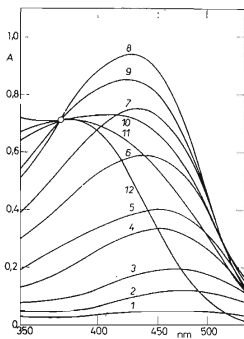
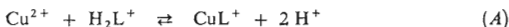


ABB. 7

Absorptionskurven der Eisen(III)-komplexe $c_M = 1,0 \cdot 10^{-4} M$; $c_L = 5,0 \cdot 10^{-3} M$; $l = 4$ cm; $I = 0,1$ (NaClO₄). Kurve 1 pH 1,27, 2 1,86, 3 2,54–3,04, 4 3,79, 5 4,10, 6 4,61, 7 5,02, 8 6,48, 9 8,08, 10 9,11, 11 9,74, 12 11,20–11,72.

ergibt sich, daß im pH-Bereich 3–4, wo das Reagens überwiegend in der H_2L^+ -Form zugegen ist, in äquimolaren Lösungen und in Lösungen mit Cu^{2+} -Überschuß die Reaktion



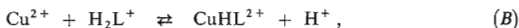
verläuft. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion wurde aus den Werten durchgeführt, die durch die logarithmische Analyse der A-pH-Kurven nach Gleichung (1) unter der Bedingung $\log Y = \log [\Delta A / (\varepsilon_1 c_L - \Delta A)] = 0$ gewonnen wurden

$$\log k_{12} = -\log (c_M - c_L/2) - 2(pH)_0, \quad (4)$$

wo $(pH)_0$ den pH-Wert für $\log Y = 0$ bezeichnet. Ähnlich ergibt sich auch für die äquimolaren Lösungen nach (2)

$$\log k_{12} = \log (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) - 2(pH)_0. \quad (5)$$

Bei den Lösungen mit Reagensüberschuß, bezogen auf die Gleichung A, gilt für die Gleichgewichtskonstante $\log k_{12} = -\log c_L - 2(pH)_0$. Wahrscheinlich verläuft aber auch teilweise die Reaktion



deren Gleichgewichtskonstante $\log k_{1H} = -\log c_L - (pH)_0 = -1,33$.

Im pH-Bereich von 6–7 erfolgt die Bildung eines zweiten elektroneutralen Komplexes mit der Zusammensetzung $M : L = 1 : 2$, so daß das Gleichgewicht



geschrieben werden kann, dessen Gleichgewichtskonstante aus den Auswertungsergebnissen der A-pH-Kurven der Lösungen mit Überschuß an Reagens durch die logarithmische Analyse

$$\log [(A - \varepsilon_1 c_M) / (\varepsilon_2 c_M - A)] = \log k_{21} + \log c_L + pH \quad (6)$$

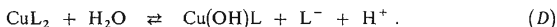
berechnet wurde. Für $\log Y = 0$ (Ausdruck auf der linken Seite der Gleichung) gilt

$$\log k_{21} = -\log c_L - (pH)_0 \quad (7)$$

und

$$\log \beta_2 = \log k_{21} + \log \beta_1 + pK_{a2}. \quad (8)$$

Im starkalkalischen Medium ($\text{pH} > 10$) erfolgt Zersetzung des CuL_2 -Komplexes unter Entstehen eines Hydroxokomplexes.



Für die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion unter der Bedingung $\log Y = 0$ gilt

$$\log k_{1\text{OH}} = \log c_{\text{L}} + \text{p}K_{\text{w}} - (\text{pH})_0 \quad (9)$$

In Tabelle II sind die Mittelwerte aller Konstanten der Kupfer(II)-komplexe angeführt.

Gleichgewichte im System Fe^{3+} -N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)glycinhydroxamsäure

Die im pH-Bereich von 1,27–11,72 gemessenen *Absorptionskurven* der Eisen(III)-komplexlösungen im fünfzigfachen Überschuß an Reagens weisen ein ausgeprägtes Maximum bei 425 nm auf (Abb. 7). Hierbei durchlaufen sämtliche Absorptionskurven im pH-Bereich von 6,48–11,72 den isosbestischen Punkt bei 375 nm.

Die A-pH-Kurven der Lösungen weisen im untersuchten Bereich auf die Bildung dreier verschiedener Komplexe hin (Abb. 8). Der erste rosafarbene Komplex ist

TABELLE II
Übersicht der einzelnen Konstanten

Gleichgewicht	Konstante	log der Konstanten
$[\text{HL}][\text{H}]/[\text{H}_2\text{L}]$	K_{a1}	-5,37
$[\text{L}][\text{H}]/[\text{HL}]$	K_{a2}	-8,97 -9,03 ^a
$[\text{CuL}][\text{H}]^2/[\text{Cu}][\text{H}_2\text{L}]$	K_{12}	-3,90 ^b , -3,93 ^c , -4,25
$[\text{CuL}]/[\text{Cu}][\text{L}]$	β_1	10,44 ^b , 10,41 ^c
$[\text{CuL}_2][\text{H}]/[\text{CuL}][\text{HL}]$	k_{21}	-3,14
$[\text{CuL}_2]/[\text{CuL}][\text{L}]$	K_2	5,81
$[\text{CuL}_2]/[\text{Cu}][\text{L}]^2$	β_2	16,25
$[\text{Cu}(\text{OH})\text{L}][\text{L}]/[\text{CuL}_2][\text{OH}]$	$k_1 \text{ OH}$	1,35
$[\text{Fe}(\text{OH})\text{L}][\text{H}]/[\text{Fe}][\text{H}_2\text{L}][\text{OH}]^2$	$k_1 \text{ OH}$	11,83
$[\text{Fe}(\text{OH})\text{L}]/[\text{Fe}][\text{L}][\text{OH}]$	$\beta_1 \text{ OH}$	26,17
$[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{L}]/[\text{Fe}/\text{OH}/\text{L}][\text{OH}]$	$k_2 \text{ OH}$	9,50
$[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{L}]/[\text{Fe}][\text{L}][\text{OH}]^2$	$\beta_2 \text{ OH}$	35,67
$[\text{Fe}(\text{OH})_3\text{L}]/[\text{Fe}/\text{OH}/_2\text{L}][\text{OH}]$	$k_3 \text{ OH}$	4,70
$[\text{Fe}(\text{OH})_3\text{L}]/[\text{Fe}][\text{L}][\text{OH}]^3$	$\beta_3 \text{ OH}$	40,37

^a Spektrophotometrisch gewonnener Mittelwert, ^b Mittelwert aus den Lösungen mit $c_{\text{M}} > c_{\text{L}}$,
^c aus den Äquimolarlösungen gewonnener Mittelwert.

maximal im pH-Bereich von 2,2–3,2 ausgebildet; bei Erhöhung des pH-Wertes erfolgt Bildung eines weiteren orangefarbenen Komplexes, wobei sich der Bereich des gegenseitigen Überganges beider Komplexe in der Umgebung des pH-Wertes 4,5 befindet. Beim pH > 7,5 entsteht ein dritter deutlich gelber Komplex, der unter den gegebenen Bedingungen beim pH-Wert 11,2 vollständig ausgebildet ist.

Durch die Kurve der *elektrophoretischen Beweglichkeit* der Eisen(III)-komplexe (Abb. 6, Kurve 2) wird der Existenzbereich dreier, durch die Ladung sich unterscheidender Komplexe bestätigt. Hierbei weist der erste Komplex im schwachsauren Bereich auf Grund seiner relativen Kathodenbeweglichkeit die Ladung +1 auf; der im neutralen Bereich existierende Komplex ist elektroneutral und der dritte Komplex im alkalischen Bereich hat die Ladung -1.

A = f(c_L)-Kurven. Die Absorbanzabhängigkeit von der Ligandenkonzentration bei konstantem pH-Wert und von der Kationenkonzentration hat für die Bildung des ersten und zweiten Komplexes Exponentialcharakter. Der Horizontalkurvenverlauf wird beim Verhältnis Fe³⁺ : L = 1 : 40–50 erreicht. Die Anzahl der in den Komplex gebundenen Liganden wurde durch die logarithmische Analyse dieser Kurve mit Hilfe der Beziehung $[A/(\varepsilon_1 c_M - A)] = n \log c_L + \log \text{konst.}$ ermittelt. Für pH 2,50 gilt der Wert $n = 1,09$, für pH 5,70 $n = 0,91$ und für pH 5,97 $n = 1,00$, womit die Zusammensetzung der Komplexe M : L = 1 : 1 bestätigt wird (Abb. 9).

Die *logarithmische Analyse* des ersten ansteigenden Astes der A-pH-Kurven für die Reaktion der protonisierten Form des Liganden H₂L⁺ mit Hilfe der Beziehung

$$\log [A/(\varepsilon_1 c_M - A)] = \log k_n + \log c_L + x \text{ pH} \quad (10)$$

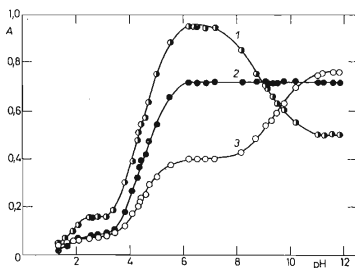
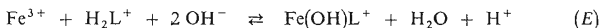


ABB. 8

A-pH-Kurven der Eisen(III)-komplexe

$c_M = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}; c_L = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M};$ Kurve 1 425 nm, 2 375 nm, 3 335 nm.

gibt Geraden mit dem Richtungskoeffizienten $x = 1,03 - 1,09$, die das Gleichgewicht mit Abspaltung nur eines Protons voraussetzen. Der Komplex entsteht erst in der Umgebung des pH-Wertes 2 und daher kann ähnlich wie bei der Reaktion von N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)glycin¹⁵ das Gleichgewicht

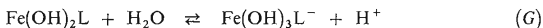


geschrieben werden. Den gleichen Komplex mit der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{OH})\text{L}^+$ gibt im pH-Bereich < 3 mit Eisen auch die nichtsubstituierte Glycinhydroxamsäure¹⁶. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (E) wurde aus der logarithmischen Abhängigkeit (10) unter der Bedingung $\log Y = 0$ berechnet.

Da der zweite elektroneutrale Komplex die Zusammensetzung $M:L = 1:1$ aufweist und die logarithmische Analyse des zweiten Astes der A-pH-Kurven Geraden mit dem Richtungskoeffizienten $x = 0,92 - 0,97$ gibt, muß das Gleichgewicht (F)



in Betracht gezogen werden. Auch durch die logarithmische Analyse des dritten Astes der A-pH-Kurven wird bei der Bildung eines weiteren Komplexes Abspaltung eines Protons ($x = 0,90 - 0,97$) unter Bildung eines höheren Hydroxokomplexes¹⁷



bestätigt. Die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (F) und (G) wurden aus

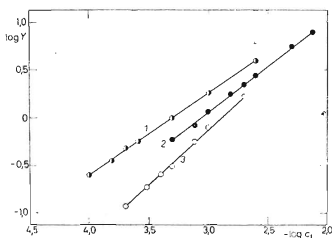


ABB. 9

Logarithmische Analyse der Abhängigkeit $A = f(c_L)$ im System Fe^{3+} -N,N-Bis(2-hydroxyäthyl)glycinhydroxamsäure

Kurve 1 pH 5,70, 425 nm, $c_M = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$; Kurve 2 pH 5,97, 424 nm, $c_M = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$;
Kurve 3 pH 2,50, 475 nm, $c_M = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

den Gleichungen für die logarithmische Analyse unter der Bedingung $\log Y = 0$

$$\log k_{\text{IOH}} = \text{p}K_w - (\text{pH})_0 \quad (11)$$

berechnet. Sämtliche Konstantenwerte sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Wie bereits angeführt, bildet die nichtsubstituierte Glycinhydroxamsäure mit Eisen, ähnlich wie das untersuchte Reagens, im pH-Bereich < 3 einen Komplex mit der gleichen Zusammensetzung wie $\text{Fe}(\text{OH})\text{L}^+$. Demgegenüber bildet jedoch Glycinhydroxamsäure mit Fe^{3+} im neutralen Medium auch höhere Komplexe mit der Zusammensetzung $\text{M} : \text{L} = 1 : 2$ und $1 : 3$. Dieser Unterschied kann, ähnlich wie bei der Muttersubstanz *N,N*-Bis(2-hydroxyäthyl)glycin, mit der Teilnahme der Hydroxyäthylgruppen an der Chelation erklärt werden, es kann jedoch Protonenabspaltung aus den Hydroxyäthylgruppen nicht nachgewiesen werden, wiewohl sie beim Eisen wahrscheinlicher ist, als die Bindung eines weiteren OH^- (Reaktionen (F) und (G) (siehe auch¹⁸).

Die Bindungsweise und Struktur des Eisen(III)-komplexes, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{L}$, der das untersuchte Reagens im neutralen Bereich bildet, ist ähnlich dem von II gebildeten Komplex gleicher Zusammensetzung¹⁵, worauf ihre gleiche Stabilität (mit Rücksicht auf die unterschiedlichen $\text{p}K_a$ -Werte) hindeutet (Tab. III). Auch der dritte, im alkalischen Bereich entstehende Komplex weist bei beiden Reagentien die gleiche Zusammensetzung auf¹⁹.

TABELLE III

Vergleich der Werte einzelner Konstanten für die Kupfer(II)- und Eisen(III)-komplexe der *N,N*-Bis(2-hydroxyäthyl)glycinhydroxamsäure, des *N,N*-Bis(2-hydroxyäthyl)glycins und der Glycinhydroxamsäure

Verbindung	Konst.	log der Konstanten für		
		II Zit. 14	Glycinhydroxamsäure Zit. 16	I
H_2L^+	K_{a1}	-1,68	-7,1	-5,37
HL	K_{a2}	-8,14	-9,1	-8,97
CuL^+	β_1	8,37	11,59	10,44
CuL_2	β_2	13,84	19,07	16,25
$\text{Fe}(\text{OH})\text{L}^+$	$\beta_1 \text{ OH}$	bildet sich nicht	nicht angegeben	26,17
$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{L}$	$\beta_2 \text{ OH}$	30,1 ^a	bildet sich nicht	35,67
$\text{Fe}(\text{OH})_3\text{L}^-$	$\beta_3 \text{ OH}$	38,04 ^b	bildet sich nicht	40,37

^a Siehe¹⁵, ^b siehe¹⁹.

Demgegenüber sind die Komplexe des Kupfers mit dem untersuchten Reagens hinsichtlich der Zusammensetzung und Stabilität den Komplexen des zweiwertigen Kupfers mit der Glycinhydroxamsäure ähnlich, so daß in diesem Fall eine Koordination der Hydroxyäthylgruppen des Reagens nicht in Betracht gezogen werden kann²⁰.

LITERATUR

1. Byrn E. E., Robertson J. H.: *Anal. Chim. Acta* 12, 34 (1955).
2. L'Éplattenier F., Murasse I., Martell A. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 89, 837 (1967).
3. Ley H., Mänchen F.: *Ber.* 46, 751 (1913).
4. Safir R. S., Williams H. J.: *J. Org. Chem.* 16, 1298 (1952).
5. Chramov N. V., Remizov A. R.: *Ž. Obšč. Chim.* 23, 598 (1953).
6. Kiprianov A. J.: *Ukr. Chim. Ž.* 2, 236 (1926).
7. Majer J., Karliček R., Kopecká B.: diese Zeitschrift 35, 1070 (1970).
8. Jaffé H. H., Orchin M.: *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*, S. 563. Wiley, New York 1962.
9. Sommer L., Kučerová J., Procházková H., Hnilíčková M.: *Publ. Fac. Sci. Univ., Brno*, No 464, 249 (1965).
10. Yoe J. H., Jones A. L.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 16, 111 (1944).
11. Job P.: *Ann. Chim. (Paris)* [10] 9, 113 (1928).
12. Hildebrand G. P., Reilley C. N.: *Anal. Chem.* 29, 258 (1957).
13. Sommer L., Jin Tsin-Jao: *Chem. listy* 55, 576 (1961).
14. Špringer V., Karliček R., Majer J.: diese Zeitschrift 32, 774 (1967).
15. Toren P. E., Kolthoff I. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 2061 (1955).
16. Majer J., Pikulíková Z., Špringer V.: *Acta Fac. Pharm. Bohemoslov.* 12, 131 (1966).
17. Blasius E., Möschter E.: *Z. Anal. Chem.* 236, 461 (1968).
18. Nightingal E. R., Benck R. F.: *Talanta* 11, 241 (1964).
19. Karliček R.: Unveröffentlichte Ergebnisse.
20. Jokl V., Majer J., Mazáčová M.: *Chem. zvesti* 18, 584 (1964).

Übersetzt von K. Grundfest.