

## NEUE KOMPLEXANE XXII.\*

N-CARBOXYMETHYLIMINOACETHYDROXAM-  
UND IMINODIACETHYDROXAMSÄURE

R. KARLIČEK und J. MAJER

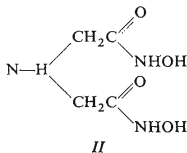
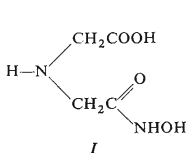
*Institut für analytische Chemie,  
Komenský-Universität, Bratislava**Dem Andenken an Prof. Dr. J. Hanuš anlässlich seines 100. Geburtstags gewidmet.*

Eingegangen am 13. November 1970

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung zweier neuer chelatbildender, von der Iminoessigsäure abgeleiteter Reagentien mit einer Hydroxamgruppe beschrieben. Die Dissoziationskonstanten werden aus der potentiometrischen Titration und den UltraviolettabSORPTIONSSPEKTREN gewonnen. Mit Hilfe der spektrophotometrischen Methode werden die Kupfer(II)- und Eisen(III)-chelate, deren Ladung mittels Papierelektrophorese bestimmt wird, untersucht. Beide Reagentien bilden mit Cu(II) im gesamten pH-Bereich vier Chelate, durchwegs nur mit dem Verhältnis  $M : L = 1 : 1$ , und zwar  $CuHL^+$ ,  $CuL^0$ ,  $CuL(OH)^-$  und  $CuL(OH)_2^{2-}$ . Auch mit Fe(III) erfolgt Bildung von Chelaten mit dem Verhältnis  $M : L = 1 : 1$ , die Iminodiacethydroxamsäure bildet auch ein zweikerniges Chelat  $Fe_2L_3^0$  mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften und unterschiedlicher Stabilität. In der Arbeit wird auch die wahrscheinliche Strukturordnung der einzelnen Chelate angeführt.

Die chelatbildenden Eigenschaften der Iminoessigsäure, in der die Grundsatz des Komplexan-Typs erblickt werden kann, waren bereits Gegenstand einer ausgedehnten Untersuchung zahlreicher Autoren<sup>1-9</sup>. Neben dieser Grundsatzsubstanz wurden auch die verschiedensten Derivate<sup>10-12</sup> hergestellt und untersucht, wobei besonderes Interesse Stoffe erweckten, bei denen die Carboxylgruppen vollkommen oder teilweise durch einige, spezifische Eigenschaften aufweisende<sup>13-15</sup> Radikale der Schwefel-, Phosphor- und Arsensäure ersetzt wurden.

Zweck dieser Arbeit war, die bisher in diesem Zusammenhang nicht untersuchte Hydroxamgruppe in das Iminodiessigsäuremolekül einzuführen und die chelat-



\* XXI. Mitteilung: Chem. zvesti 24, 161 (1970).

bildenden Eigenschaften dieser Substanzen zu ermitteln. Es handelt sich um die N-Carboxymethyliminoacethydroxamsäure (I) und um die Iminodiacethydroxamsäure (II).

## EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

### Apparate und Chemikalien

Es wurde das Spektrophotometer Unicam SP-500 und SP-700 unter Verwendung von 1 cm- und 4 cm-Quarzküvetten, für kontinuierliche Messungen 100 ml-Küvetten<sup>16</sup>, und das Ausschlag-pH-Meter PHM-25 (Radiometer, Kopenhagen) mit kombinierter Glas- und gesättigter Kalomelektrode vom Typ GK-2302 B herangezogen. Zur Bestimmung der Reagensdissoziationskonstanten diente das mit Glaselektrode G-202 B und gesättigter Kalomelektrode K-100 versehene Kompensations-pH-Meter PHM-4 (Radiometer, Kopenhagen); auch war eine Einrichtung für die Papierelektrophorese vorhanden<sup>17,18</sup>.

Die Salze  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (Fluka, Schweiz) wiesen den Reinheitsgrad *purum* auf, die übrigen Chemikalien waren analysenreine Präparate (Lachema, Brno). Die Reagenslösungen wurden durch Einwaage einer präzisen Substanzmenge und Lösen in Wasser täglich frisch hergestellt.

### Verwendete Methoden

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der einzelnen Chelate, ihrer Ladung, der spektrophotometrischen Charakteristiken (Lage der Absorptionsmaxima, Molarabsorptionskoeffizienten) sowie der Gleichgewichts- und Stabilitätskonstanten wurden nachfolgende Abhängigkeiten ausgewertet und gemessen: 1. Serie der Absorptionskurven der Lösung mit Reagensüberschuß oder des Metallions, bzw. der Äquimolarlösungen bei verschiedenen pH-Werten<sup>19</sup>. 2. Kurven der Absorbanzabhängigkeit vom pH-Wert der Chelatlösungen. 3. Analyse der A-pH-Kurven<sup>20</sup>. Die rechnerische und graphische Analyse<sup>21,22</sup> diente zur Bestätigung des vorausgesetzten Gleichgewichts, zur Bestimmung der Molarabsorptionskoeffizienten der einzelnen Chelate und der Gleichgewichtskonstanten. Der Richtungskoeffizient der logarithmischen Transformation  $\log f'(A) = f(\text{pH})$  gibt die Zahl der bei der Koordination des Liganden abgespaltenen Protonen an. Aus den gleichen Abhängigkeiten unter der Bedingung  $\log f'(A) = 0$  wurden die Werte der Gleichgewichts- und Stabilitätskonstanten berechnet. 4. Die Jobschen Kurven in den Äquimolarlösungen<sup>23</sup> zur Ermittlung der Zusammensetzung der Chelate. 5. Die Kurven der Absorbanzabhängigkeit von der Reagenskonzentration bei konstantem pH- und  $c_M$ -Wert<sup>24</sup>. 6. Analyse der A- $c_L$ -Kurven<sup>25</sup>, die ermöglichen, mittels mehrmaliger Approximation den Molarabsorptionskoeffizienten des entstehenden Chelats und seine Zusammensetzung zu bestimmen. 7. Die Ladung der einzelnen Chelate wurde mittels Papierelektrophorese bestimmt<sup>17,18</sup>. Zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten diente die potentiometrische<sup>26</sup> und spektrophotometrische<sup>27</sup> Methode.

### Synthese der N-Carboxymethyliminoacethydroxamsäure

48,3 g Iminodiessigsäuredimethylester (0,30 mol) wird mit 60 ml Methanol gemischt und unter Rühren und Eiskühlung werden 75,0 ml 2M Natriummethylat (0,15 mol) und schließlich 2,7 ml Wasser (0,15 mol) zutropfen gelassen. Das Gemisch wird dann unter Luftabschluß vier Stunden bei 50–60°C gemischt. Nach Erkalten wird die Natriumsalzmonomethylesterlösung über den Kationenaustauscher (Amberlit XE-64) laufen gelassen und durch Eindicken der gewonnenen

Lösung unter vermindertem Druck wird der Iminodiessigsäuremonomethylester gewonnen. 31 g Monomethylester (0,12 mol) werden unter Rühren in 100 ml methanolischer Hydroxylaminlösung (0,4 mol) gelöst, worauf das Gemisch 3 Tage bei Normaltemperatur stehen gelassen und dann in den Kühlschrank abgestellt wird. Aus der Lösung kristallisiert eine farblose, kristalline Substanz, die mit Methanol gewaschen und dann getrocknet wird. Die Ausbeute des Rohproduktes beträgt 24 g (75% der Theorie mit Bezug auf den Monomethylester). Die Rohsäure wird aus 50%igem Methanol umkristallisiert. Die Substanz bildet farblose, nadelförmige, in Wasser und Alkohol sehr gut lösliche, in Äther unlösliche Kristalle mit dem Schmelzpunkt 171—173°C. Für  $C_4H_8N_2O_4$  (148,1) berechnet: 32,43% C, 5,44% H, 18,91% N; gefunden: 32,59% C, 5,60% H, 19,03% N.

#### Synthese der Iminodiacethydroxamsäure

8,0 g Iminodiessigsäuredimethylester (0,05 mol) werden sukzessive mit 38 ml 4M methanolischer Hydroxylaminlösung (0,15 mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 24 Stunden bei Normaltemperatur gerührt und dann zur Kristallisation in den Kühlschrank gestellt. Die Ausbeute des Rohproduktes beträgt 7,0 g (86% der Theorie mit Bezug auf den Dimethylester). Nach dem Umkristallisieren aus einer wäßrigalkoholischen Lösung bilden sich feine nadelförmige, in Wasser gut lösliche, in Alkohol wenig lösliche Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 113—115°C. Für  $C_4H_9N_3O_4$  (163,1) berechnet: 29,45% C, 5,56% H, 25,76% N; gefunden: 29,30% C, 5,66% H, 25,73% N. Mittels potentiometrischer Titration wurde die in Grenzen von 99,2—99,9 liegende Reinheit beider Reagentien ermittelt.

#### Potentiometrische Bestimmung der Dissoziationskonstanten

Zur potentiometrischen Titration wurden Reagenslösungen in redestilliertem Wasser hergestellt und die Ionenstärke wurde stets durch Zugabe von 1M-NaClO<sub>4</sub> auf den Wert  $I = 0,1$  gebracht. Die Lösung wurde mit 0,1M-NaOH unter Rühren im Stickstoffstrom in einem temperierten Doppelmantelgefäß (20°C) titriert. Die gewonnenen Mittelwerte sind in Tabelle I angeführt.

#### Ultraviolettabsorptionsspektren

Sämtliche Absorptionskurven des Reagens *I* im sauren Bereich bis zum pH-Wert 7,5 weisen praktisch den gleichen Verlauf mit dem bei  $\lambda < 200$  nm liegenden Absorptionsmaximum auf. Durch Erhöhung des pH-Wertes der Lösungen zeigt sich im Bereich von 215—220 nm ein neues Maximum.

TABELLE I

p*K*-Werte der Reagensdissoziationskonstanten  
20°C;  $I = 0,1$  (NaClO<sub>4</sub>).

Reagens	—COOH	Potentiometrische		Optische	
		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N}^{(+)} \\ \diagdown \end{array}$	—CONHOH	—CONHOH	—CONHOH
<i>I</i>	1,75 ± 0,05	6,99 ± 0,01	9,09 ± 0,03	9,12 ± 0,03	9,12 ± 0,03
<i>II</i>	—	5,66	7,23	7,21 ± 0,04	7,21 ± 0,04
	—	—	10,80 ± 0,10	10,66 ± 0,10	10,66 ± 0,10

Dabei durchlaufen sämtliche Absorptionskurven in der Umgebung von 200 nm einem isobestischen Punkt. Der höchste Absorbanzwert wird bei pH-Werten von 10,86 bis 11,3 erreicht, wobei das Absorptionsmaximum bei 217 nm liegt. Die Absorptionsspektren der Lösungen des Reagens *II* im pH-Bereich von 2,17—11,60 sind in Abb. 1 angeführt. Die Werte der aus den einzelnen Punkten der steigenden, bzw. sinkenden Äste der *A*-pH-Kurven berechneten Dissoziationskonstanten sind in Tabelle I angeführt.

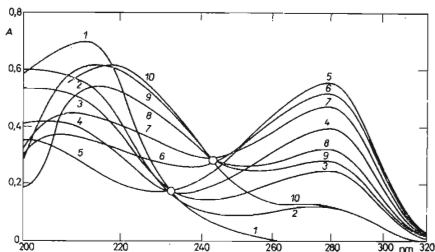


ABB. 1

Lichtabsorptionskurven der Iminodiacethydroxamsäure

$c_L 1,0 \cdot 10^{-4} M$ ;  $l 1 \text{ cm}$ ;  $I 0,1 (\text{NaClO}_4)$ . Kurve 1 pH 2,71 bis 5,50; 2 6,67, 3 7,04, 4 7,51, 5 8,60, 6 9,91, 7 10,16, 8 10,94, 9 11,27, 10 11,60.

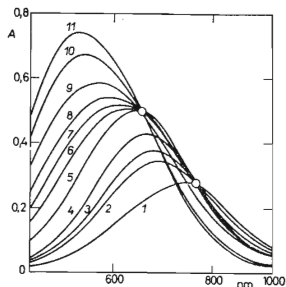


ABB. 2

Absorptionskurven des Systems Cu-I

$c_M 2,0 \cdot 10^{-3} M$ ;  $c_L 2,0 \cdot 10^{-2} M$ ;  $l 3,43 \text{ cm}$ ;  $I 0,1 (\text{NaClO}_4)$ . Kurve 1 pH 2,59, 2 3,09, 3 3,31, 4 3,69, 5 5,32, 6 6,04, 7 6,52, 8 7,16 bis 8,65, 9 9,86, 10 10,55, 11 11,17—11,60.

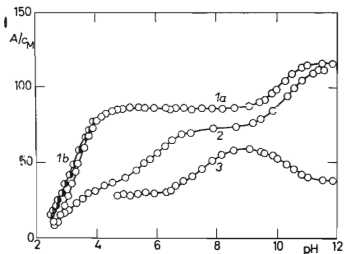


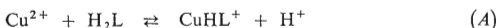
ABB. 3

*A*-pH-Kurven des Systems Cu-I (Kurve 2) und Cu-II (Kurven 1, 3)

Kurve 1a  $c_M 2,0 \cdot 10^{-3} M$ ,  $c_L 2,0 \cdot 10^{-2} M$ ; 585 nm  $l 1 \text{ cm}$ ; 1b wie 1a, aber  $c_L 4,0 \cdot 10^{-2} M$ ; 2 wie 1a, aber 560 nm; 3 wie 1a, aber 750 nm.

Gleichgewichte im System  $\text{Cu}^{2+}$ -N-Carboxymethyliminoacethydroxamsäure

Die Absorptionskurven der Kupfer(II)-chelate wurden durch kontinuierliche Messung gewonnen<sup>16</sup>. Die Bildung der Cu-I-Chelate wurde im pH-Bereich von 2,02–11,60 bei verschiedenem Reagensüberschuß ( $c_L = 2,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$  bis  $2,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ) untersucht. Eine auf diese Weise erhaltene Serie von Absorptionskurven mit zehnfachem Reagensüberschuß ist in Abb. 2 veranschaulicht. Wie aus ihrem Verlauf und den ausgewerteten A-pH-Kurven (Abb. 3) hervorgeht, entsteht unter den angeführten Bedingungen bis zum pH-Wert 2,8 ein grünes Reaktionsprodukt. Beim pH > 2,8 erfolgt sukzessive Bildung eines blauen Chelats und sämtliche Absorptionskurven bis zum pH-Wert 5,32 durchlaufen bei 760 nm einen isosbestischen Punkt. Auch das dritte Chelat, das maximal im pH-Bereich von 7–9 gebildet wird, ist blau; das Produkt, das sich beim pH > 11 bildet, ist violett. Wie aus den Molverhältnissen (Abb. 4) hervorgeht, weisen sämtliche Kupfer(II)-chelate die Zusammensetzung M : L = 1 : 1 auf. Die graphische Analyse des ersten steigenden Astes der A-pH-Kurve (Abb. 5) ist für die Abhängigkeit, die das Abspalten zweier Protonen voraussetzt, nicht linear. Linearen Verlauf weisen die Abhängigkeiten (1) und (2) auf, bei denen zuerst Bildung des protonisierten Chelats erfolgt:



$$c_M/A = 1/\varepsilon_{1H} + [\text{H}] \left( \frac{[\text{H}]}{K_{a0}} + 1 \right) / \varepsilon_{1H} \cdot k_{11H} \cdot c_L \quad (\text{1})$$

$$A = \varepsilon_{1H} \cdot c_M - [\text{H}] \left( \frac{[\text{H}]}{K_{a0}} + 1 \right) \cdot A/k_{11H} \cdot c_L, \quad (\text{2})$$

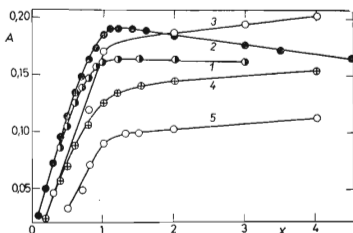
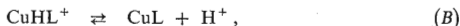


Abb. 4

Molverhältnisse des Systems Cu-I und Cu-II

$x = c_L/c_M$ . Kurven 1–3 System Cu-I; 11 cm;  $c_M = 2,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ . Kurve pH 8,0, 610 nm, 2 pH 5,0, 650 nm, 3 pH 11,5, 560 nm, Kurven 4–5 System Cu-II; 12 cm; 4 pH 6,0, 580 nm,  $c_M 1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ , 5 pH 11,6, 540 nm,  $c_M 5,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$ .

wo  $\varepsilon_{1H}$  den Molarabsorptionskoeffizienten des protonisierten Chelats bedeutet.\* Da im gegebenen pH-Bereich gleichzeitig auch Reagensdissoziation erfolgt, wurde in allen Beziehungen auch die entsprechende Reagensdissoziationskonstante einbezogen. Der zweite Teil der  $A$ -pH-Kurve entspricht dann der Dissoziation des protonisierten Chelats:



$$c_M/A = 1/\varepsilon_1 + [\text{H}](A - \varepsilon_{1H} \cdot c_M)/\varepsilon_1 \cdot A \cdot K_{Ka}, \quad (3)$$

$$A = \varepsilon_1 \cdot c_M(A - \varepsilon_{1H} \cdot c_M) [\text{H}]/K_{Ka}, \quad (4)$$

wo  $\varepsilon_1$  den Molarabsorptionskoeffizienten des ersten Komplexes bedeutet. Durch Verwendung des gewonnenen Molarabsorptionskoeffizienten bietet der ausgewertete erste Teil der  $A$ -pH-Kurve durch logarithmische Analyse nach Beziehung (5) Geraden mit dem Richtungskoeffizienten 0,96–1,0, wodurch das Gleichgewicht (A) seine Bestätigung findet.

$$\log \{A/(\varepsilon_{1H} \cdot c_M - A)\} = \log k_{11H} + \log c_L + \text{pH} - \log ([\text{H}]/K_{a0} + 1). \quad (5)$$

Auch der zweite mit Hilfe der Beziehung (6) analysierte Teil dieser  $A$ -pH-Kurve der Lösungen mit  $\text{pH} > 3$  entspricht dem Abspalten eines Protons (Richtungskoeffizient 0,98–1,02) und damit dem Gleichgewicht (B)

$$\log \{(A - \varepsilon_{1H} \cdot c_M)/(\varepsilon_1 \cdot c_M - A)\} = \log K_{Ka} + \text{pH}. \quad (6)$$

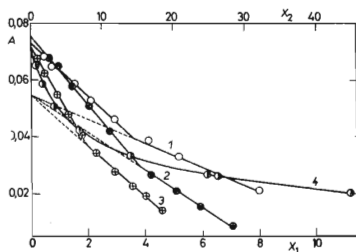


ABB. 5

Graphische Analyse des ersten ansteigenden Astes der  $A$ -pH-Kurve des Systems Cu-I für 560 nm

Kurve 1  $x_1 = A[\text{H}] ([\text{H}]/K_{a0} + 1) \cdot 10^5$ ;  $c_M 2,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  $c_L 2,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ , 2 wie 1 aber  $c_L 1,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ , 3  $x_2 A[\text{H}]([\text{H}]/K_{a0} + 1) \cdot 10^5$ ;  $c_M 4,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ,  $c_L 2,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ , 4  $x_1 A[\text{H}]^2 ([\text{H}]/K_{a0} + 1) \cdot 10^8$ ;  $c_M 2,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ,  $c_L 1,0 \cdot 10^{-2}$ .

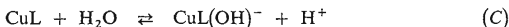
\* Die Definition der einzelnen Konstanten siehe Tabellen und Reaktionsschemata.

Da auf Grund der Molverhältnisse auch weitere Chelate die Zusammensetzung  $M : L = 1 : 1$  aufweisen, müssen ebenso die zur schrittweisen Bildung der Hydroxochelate führenden Gleichgewichte in Betracht gezogen werden. Die graphische Analyse des zweiten steigenden Astes der  $A$ -pH-Kurve durch Verwendung der Beziehungen (7) und (8) gibt nur unter Voraussetzung der Abspaltung eines einzigen Protons Geraden.

$$c_M/A = 1/\varepsilon_2 + [H]^x (A - \varepsilon_1 \cdot c_M)/\varepsilon_2 \cdot A \cdot K_{dx}, \quad (7)$$

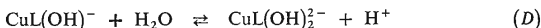
$$A = \varepsilon_2 \cdot c_M - (A - \varepsilon_1 \cdot c_M) [H]^x / K_{dx}, \quad (8)$$

wo die Dissoziationskonstante  $K_{dx} = [ML(OH)_x]^x [H]^x / [ML]$  und  $\varepsilon_2$  den Molarabsorptionskoeffizienten des zweiten Komplexes bedeuten. Die logarithmische Analyse auf Grund der Beziehung (6) analogen Beziehung gibt Geraden mit dem Richtungskoeffizienten  $x = 0,96 - 1,00$  und es muß das Gleichgewicht (C)



in Betracht gezogen werden.

Auch die Analyse des dritten steigenden Astes der  $A$ -pH-Kurve weist darauf hin, daß die Bildung eines höheren Hydroxochelats unter Abspaltung eines Protons ( $x = 0,96 - 0,98$ ) auf Grund des Gleichgewichtes (D)



verläuft. Die ausgewerteten Gleichgewichts- und Stabilitätskonstanten der Chelate zusammen mit den Definitionsbeziehungen sind in Tabelle II angeführt.

TABELLE II

Gleichgewichts- und Stabilitätskonstanten der Kupfer(II)-chelate

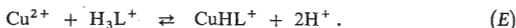
Gleichgewicht	Konstante	log der Konstanten	
		Cu-I	Cu-II
$[CuHL] [H]^2 / [Cu] [H_3L]$	$k_{12H}$	—	— 3,96
$[CuHL] [H] / [Cu] [H_2L]$	$k_{11H}$	— 0,86	—
$[CuHL] / [Cu] [HL]$	$\beta_{1H}$	6,13	8,94
$[CuL] [H] / [CuHL]$	$K_{Ka}$	— 3,90	— 3,63
$[CuL] / [Cu] [L]$	$\beta_1$	11,32	16,11
$[CuL(OH)] [H] / [CuL]$	$K_{d1}$	— 5,92	— 7,30
$[CuL(OH)] / [CuL] [OH]$	$k_{1OH}$	8,02	6,64
$[CuL(OH)] / [Cu] [L] [OH]$	$\beta_{1OH}$	19,3	22,75
$[CuL(OH)_2] [H] / [CuL(OH)]$	$K_{d2}$	— 10,26	— 10,20
$[CuL(OH)_2] / [CuL(OH)] [OH]$	$k_{2OH}$	3,70	3,74
$[CuL(OH)_2] / [Cu] [L] [OH]^2$	$\beta_{2OH}$	23,0	26,5

Gleichgewichte im System  $\text{Cu}^{2+}$ -Iminodiacethoxamsäure

Die  $A$ -pH-Kurven bei Lösungen mit Reagensüberschuß weisen auf die Bildung dreier Chelate hin (Abb. 3). Dabei sind die einzelnen steigenden Äste der  $A$ -pH-Kurven deutlich durch horizontale Teile abgegrenzt. Die optischen Eigenschaften des im pH-Bereich von 5–6 existierenden Chelats sind dem weiteren, im pH-Bereich um 9 existierenden sowohl durch die Lage des Absorptionsmaximums als auch durch den Molarabsorptionskoeffizienten sehr ähnlich. Der gegenseitige Übergang dieser beiden Chelate liegt in der Umgebung des pH-Wertes 7, dem auch der isosbestische Punkt bei 585 nm entspricht. Dem Übergang der Chelate im pH-Bereich um 10,2 entspricht ein zweiter isosbestischer Punkt bei 650 nm.

Die Transformationen für den ersten ansteigenden Teil des Astes der  $A$ -pH-Kurve für die  $\text{H}_3\text{L}^+$ -Reaktion unter Verwendung der Beziehungen (1) und (2) sind bei verschiedenem Reagensüberschuß nur für das in Betracht gezogene Gleichgewicht (A), jedoch unter Abspaltung zweier Protonen und Bildung des protonisierten Chelats linear. Die Ergebnisse der graphischen Analyse sind in Tabelle III angeführt.

Der zweite Teil des ersten steigenden Astes der  $A$ -pH-Kurve wurde auf Grund der die Bildung eines „normalen“ Chelats (Richtungskoeffizient der logarithmischen Analyse nach (6)  $x = 0,98 - 1,02$ ) voraussetzenden Beziehungen (3) und (4) analysiert. Es erfolgt also in der Lösung zuerst Bildung des protonisierten Chelats auf Grund des Gleichgewichtes (E) und dann die Bildung eines normalen Chelats auf Grund des Gleichgewichtes (B).



Die graphische Analyse des zweiten steigenden Astes der  $A$ -pH-Kurve im pH-Bereich von 6,5–8,5 auf Grund der Beziehung (7) und (8) ist für das Gleichgewicht (C),

TABELLE III

Ergebnisse der graphischen Analyse des ersten ansteigenden Astes der  $A$ -pH-Kurve im System  $\text{Cu-II}$

$c_M 2,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ; 585 nm;  $p = c_L/c_M$ .

$p$	Beziehung	$\epsilon_{1H}$	$\log k_{11H}$	Beziehung	$\epsilon_1$	$\log K_{Ka}$
10	(1)	45,9	-4,00	(2)	91,0	—
10	(2)	46,0	-3,98	(3)	91,7	-3,58
				(4)	92,0	-3,56
20	(1)	47,5	-3,92	(4)	90,0	-3,60
20	(2)	47,2	-3,92	(1)	89,2	—



nicht aber für die Bildung des Chelats  $ML_2$  linear. Auch die graphische Analyse des dritten steigenden Astes der  $A$ -pH-Kurve für 585 nm ist bei Verwendung der Beziehung (7), (8), aber auch für die sinkenden  $A$ -pH-Kurven bei 750 nm linear. Die logarithmische Analyse dieser Äste der  $A$ -pH-Kurven gibt in beiden Fällen Geraden, deren Richtungskoeffizienten im Bereich  $x = 0,94-1,00$  liegen. Diese Tatsache weist wie beim  $Cu-I$ -System auf die sukzessive Bildung von Hydroxochelaten auf Grund der Reaktionen (C) und (D) hin.

Die Abhängigkeit der Lösungsabsorbanz von der Ligandenkonzentration bei konstantem  $c_M$  hat für den pH-Wert 4,0 Exponentialcharakter. Die Zusammensetzung des Chelats  $ML_n$  und sein Molarabsorptionskoeffizient wurden durch graphische Analyse der  $A$ - $c_L$ -Kurve nach Beziehung (9) und (10) ermittelt.

$$c_M/(A - \varepsilon_M \cdot c_M) = 1/(\varepsilon_n - \varepsilon_M) + 1/(c_L - n\alpha)^n \cdot (\varepsilon_n - \varepsilon_M) \cdot \gamma_n, \quad (9)$$

$$A = \varepsilon_n \cdot c_M + (A - \varepsilon_M \cdot c_M)/(c_L - n\alpha)^n \cdot \gamma_n, \quad (10)$$

wo  $\alpha = (A - \varepsilon_M \cdot c_M)/(\varepsilon_n - \varepsilon_M)$ ,  $\gamma_n = [ML_n]/[M]_0 [L]_0^n$ ,  $\varepsilon_M$  und  $\varepsilon_n$  den Molarabsorptionskoeffizienten des hydratisierten Metallions, ggf. des Chelats und  $[M]_0$ , ggf.  $[L]_0$  die Molargesamtkonzentrationen des in das Chelat nicht gebundenen Kations, ggf. Liganden bedeuten. Diese Analyse ist für die Bildung des Chelats  $ML$  linear; es erfolgt also nicht, wie sich vielleicht erwarten ließe, Bildung des zweikernigen Chelats mit der Zusammensetzung  $M_2L$ . Die Zusammensetzung der in den Lösungen bei den pH-Werten 6,0 und 11,6 existierenden Chelate (Abb. 4) entspricht auch dem Verhältnis =  $M : L = 1 : 1$ .

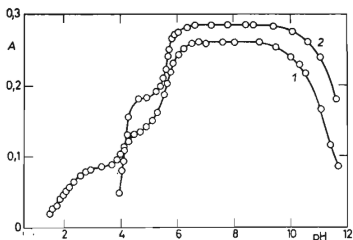


ABB. 6

$A$ -pH-Kurven der Eisen(III)-chelate

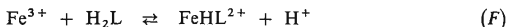
Kurve 1 (Fe-I),  $c_M 1,5 \cdot 10^{-4}M$ ,  $c_L 1,5 \cdot 10^{-3}M$ , 443 nm,  $l$  1 cm. Kurve 2 (Fe-II),  $c_M 1,0 \cdot 10^{-4}M$ ,  $c_L 1,0 \cdot 10^{-3}M$ , 538 nm,  $l$  1 cm.

Durch die Papierelektrophorese wird für den pH-Bereich 4–6,5 die Bildung eines elektroneutralen Chelats bestätigt; für  $\text{pH} > 7$  wächst dann sukzessive die relative Anodenbeweglichkeit, die für den pH-Wert 11 den Wert  $U = -0,75$  erreicht. Auf Grund dieser relativen Beweglichkeit und des Molekulargewichtes des Chelats kann ihm die Ladung  $-2$  zugesprochen werden. Die Gleichgewichts- und Stabilitätskonstanten der Chelate sind in Tabelle II angeführt.

*Gleichgewichte im System  $\text{Fe}^{3+}$ -N-Carboxymethyliminoacethydroxamsäure*

Sämtliche Absorptionskurven der Chelate im Bereich von 400–650 nm zeigen im pH-Bereich von 4–10 ein Absorptionsmaximum bei 443 nm. Nur die Lösungen im sauren Bereich mit  $\text{pH} < 3$  weisen das Absorptionsmaximum bei der höheren Wellenlänge in der Umgebung von 480 nm auf. Die ausgewertete  $A$ -pH-Kurve mit zehnfachem Reagensüberschuß ist in Abb. 6 veranschaulicht.

Die Kurven der Absorbanzabhängigkeit von der Reagenskonzentration haben für den pH-7,5 Exponentialcharakter. Ihre graphische Analyse mit Hilfe der Beziehungen (9) und (10) ist nur für die Zusammensetzung  $M : L = 1 : 1$  linear (Abb. 7). Die gleiche Zusammensetzung haben auch die bei den pH-Werten 3 und 4,8 beständigen Chelate. Auf Grund dieser Tatsachen wurde der erste ansteigende Ast der  $A$ -pH-Kurve der graphischen Analyse unterworfen. Da im pH-Bereich von 1,5–2,5 das Reagens sowohl in der  $\text{H}_3\text{L}^+$ -Form als auch in der  $\text{H}_2\text{L}$ -Form zugegen ist, wurden für die Reaktion (F)



die Beziehungen (1), (2) und (5) und für die Reaktion (G)

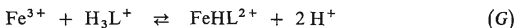


TABELLE IV

Ergebnisse der graphischen Analyse des ersten ansteigenden Astes der  $A$ -pH-Kurve im System Fe-L

$c_M = 3,0 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $c_L = 3,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ; 443 nm.

Beziehung	$\epsilon_{1\text{H}}$	$\log k_{11\text{H}}$	$\log k_{12\text{H}}$	Beziehung	$\epsilon_1$	$\log K_{\text{Ka}}$
(1)	382	1,53	—	(3)	614	-2,33
(2)	380	1,55	—	(4)	616	-2,36
(11)	384	—	-0,22	(3) <sup>a</sup>	604	-2,40
(12)	386	—	-0,24	(4) <sup>a</sup>	608	-2,41

<sup>a</sup>  $c_M 1,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ;  $c_L 1,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ .

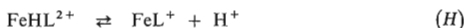
die Beziehungen (11) und (12)

$$c_M/A = 1/\varepsilon_{1H} + [H]^2 (K_{30}/[H] + 1)/k_{12H} \cdot c_L \cdot \varepsilon_{1H}, \quad (11)$$

$$A = \varepsilon_{1H} \cdot c_M - [H]^2 \cdot A(K_{30}/[H] + 1)/k_{12H} \cdot c_L \quad (12)$$

herangezogen. Diese Transformationen zeigen für verschiedene Ligandenkonzentrationen linearen Verlauf. Die logarithmische Analyse gibt nach der Korrektur auf die Reagensdissoziation für das Gleichgewicht (F) Geraden mit dem Richtungskoeffizienten  $x = 0,98$  und für die Gleichung (G) Geraden mit dem Richtungskoeffizienten  $x = 1,96-2,00$ . Die aus der graphischen Analyse ermittelten Molarabsorptionskoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten sind in Tabelle IV angeführt.

Die Analyse des zweiten ansteigenden Teiles der  $A$ -pH-Kurve wurde auf Grund der beim Gleichgewicht (B) angeführten Beziehungen vorgenommen. Die Transformationen (3) und (4) weisen linearen Verlauf auf, ebenso gibt die logarithmische Analyse (5) Geraden mit dem der Zahl eins nahen Richtungskoeffizienten ( $x = 0,95-1,09$ ), so daß für Lösungen mit pH-Werten 2-3 das Gleichgewicht (H)



geschrieben werden kann.

Da auf Grund der Molverhältnisse auch beide weiteren Reaktionsprodukte die Zusammensetzung  $M : L = 1 : 1$  aufweisen, müssen die zur schrittweisen Hydroxo-

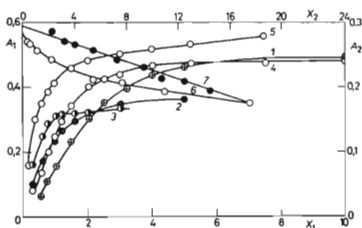
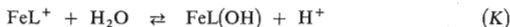


Abb. 7

Molverhältnisse des Systems Fe-II und Fe-I und graphische Analyse der  $A$ - $c_L$ -Kurven des Systems Fe-I

Kurve 1-4: System Fe-II, Kurve 5 System Fe-I, Kurve 6, 7: graphische  $A$ - $c_L$ -Analyse. Kurve 1 pH 6,2,  $c_M 1,7 \cdot 10^{-4} M$ , 538 nm, 2 pH 4,9,  $c_M 1,0 \cdot 10^{-4} M$ , 538 nm, 3 wie 2, aber 450 nm, 4 pH 8,5,  $c_M 8,33 \cdot 10^{-5} M$ , 538 nm. Kurven 1-4  $x_1 = c_L/c_M$ , 11 cm, 5  $x_1 = c_L/c_M$ , 6  $x_2 = A \cdot 10^{-2}/c_L$ , 7  $x_2 = A \cdot 10^{-6}/c_L^2$ , Kurven 5-7 pH 7,5,  $c_M 1,67 \cdot 10^{-4} M$ , 443 nm, 12 cm; Kurven 1, 4, 5 Stufe  $A_1$ , 2, 3, 6, 7 Stufe  $A_2$ .

chelatabildung führenden Gleichgewichte in Betracht gezogen werden. Hierbei ist die graphische Analyse des zweiten ansteigenden Astes der  $A$ -pH-Kurve (Beziehungen (7) und (8)) für das Abspalten eines Protons linear (Richtungskoeffizient der Geraden der logarithmischen Analyse  $x = 0,96-0,98$ ); die Analyse des dritten ansteigenden Astes der  $A$ -pH-Kurve ist für das Abspalten zweier Protonen linear ( $x = 1,88-2,12$ ). Es verläuft also in Lösungen mit Reagensüberschuß im pH-Bereich von 3,8–4,9 die Reaktion (K)



in Lösungen mit dem pH-Bereich 5,2–6 die Reaktion (L)



Die Mittelwerte der Gleichgewichts- und Stabilitätskonstanten sind in Tabelle V zusammengefaßt.

#### Gleichgewichte im System $\text{Fe}^{3+}$ -Iminodiacethydroxamsäure

Zum Unterschied vom Reagens I erfolgt in diesem System die Bildung eines intensiv violettgefärbten Reaktionsproduktes, wobei die Absorptionskurven in Abhängigkeit vom pH-Wert oder der Reagenskonzentration stets nach sechzigminütiger Stabilisierung gemessen wurden. Der Verlauf der  $A$ -pH-Kurve der Lösungen mit zehnfachem Reagensüberschuß (Abb. 6) deutet auf die Bildung zweier Chelate hin.

Die für  $\lambda_{\text{max}}$  ausgewerteten Kurven der Molverhältnisse zeigen Exponentialcharakter (Abb. 7). Einzig für das beim pH-Wert 4,9 entstehende Chelat kann die Zusam-

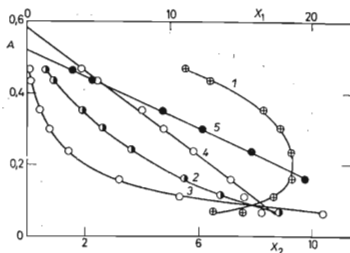


ABB. 8

Graphische Analyse der  $A$ - $c_L$ -Kurven des Systems Fe-II

$c_M = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ; pH 6,2, 538 nm. Kurve 1  $x_2 = A \cdot 10^{-2}/c_L$ , 2  $x_2 = A \cdot 10^{-6}/c_L^2$ , 3  $x_2 = A \cdot 10^{-10}/c_L^3$ , 4  $x_2 = A \cdot 10^{-4}/c_L^2$ , 5  $x_1 = A \cdot 10^{-4}/(c_L - 3A/e_2)^2$ .

mensetzung  $M : L = 1 : 1$  direkt bestimmt werden. Der Verlauf dieser Kurven deutet jedoch bereits auf die Abwesenheit des Chelats  $M_2L$  hin.

Für die pH-Werte 6,2 und 8,5 wurden die  $A-c_L$ -Kurven auf Grund der Abhängigkeiten (9) und (10) analysiert und sämtliche Transformationen sind, wie Abb. 8 zeigt, für  $n = 1$ ,  $n = 2$  und  $n = 3$  nichtlinear. Lediglich die die Bildung eines zweikernigen Chelats voraussetzenden Transformationen mit der Zusammensetzung  $M : L = 2 : 3$  zeigen linearen Verlauf (Kurve 4, 5). Vollkommen analogen Verlauf weisen auch die für den pH-Wert 8,5 ausgewerteten Transformationen auf.

Durch die Ergebnisse der Papierelektrophorese der Lösungen im System Fe-II wird im pH-Bereich von 6–10 eindeutig auf die Existenz eines elektroneutralen Chelats hingewiesen; im pH-Bereich von 4–5 wird lediglich ein der Ladung +1 für das Chelat ML entsprechender geringfügiger Haltepunkt bei der Beweglichkeit  $U \approx 0,5$  verzeichnet.

Die graphische Analyse des ersten ansteigenden Astes der  $A$ -pH-Kurve für die Reaktion der protonisierten Form des Reagens  $H_3L^+$  und für die Bildung des Chelats ML bei Verwendung der analogen Beziehungen wie (1) und (2) ist lediglich unter Voraussetzung der Abspaltung dreier Protonen linear ( $\log$ . Analyse  $x = 3,0-3,2$ ), so daß in Lösungen mit pH-Werten von 3,8–5 die Reaktion (M)



verläuft.

Der zweite ansteigende Ast der  $A$ -pH-Kurve wurde auf Grund der Beziehungen für die Hydroxochelatbildung (7) und (8), bzw. für die Bildung des Chelats  $ML_2$

TABELLE V

Gleichgewichts- und Stabilitätskonstanten der Eisen(III)-chelate der N-Carboxymethylaminoacethydroxamsäure

Gleichgewicht	Konstante	log der Konstanten
$[FeHL][H]/[Fe][H_2L]$	$k_{11H}$	1,54
$[FeHL][H]^2/[Fe][H_3L]$	$k_{12H}$	— 0,23
$[FeHL]/[Fe][HL]$	$\beta_{1H}$	10,62
$[FeL][H]/[FeHL]$	$K_{Ka}$	— 2,35
$[FeL]/[Fe][L]$	$\beta_1$	15,26
$[FeL(OH)][H]/[FeL]$	$K_{d1}$	— 4,22
$[FeL(OH)]/[FeL][OH]$	$k_{1OH}$	9,74
$[FeL(OH)]/[Fe][L][OH]$	$\beta_{1OH}$	25,0
$[FeL(OH)_3][H]^2/[FeL(OH)]$	$K_{d2} \cdot K_{d3}$	—11,14
$[FeL(OH)_3]/[FeL(OH)][OH]^2$	$k_{2OH} \cdot k_{3OH}$	16,8
$[FeL(OH)_3]/[Fe][L][OH]^3$	$\beta_{3OH}$	41,8

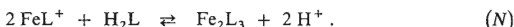
analysiert. Die Abhängigkeit ist für die Abspaltung eines Protons nicht geradlinig, für die Abspaltung zweier Protonen und der Korrektur auf die Reagensdissoziation nähert sie sich jedoch sehr stark einem linearen Verlauf. Erst bei der Verwendung von Transformationen für die Bildung des zweikernigen Chelats (13) und (14) wurde eine geradlinige Abhängigkeit gewonnen. Die Ergebnisse der graphischen Analyse sind in Tabelle VI angeführt.

$$c_M/A = 2/\varepsilon_2 + [H]^2 (1 + [H]/K_{a1}) (A - \varepsilon_{11}c_M)/A \cdot c_L \cdot k_{232} \cdot (\varepsilon_2 \cdot c_M - 2A), \quad (13)$$

$$A = \varepsilon_2 \cdot c_M/2 - [H]^2 - (1 + [H]/K_{a1}) (A - \varepsilon_1 \cdot c_M) \cdot (\varepsilon_2 - 2\varepsilon_1)/2c_L \cdot k_{232} \cdot (\varepsilon_2 \cdot c_M - 2A), \quad (14)$$

$$\log \{(A - \varepsilon_1 c_M)/(\varepsilon_2 \cdot c_M - 2A)^2\} = \log k_{232} + 2 \text{ pH} - \log (1 + [H]/K_{a1}) - \log (\varepsilon_2 - 2\varepsilon_1). \quad (15)$$

Die logarithmische Analyse des zweiten ansteigenden Astes der A-pH-Kurve unter Verwendung der Beziehung (15) gibt Geraden mit dem Richtungskoeffizienten  $x = 2,0$ , wodurch das Gleichgewicht unter Bildung des zweikernigen Chelats bestätigt wird



Die Mittelwerte und Definitionsbeziehungen für die einzelnen Konstanten sind in Tabelle VII angeführt.

## DISKUSSION

Beide neu hergestellten Reagentien sind farblose kristallische, in Wasser gut, in Alkohol weniger gut und in Äther unlösliche Substanzen. In reinem Zustand sind sie

TABELLE VI

Ergebnisse der graphischen Analyse der A-pH- und A-c<sub>L</sub>-Kurve im System Fe-II  
c<sub>M</sub> 1,0 · 10<sup>-4</sup> M; 538 nm.

Beziehung	$\varepsilon_1$	$\log k_{13}$	Beziehung	$\varepsilon_2$	$\log k_{232}$
(1)	1 860	-8,82	(14)	5 620	-3,65
(2)	1 830	-8,90	(15)	5 560	-3,68
(9)	1 825 <sup>a</sup>	—	(9)	5 680 <sup>b</sup>	—
(10)	1 840	—	(10)	5 920 <sup>c</sup>	—

<sup>a</sup> pH 4,9; <sup>b</sup> pH 8,5; c<sub>M</sub> 1,70 · 10<sup>-4</sup> M; <sup>c</sup> pH 6,2; c<sub>M</sub> 1,70 · 10<sup>-4</sup> M.

luftbeständig. In wäßrigen Lösungen sind die untersuchten Hydroxamsäuren im sauren und neutralen Medium gegen Hydrolyse einige Tage beständig; im alkalischen Medium ( $\text{pH} > 10$ ) sind sie ähnlich wie die hygroskopischen Natriumsalze dieser Reagentien weniger beständig.

Ebenso wie bei den anderen Aminocarboxylsäuren muß auch bei der N-Carboxymethyliminoacethydroxamsäure in der Lösung die Existenz eines Dipolarions vorausgesetzt werden. Bei der Iminodiacethydroxamsäure sind beide Hydroxamgruppen, zum Unterschied zu den aliphatischen Dihydroxamsäuren, z.B. der Glutarodihydroxamsäure, nicht gleichwertig. Die Verschiedenheit der Azidität beider Hydroxamgruppen kann daher am besten mit der Existenz einer Wasserstoffbrücke erklärt werden.

Die bei der Untersuchung des Reagens *I* im Ultraviolettbereich gewonnenen Ergebnisse weisen auf die große Verwandtschaft des Absorptionsspektrums dieses Reagens mit der Aminoacethydroxamsäure und ihren Derivaten hin<sup>28-30</sup>. In allen Fällen zeigen die Absorptionskurven im sauren Bereich bis zum  $\text{pH} \approx 7$  einen übereinstimmenden Verlauf, wobei das Absorptionsmaximum bereits an der Grenze des Vakuum-Ultraviolettbereiches liegt. Der weitere Teil des Moleküls, mit Ausnahme der Hydroxamgruppe, beeinflußt also die Lage des Absorptionsmaximums nur minimal, Protonisierung des Aminostickstoffs, bzw. Deprotonisierung der Carboxylgruppe macht sich in diesem Bereich nicht geltend. Auf Grund der Analogie bei den aromatischen Hydroxamsäuren<sup>31-33</sup> muß, wie auch durch die Infrarotspektren des untersuchten Reagens bestätigt wurde, im sauren und neutralen Medium die Keto-Form der Hydroxamgruppe in Betracht gezogen werden.

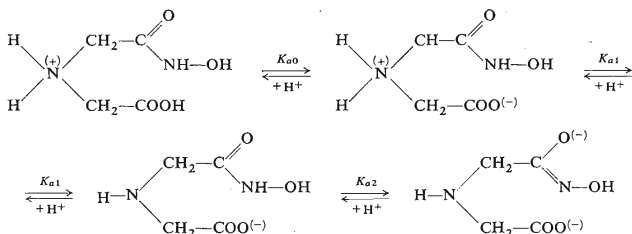
Durch Alkalisierung der Lösungen erfolgt beim Reagens *I* Bildung des Absorptionsmaximums in der Umgebung von 217 nm. Dieses Absorptionsmaximum kann dem Chromophor  $\text{=N-CH}_2\text{-C=N-O}$  und demnach der Enol-Form des Reagens zugeschrieben werden. Ein Hypsochromeffekt kann beim zweiten Absorptionsmaximum des Anions in diesem Fall nicht beobachtet werden, ist aber im Vakuumultraviolettbereich zu erwarten. Daß beim Anion zum Unterschied von der Säure zwei Absorptionsmaxima existieren, wird durch die Absorptionskurven des Reagens *II* bewiesen (Abb. 1), wobei das eine Maximum einen hypsochromen Effekt ( $\lambda_{\text{max}}$  200 nm), das zweite einen bathochromen Effekt ( $\lambda_{\text{max}}$  280 nm) gegenüber der Säure ( $\lambda_{\text{max}}$  213 nm) aufweist.

TABELLE VII

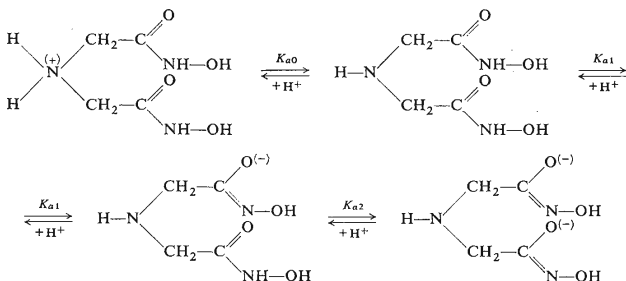
Gleichgewichts- und Stabilitätskonstanten von Eisen(III)-chelaten der Iminodiacethydroxamsäure

Gleichgewicht	Konstante	log der Konstanten
$[\text{Fe}] [\text{H}]^3 / [\text{Fe}] [\text{H}_3\text{L}]$	$k_{13}$	-8,89
$[\text{FeL}] / [\text{Fe}] [\text{L}]$	$\beta_1$	14,80
$[\text{Fe}_2\text{L}_3] [\text{H}]^2 / [\text{FeL}]^2 [\text{H}_2\text{L}]$	$k_{232}$	-3,64
$[\text{Fe}_2\text{L}_3] / [\text{Fe}]^2 [\text{L}]^3$	$\beta_{23}$	44,0

Durch Auswertung der Ultraviolettabsorptionskurven beider Reagentien als Abhängigkeit  $A = f(\text{pH})$  wurde festgestellt, daß die Änderung des Absorptionsspektrums im gleichen pH-Bereich wie der Puffrierbereich der potentiometrischen Titrationskurve für die Berechnung der Dissoziationskonstanten liegt, die sich auf die Hydroxamgruppe beziehen. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß die Änderung der Keto-Struktur der Reagentien in die Enol-Struktur gleichzeitig mit dem Abspalten des Protons aus der Hydroxamgruppe verläuft; dies wird durch die Übereinstimmung der potentiometrisch und spektrometrisch gewonnenen Dissoziationskonstanten bestätigt (Tab. I). Auf Grund der angeführten Tatsachen kann die Reagensdissoziation folgendermaßen ausgedrückt werden:



SCHEMA 1



SCHEMA 2

### Kupferchelate

Wie sich aus der Tabelle VIII ergibt, bilden beide Reagentien im gesamten pH-Bereich vier Chelate, die sich bei den einzelnen Reagentien weder durch die Zusammen-



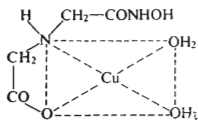
setzung noch durch die Ladung unterscheiden und nur im Verhältnis  $M : L = 1 : 1$  vertreten sind. Demgegenüber bildet die zugrundeliegende Carboxylsäure (Imino-diessigsäure) sowie die nur die Hydroxamgruppe enthaltenden Verbindungen auch ein Chelat mit der Zusammensetzung  $CuL_2$ .

TABELLE VIII

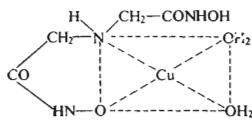
Absorptionsmaxima und Molarabsorptionskoeffizienten der Kupfer(II)-chelate mit dem Reagens

Chelat	I		II	
	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon$ , $cm^2 \text{ mmol}^{-1}$	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon$ , $cm^2 \text{ mmol}^{-1}$
$CuHL^+$	760	40,4	680	57
$CuL^0$	650	72,0	585	91,5
$CuL(OH)^-$	600	79,0	615	93,0
$CuL(OH)_2^{2-}$	560	112,5	560	123

Die Stabilität der protonisierten Chelate weist ungefähr den halben Stabilitätswert der „normalen“ Chelate auf; dies deutet auf das Schließen nur eines Chelatringes unter Teilnahme des Aminostickstoffs als Donor hin. Es kann also keine Struktur vorausgesetzt werden, welche der der protonisierten Chelate der Iminodiessigsäure und ihren Derivaten ähnlich ist, wo die Bindung beider Carboxylgruppen ohne Beteiligung des protonisierten quarternären Stickstoffs erfolgt. In einem solchen Fall müßten die Stabilitäten der untersuchten protonisierten Chelate weit kleiner und der Stabilität des Chelats der Glutarsäure ( $\log \beta_1 = 2,4$ ) näher sein. Ihre Stabilität nähert sich aber eher der des Kupfer(II)-chelats der Aminoessigsäure ( $\log \beta_1 = 8,38$ ), die als typischer Repräsentant der Koordination der Amino- und Carboxylgruppe gilt. Aus den gewonnenen Daten kann jedoch auch die zweite Möglichkeit nicht vollständig ausgeschlossen werden, nämlich die Chelatisierung der Hydroxamgruppe als solchen ohne Beteiligung des Aminostickstoffs (beim Reagens I auch der dissoziierten Carboxylgruppe), so wie dies auch bei der Acethydroxamsäure ( $\log \beta_1 = 7,9$ ) der Fall ist. Die Struktur der protonisierten Chelate kann nachfolgend veranschaulicht werden.

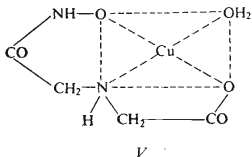


III



IV

Beim Abspalten der Protonen aus diesen Chelaten bei pH-Werten von 3,6–3,9 erfolgt durch Schließen eines weiteren Chelatringes Bildung der „normalen“ Chelate.



V

Die angeführten Angaben über die einzelnen Chelate wurden durch Auswertung der Absorptionskurven der Lösungen mit Reagensüberschuß gewonnen. In Lösungen mit Überschuß an Metallion erfolgt jedoch Entstehen von Chelaten der gleichen Zusammensetzung  $\text{CuL}$ , jedoch mit anderer struktureller Anordnung. Das Entstehen des Chelates  $\text{Cu}_2\text{L}$  wurde in keinem Fall nachgewiesen.

Die Chelate 1 : 1 können auch als Protonengeber fungieren und das Entstehen von Hydroxochelaten beider Reagentien im gleichen pH-Intervall kann am besten mit ihrer gleichen Konstitution erklärt werden, wo anstelle des Wassermoleküls die Hydroxidgruppe gebunden ist. Das gleiche kann von den Chelaten  $\text{CuL}(\text{OH})_2^-$  gesagt werden.

### *Eisen(III)-chelate*

Das Reagens *I* gibt im gesamten pH-Bereich lediglich wasserlösliche Chelate mit der Zusammensetzung  $\text{M} : \text{L} = 1 : 1$ . Demgegenüber bildet die nichtsubstituierte Aminoacethydroxamsäure ähnlich wie die aliphatischen und aromatischen Hydroxamsäuren mit  $\text{Fe(III)}$  stufenweise Chelate mit der Zusammensetzung  $\text{ML}$ ,  $\text{ML}_2$  und  $\text{ML}_3$ . Hierbei unterscheiden sich die untersuchten Hydroxochelate des Reagens *I* durch ihr Absorptionsspektrum vom normalen Chelat, bzw. voneinander sehr wenig (Tab. IX) und sind damit sehr ähnlich den Chelaten der *N*-(2-Hydroxyäthyl)-*N*-(carboxymethyl)aminoacethydroxamsäure<sup>29</sup> und der *N,N*-Bis(2-hydroxyäthyl)-aminoacethydroxamsäure<sup>30</sup>.

Anders verhält sich die Iminodiacethydroxamsäure, die mit  $\text{Fe(III)}$  neben dem Chelat  $\text{FeL}^+$  das zweikernige Chelat  $\text{Fe}_2\text{L}_3$  mit einem ausgeprägten Absorptionsmaximum bei 538 nm bildet. Damit ähnelt dieses Chelat eher den Eisen(III)-chelaten der Acethydroxamsäure ( $\lambda_{\text{max}}$  505 nm), bzw. anderen Hydroxamsäuren, die sich über zwei Sauerstoffatome der Hydroxamgruppe ( $\lambda_{\text{max}}$  510–530 nm) koordinieren.

TABELLE IX

Absorptionsmaxima und Molarabsorptionskoeffizienten der Eisen(III)-chelate mit dem Reagens

Chelat	I		II	
	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon$ , cm <sup>2</sup> mmol <sup>-1</sup>	$\lambda_{\max}$ , nm	$\epsilon$ , cm <sup>2</sup> mmol <sup>-1</sup>
FeHL <sup>2+</sup>	480	372	—	—
FeL <sup>+</sup>	443	610	538	1 840
FeL(OH) <sup>0</sup>	443	1 002	—	—
FeL(OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	443	1 730	—	—
Fe <sub>2</sub> L <sub>3</sub> <sup>0</sup>	—	—	538	5 700

Sämtliche Eisen(III)-chelate des Reagens *I* sind stabiler als die der Zusammensetzung nach entsprechenden Kupfer(II)-chelate. Demgegenüber ist das Eisen(III)-chelate der Iminodiacetohydroxamsäure weniger stabil als beim Reagens *I*, wiewohl dies auf Grund der Basizität der Reagentien und bei der Möglichkeit der Bindung zweier Hydroxamgruppen umgekehrt sein sollte. Dieses Chelat ist sogar weniger stabil als das seiner Zusammensetzung nach entsprechende Kupfer(II)-chelate. Diese Tatsache sowie das unterschiedliche Absorptionsspektrum im Vergleich mit den Chelaten des Reagens *I* deutet auf seine andersgeartete Strukturanordnung hin und es muß vorausgesetzt werden, daß sich, wie dies bei der Acetohydroxamsäure der Fall ist, zumindest eine Hydroxamgruppe in der Art der Chelatbildung ohne Beteiligung des Aminostickstoffs bindet. Bei Erhöhung des pH-Wertes der Lösungen erfolgt beim System Fe-*II* weder schrittweises Entstehen von Hydroxochelaten noch Bildung der höheren Chelate FeL<sub>2</sub> und FeL<sub>3</sub>; ebensowenig wurde die Existenz des Chelats Fe<sub>2</sub>L, wie es bei der Oxaldihydroxamsäure entsteht<sup>34</sup>, nachgewiesen. Es wurde die Existenz des Chelats Fe<sub>2</sub>L<sub>3</sub>, das auf Grund von elektrophoretischen Messungen im weiten pH-Bereich elektroneutral und beständig ist, bestätigt. Die Struktur dieses Chelats läßt sich am besten so erklären, daß sich bei beiden Zentralionen zwei Reagensmoleküle — immer mittels zweier Sauerstoffatome der Hydroxamgruppe — mit beiden Hydroxamgruppen koordinieren, das dritte Reagensmolekül stets mittels einer Hydroxamgruppe die verbleibenden zwei Koordinationsstellen ausfüllt und auf diese Weise eine Verbindungsbrücke zwischen den Zentralatomen bildet.

## LITERATUR

1. Schwarzenbach G., Kampitsch E., Steiner R.: *Helv. Chim. Acta* 28, 1113 (1945).
2. Chabereck S., Martell A. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 5052 (1952).
3. Jokl V., Majer J., Mazáčková M.: *Chem. zvesti* 22, 15 (1968).
4. Karlíček R., Špringer V., Majer J.: *Acta Fac. Pharm. Bohemoslov.* 14, 117 (1967).
5. Thompson L. C.: *Inorg. Chem.* 1, 490 (1962).
6. Kostromina N. A., Romanenko E. D.: *Ž. Neorgan. Chim.* 13, 1848 (1968).
7. Kula R. I.: *Anal. Chem.* 39, 1171 (1967).
8. Jamasaki K., Ito S.: *Proc. Japan Acad.* 42, 1077 (1966).
9. Cooke D. W.: *Inorg. Chem.* 5, 1141 (1966).
10. Schwarzenbach G., Ackermann H., Ruckstuhl P.: *Helv. Chim. Acta* 32, 1175 (1949).
11. Schwarzenbach G., Anderegg G., Schneider W., Senn H.: *Helv. Chim. Acta* 38, 1147 (1955).
12. Schwarzenbach G., Freitag E.: *Helv. Chim. Acta* 34, 1492 (1951).
13. Djatlova N. M., Kabacnik M. I., Medved T. Y., Rudomino M. V., Belugin F. Y.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 161, 607 (1965).
14. Hendrickson H. S.: *Anal. Chem.* 39, 998 (1967).
15. Cartel R. P., Carrol R. L., Irani R. R.: *Inorg. Chem.* 6, 929 (1967).
16. Karlíček R.: *Spectrovision* 23, 7 (1970).
17. Jokl V.: *J. Chromatog.* 13, 451 (1964).
18. Jokl V.: *Proc. 7 ICCS*, S. 336. Stockholm 1962.
19. Sommer L., Jin Tsin-Jao: *Chem. listy* 55, 576 (1961).
20. Sommer L.: *Publ. Fac. Sci. Univ. Brno* 5, No. 1,1 (1964).
21. Hnilíčková M., Sommer L.: *diese Zeitschrift* 26, 2189 (1961).
22. Sommer L., Šepel T., Kuřilová L.: *diese Zeitschrift* 30, 3426 (1965).
23. Job P.: *Ann. Chim. (Paris)* [10] 9, 113 (1928).
24. Yoe J. H., Jones A. I.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 16, 111 (1944).
25. Heller J., Schwarzenbach G.: *Helv. Chim. Acta* 34, 1876 (1951).
26. Čihalík J.: *Potentiometrie*, S. 232. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1961.
27. Jaffé H. H., Orchin M.: *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, S. 563. Wiley, New York 1962.
28. Majer J., Pikulíková Z., Špringer V.: *Acta Fac. Pharm. Bohemoslov.* 12, 131 (1966).
29. Majer J., Karlíček R., Kopecká B.: *diese Zeitschrift* 35, 1066 (1970).
30. Karlíček R., Majer J.: *diese Zeitschrift* 36, 101 (1971).
31. Plapinger R. E.: *J. Org. Chem.* 24, 802 (1959).
32. Exner O., Holoubek J.: *diese Zeitschrift* 30, 940 (1965).
33. Exner O., Simon W.: *diese Zeitschrift* 30, 4078 (1965).
34. Monnier D., Jegge C.: *Helv. Chim. Acta* 40, 513 (1957).

Übersetzt von K. Grundfest.