

KOMPLEXE DES Cu(II) UND Ni(II) MIT OXALAMID-N,N'-DIESSIGSÄURE.

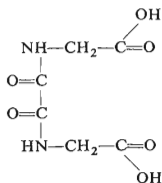
F. ŠPRTA und M. BARTUŠEK

Institut für analytische Chemie,
 Purkyně-Universität 611 37 Brno

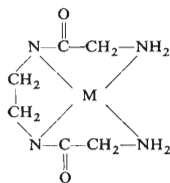
Eingegangen am 15. Juni 1973

Beim Entstehen stabiler Komplexe der Oxalamid-N,N'-diessigsäure mit Cu(II) und Ni(II) wird Wasserstoff aus der Amidogruppe des Reagens abgespalten. Die Ergebnisse der mit Hilfe der Elektrophorese und der potentiometrischen Neutralisationstiteration durchgeführten Untersuchung ermöglichten die Komplexe CuLH^- , $\text{Cu}_2\text{LH}_{-2}$, $\text{Cu}(\text{LH}_{-1})_2^{4-}$, NiLH^- und $\text{Ni}(\text{LH}_{-1})_2^{4-}$ sowie deren Gleichgewichtskonstanten zu bestimmen.

Die laufend verwendeten Chelone wie ÄDTE oder NTA weisen einen merklich basischen Aminostickstoff auf. Bei den Chelonen, bei denen es sich um Derivate der aromatischen Amine, wie beispielsweise die Anilin-,N,N'-diessigsäure handelt, ist die verminderte Aminbasizität mit verminderter Stabilität der Metallchelate verbunden¹; trotzdem bilden diese Chelone mit Kationen der Schwermetalle noch ziemlich stabile Komplexe. Stabile Komplexe wurden mit die Peptido-Gruppe $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}$ enthaltenden Chelonen beschrieben², deren Stickstoff sehr schwach basisch ist. In sauren Lösungen gibt das Zentralatom der Bindung an den Sauerstoff der Peptidogruppe den Vorzug. Die Bindung des Zentralatoms an den Amidostickstoff wurde lediglich im alkalischen Medium bei den Cu(II)- und Ni(II)-Komplexen beobachtet, wobei die Bildung dieser Bindung mit der auch für Biuretreaktionen³ typischen Abspaltung eines Protons aus der Amidogruppe verbunden ist. Bei der in dieser Arbeit untersuchten Oxalamid-N,N'-diessigsäure (OADA, I) handelt es sich um ein potentiell Chelon, bei dem das Entstehen von einigermaßen ähnlichen Verbindungen wie der Kupfer(II)-Komplex des Diglycyläthylendiamins⁴ (II) vorausgesetzt werden kann.



I



II

EXPERIMENTELLER TEIL

Zu den potentiometrischen Titrationsen mit einer 0,1M-NaOH-Maßlösung diente die Apparatur für die automatische potentiometrische Titration ABU 12, TTT 11, PHM 26 und SBR (Radiometer, Kopenhagen) mit Glaselektrode G 202 B und gesättigter Kalomelektrode. Das pH-Meter wurde auf einen Phosphatpuffer vom pH-Wert 6,50 (Radiometer, Kopenhagen) eingestellt. Die Temperatur der zu titrierenden Lösungen betrug $20 \pm 1^\circ\text{C}$ und deren Ionenstärke wurde mittels Kaliumnitrats auf $I = 0,1$ eingestellt. Der Wert der Funktion \bar{z} wurde aus den Titrationskurven berechnet⁵.

Die Elektrophorese nach Jokl⁶ auf 10×20 cm-Schleicher-Schüll-Papier 2043 B verlief 40–60 min bei $i = 75\text{--}100$ mA und einem Spannungsgradienten von 20 V/cm. Als Indikator der Endoosmose diente Brenzcatechin (Detektion mit Fe^{3+}), das Pikrat wies Standardbeweglichkeit auf. Am Start wurden 0,01M Nitratlösungen der untersuchten Metalle in Mengen von 1–2 μl aufgetragen. Die Schwermetallverbindungen wurden mit Ammoniumsulfid nachgewiesen. Bei der aktuellen Beweglichkeit U handelt es sich um das Verhältnis der Bahn der untersuchten Substanz zu der des Standards, das Vorzeichen + oder – zeigt an, daß sich die untersuchte Substanz als Kation oder Anion vorfindet. Die Elektrophorese in der trägerlosen Lösung wurde im 25 cm langen 0,5 cm-Glasrohr beim Spannungsgradienten von 15 V/cm untersucht. Mit Hilfe von 4 Hähnen wurden 3 Kammern zwischen dem Kathoden- und Anodenraum gebildet. Die den Grundelektrolyten und die zu untersuchende Farbverbindung enthaltende Lösung wurde in der mittleren Kammer untergebracht, wobei bei der Elektrophorese der Übergang der farbigen Substanz in die benachbarten Kammern, die ursprünglich den farblosen oder schwach gefärbten Grundelektrolyten enthielten, beobachtet wurden.

Die spektrophotometrischen Messungen wurden mittels des Apparats „Spektromom 201“ (MOM, Budapest) in 1 cm-Küvetten durchgeführt.

Es kamen analysenreine Chemikalien (Lachema, Brno) zur Anwendung. Die 0,1M Ni-, Cu-, Co-, Zn-, Cd- und Ca-Nitratlösungen wurden durch Lösen der Salze in Wasser hergestellt und ihre Konzentration (c_M) wurde mit Hilfe chelatometrischer Titration bestimmt.

OADA-Herstellung nach⁷. 0,1 mol Diäthylloxalat werden mit 0,2 mol Natriumaminoacetat in 100 ml Wasser geschüttelt, bis sich nach ungefähr 10 Minuten die Ester-Phase vollständig löst. Durch Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure scheidet sich das wenig lösliche OADA aus der Lösung aus, nach Rekristallisation aus heißem Wasser gewinnt man weiße, nadelförmige Kristalle in einer Ausbeute von annähernd 70%. Aus der Titration von OADA mit 0,1M-NaOH-Maßlösung unter Verwendung von Phenolphthalein für die zweibasische Säure (H_2L) ergibt sich eine Relativmolekulmasse von 200,0, aus der Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$ wurde $M_r = 204,1$ errechnet.

Herstellung der OADA-salze. Durch Mischen von 0,1M Zn(II)-, Co(II)-, Cu(II)- und Cd(II)-Lösung mit 0,1M- Na_2L wurden Lösungen mit $\text{pH} \approx 5$ im Verhältnis $c_L : c_M = 1 : 2$ und $1,5 : 1$ hergestellt, aus denen kleine kristalline bis amorphe Salzniederschläge ausfielen. Beim blauen Kupfer(II)-salz wird mit bloßem Auge beobachtet, daß es sich bei der Substanz um ein Gemisch zweier Komponenten handelt. Die Analyse dieser Substanzen (Metall chelatometrisch, N durch Elementaranalyse) zeigt das annähernde Verhältnis $M : L = 1 : 1$, nur bei Cu(II) ist es $M : L \approx 2 : 1$. Durch Änderung der Reaktionsbedingung gelang es nicht, reine ML-Salze herzustellen. Das weiße Calciumsalz scheidet sich aus der Lösung mit $\text{pH} \approx 5$ erst nach ungefähr 2 Stunden aus, ihre Zusammensetzung (wieder etwa $M : L = 1 : 1$) unterscheidet sich wesentlich von dem Niederschlag, der durch Ca^{2+} -Zugabe zur ein Gemisch von Oxalat und Glycin enthaltenden Lösung gewonnen wurde. Durch diese Tatsache wird bestätigt, daß OADA in wäßrigen Lösungen schwer hydrolysiert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Mittels Papierelektrophorese wurde die Beweglichkeit des Cu(II)-, Ni(II)- und Co(II)-Komplexes in Abhängigkeit von der OADA-Konzentration beobachtet. Es wurde die Lösung des nicht vollkommen neutralisierten Reagens (Gemisch von L^{2-} und HL^-) verwendet und damit die Puffereinstellung der das Reagens enthaltenden Lösungen auf $pH \approx 4,5$ sichergestellt. Die Messung wurde bei c_L 0, 0,02, 0,05, 0,08 und 0,1M durchgeführt. Der Grundelektrolyt enthielt noch Kaliumnitrat in einer solchen Konzentration, daß $2c_L + c_{KNO_3} = 0,2M$. Durch die Komplexität wird am meisten die Beweglichkeit der Cu-Verbindungen beeinflusst, bei den angeführten c_L -Werten wurden die U-Werte +1,40, -0,30, -0,40, -0,40 und -0,52 gefunden. Geringeren Einfluß hat das Reagens auf die Beweglichkeit von Ni(II) ($U = +1,95, +0,60, +0,10, -0,17$ und $-0,35$) und den geringsten auf die Beweglichkeit von Co(II) ($U = +1,74, +1,01, +0,30, 0$ und 0). Wie die Elektrophorese-Ergebnisse beim pH-Wert 4,5 zeigen, geht Cu(II) bereits bei niedriger Reagenskonzentration sehr leicht in den Anionenkomplex über und bei c_L -Erhöhung ändert sich die Beweglichkeit des Anionenkomplexes bereits nicht mehr wesentlich. Ni(II) bildet Anionenkomplexe nur bei höherem c_L , bei $c_L \leq 0,05M$ überwiegen die Kationen. Beim Co(II) wurde die Bildung des Anionenkomplexes nicht beobachtet, bei niedrigerem c_L überwiegen die Kationen in der Lösung und bei höherem c_L die elektro-neutralen Teilchen.

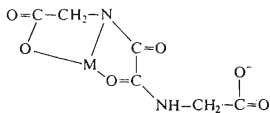
Bei potentiometrischen Neutralisationstitrations wurden die einerseits sich aus dem Reagens H_2L andererseits auch bei der Reaktionen verschieden protonisierter Reagensteilchen mit Metallkationen abspaltenden Wasserstoffionen untersucht. Die Funktion ${}^8L\bar{z}$ gibt die aus dem Teilchen H_2L abgespaltene mittlere Protonenzahl an, ${}^8L\bar{z} = 0$, wenn $c_L = [H_2L]$ und ${}^8L\bar{z} = 2,0$, wenn $c_L = [L^{2-}]$. Bei der Funktion \bar{z} handelt es sich um die mittlere Molzahl der abgespaltenen Wasserstoffionen, die auf ein Mol Metall entfallen. Die Funktion ${}^8L\bar{z}$ ist für die Untersuchung der Komplexe im Bereich der Reagensdissoziation vorteilhaft und die Funktion \bar{z} ist geeignet für Bereiche, in denen sich das freie Reagens in Form von L^{2-} vorfindet und bereits keine weiteren Protone abspaltet. Die OADA-Dissoziationskonstanten $pK_{a1} = 3,06$ und $pK_{a2} = 3,60$ wurden durch Auswertung der potentiometrischen Titrationskurve im pH-Bereich von 2,5-5,0 bei $c_L = 1,6$ mM und $c_M = 0$ bestimmt. Beim pH 6 ist ${}^8L\bar{z} = 2,0$ und beim pH < 11 wurde kein Abspalten weiterer Protonen aus dem L^{2-} -Anion beobachtet. Der zehnfache Co-, Ni- oder Cd-Ionenüberschuß (c_M 16 mM, c_L 1,6 mM) bewirkt bei pH-Werten von 3-5 nur eine sehr geringe Verschiebung der Reagentitrationskurve in den saureren Bereich und beim pH > 5 äußert sich die Hydrolyse durch Niederschlagsbildung. Lediglich in Gegenwart eines Cu(II)-Überschusses erhält man eine vollkommen unterschiedliche Titrationskurve; bei pH-Erhöhung von 3 auf 5 wächst hier der Wert ${}^8L\bar{z}$ von 1 auf 4. Die Cd(II)-, Co(II)- und Zn(II)-Ionen bilden in schwach alkalischen OADA-Lösungen Niederschläge

basischer Salze, beim $\text{pH} > 8$ sind lediglich die Cu(II) - und Ni(II) -Komplexe löslich. Es wurden ursprünglich neutrale Lösungen mit Reagensüberschuß (8,2 bis 32,8 mm Na_2L , c_M 1,6 mm) titriert; die Titration wurde im pH -Bereich von 5–11 untersucht. In Lösungen mit Cu(II) bei pH -Werten von 5–6 ist $\bar{z} = 1,0$, im pH -Bereich von 7–10 werden die Protone abgespalten und \bar{z} wächst bis zum Wert 2,0. In Lösungen mit gleicher Zusammensetzung, in denen Cu(II) durch Ni(II) ersetzt wurde, ist beim $\text{pH} 5-7 \bar{z} = 0$ und beim $\text{pH} 7-11$ wächst die Funktion \bar{z} bis zu $\bar{z} = 2,0$,

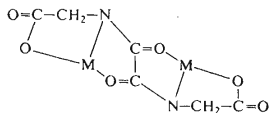
Wie aus diesen Ergebnissen hervorgeht, bilden Cd(II) , Co(II) und Zn(II) mit OADA wenig stabile Komplexe, ihre Zusammensetzung ist wahrscheinlich ML. Diese Komplexe können in nicht ganz reiner Form isoliert werden. Stabilere Komplexe mit OADA geben lediglich Cu(II) und Ni(II) .

Komplexe des OADA mit Cu(II)

In schwachsauren Lösungen mit OADA-Überschuß bildet Cu(II) beim $\text{pH} \approx 5$ ein komplexes Anion, $\bar{z} = 1$ wurde für diese Verbindung potentiometrisch festgestellt. Diese Fakten und die Analogie mit den beschriebenen Verbindungen⁴ des Diglycyläthylen-diamins deuten auf die Verbindung CuLH^-_1 hin, für die III als wahrscheinlichste Formel anzusehen ist. Die quantitative Überführung des Reagens zu CuLH^-_1 entspricht dem Wert ${}_L\bar{z} = 3$, beim $\text{pH} \approx 5$ in Lösungen mit Cu(II) -Überschuß wurde jedoch ${}_L\bar{z} = 4$ gefunden. Wie aus der Formel III hervorgeht, kann der Komplex CuLH^-_1 , wenn ein Proton abgespalten wird, noch ein Cu -Ion koordinieren und es entsteht ein elektroneutrales Teilchen, Cu_2LH^-_2 (IV), in dem beide Zentralatome auf identische Weise gebunden sind. Die Elektroneutralität dieses Moleküls wurde durch trägerlose Elektrophorese bestätigt. Als Grundelektrolyt erwies sich das schwachblaue 0,016M- CuSO_4 , wobei in die mittlere Kammer die markant dunklerblaue Lösung mit dem gleichen c_M , c_L 1,6 mm und $\text{pH} 4,5$ untergebracht war. Selbst nach 30 Minuten Elektrophorese mit Kupferelektroden ($i \approx 10$ mA) wurde keine Verschiebung der intensiv gefärbten Zone beobachtet. Zu Vergleichszwecken wurde unter ähnlichen Bedingungen ein Versuch mit Chromat durchgeführt, dessen Gelbfärbung bereits nach 10 Minuten aus der mittleren Kammer in die in der Nähe der Anode gelegenen vollständig übergeführt wurde.

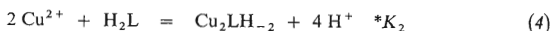
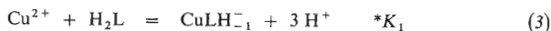


III



IV

Unter der Voraussetzung des Entstehens der CuLH_{-1}^- - und $\text{Cu}_2\text{LH}_{-2}$ -Komplexe müssen in schwachsauren, einen Cu(II)-Überschuß enthaltenden OADA-Lösungen Gleichgewichte ((1)–(4)) angenommen werden.



Die Funktion ${}_L\bar{z}$ ist durch Gleichung (5) definiert, wobei die Ionenladung der Einfachheit halber weglassen ist. Aus dieser Gleichung erhält man nach Umformung und Einführung des Ausdrucks F (Gleichung (6)) die Beziehung (7), deren graphische Transformierung nach (8) die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten $*K_1$ und $*K_2$ gestattet.

$${}_L\bar{z} = \frac{([\text{HL}] + 2[\text{L}] + 3[\text{CuLH}_{-1}] + 4[\text{Cu}_2\text{LH}_{-2}])}{([\text{H}_2\text{L}] + [\text{HL}] + [\text{L}] + [\text{CuLH}_{-1}] + [\text{Cu}_2\text{LH}_{-2}])} \quad (5)$$

$$F = {}_L\bar{z} + ({}_L\bar{z} - 1) K_{a1} [\text{H}]^{-1} + ({}_L\bar{z} - 2) K_{a1} K_{a2} [\text{H}]^{-2} \quad (6)$$

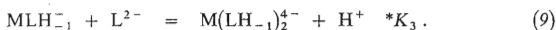
$$F[\text{H}]^3 / ({}_L\bar{z} - 3) [\text{M}] = *K_1 + *K_2 ({}_L\bar{z} - 4) [\text{M}] / (3 - {}_L\bar{z}) [\text{H}] \quad (7)$$

$$F[\text{H}]^3 / ({}_L\bar{z} - 3) [\text{M}] = f [({}_L\bar{z} - 4) [\text{M}] / (3 - {}_L\bar{z}) [\text{H}]] \quad (8)$$

Die ${}_L\bar{z}$ -Werte und $[\text{H}]$ wurden gemessen und aus ihnen F berechnet. Der $[\text{M}]$ -Wert kann aus den gemessenen Größen nicht exakt berechnet werden, weshalb die Approximation $[\text{M}] \approx c_M - c_L$ verwendet wurde, die umso besser entspricht, je größer sich der Unterschied $c_M - 2c_L$ zeigt. Durch Einsetzen der experimentell gemessenen Werte in die Beziehung (8) wurde die Linearabhängigkeit gewonnen. Die Zusammensetzung der titrierten Lösungen und die graphisch berechneten $*K_1$ - und $*K_2$ -Werte sind in Tabelle I angeführt. Zur Präzisierung der Werte dieser Konstanten diente das HALTAFALL-Programm^{9,10}, die Optimalübereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Größen (Abb. 1) wurde bei $*K_1 = 2,8 \cdot 10^{-9}$ und $*K_2 = 7,1 \cdot 10^{-11}$ erreicht, wobei bei diesen Berechnungen keine Approximationen herangezogen wurden.

Die $\bar{z}(\text{pH})$ -Bildungskurve weist im pH-Bereich von 5,3–6,4 ein Plateau mit $\bar{z} = 1,0$ auf, bei höheren pH-Werten steigt der \bar{z} -Wert bis $\bar{z} = 2,0$. Mit wachsendem c_L verschiebt sich die $\bar{z}(\text{pH})$ -Kurve in den saureren Bereich. Die Änderung von c_M bei

konstantem c_L – insofern c_L genügend höher ist als c_M – ruft keine Änderung des Verlaufs der Bildungskurve hervor. Die Abhängigkeit $\log(\bar{L}_z - 1)/(2 - \bar{L}_z) = f(\text{pH})$ bei konstantem c_M und c_L ist linear und weist den Wert des Richtungskoeffizienten in der Nähe von Eins auf, der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Horizontalachse des pH-Wertes stimmt mit $\text{pH}_{\bar{z}=1,5}$, d.h. mit dem pH-Wert, bei dem $\bar{z} = 1,5$ überein. Diese Fakten deuten auf die Reaktion (9) hin, bei der sich ein weiteres Reagens koordiniert und sich ein Proton abspaltet.



Wie die Übereinstimmung der p^*K_3 -Werte bei verschiedenen Konzentrationen bestätigt, verläuft die Reaktion (9) tatsächlich. Diese p^*K_3 -Werte wurden aus $\text{pH}_{\bar{z}=1,5}$ nach Gleichung (10)

$$\text{pH}_{\bar{z}=1,5} = \text{p}^*K_3 - \log(c_L - 1,5c_M) \quad (10)$$

berechnet.

Bei der Papierelektrophorese wurde die Beweglichkeit des Anionenkomplexes bei pH-Werten von 4–5, die sich mit dem Anwachsen der Reagenskonzentration

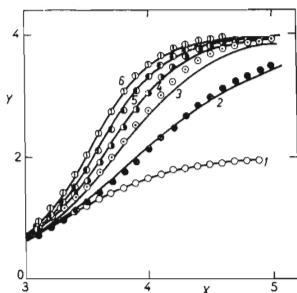


ABB. 1

\bar{L}_z (pH)-Bildungskurven für das System Cu(II)-OADA

$Y = \bar{L}_z$; $X = \text{pH}$; $c_L = 1,60 \text{ mm}$; $c_M(\text{mm})$: 1 0, 2 3,27, 3 6,54, 4 9,81, 5 13,07 und 6 16,34. Die experimentell gefundenen Werte sind mit Punkten bezeichnet. Durch die voll ausgezogenen Kurven wird der Verlauf der mittels Rechners berechneten Funktionen für $*K_1 = 2,8 \cdot 10^{-9}$ und $*K_2 = 7,1 \cdot 10^{-11}$ veranschaulicht.

etwas erhöht, beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß in diesem Medium lediglich bei erheblicher Reagenzkonzentration ein weiterer, nur wenig stabiler Anionenkomplex entsteht. Unter diesen Bedingungen verläuft wahrscheinlich die Reaktion (11), dieses Gleichgewicht wurde jedoch nicht eingehender untersucht;



Es wurde die Absorbanz alkalischer Lösungen mit c_M 1,5 und c_L 3,0 mM gemessen. Der CuLH_{-1} -Komplex beim pH 6,1 zeigt das λ_{max} 715 nm und bei der Wellenlänge des Maximums beträgt $A/c_M = 90 \text{ M}^{-1}$; $\text{Cu}(\text{LH}_{-1})_2^{4-}$ zeigt das Maximum bei 600 nm, $A/c_M = 53 \text{ M}^{-1}$. Das Messen der sauren Lösungen mit Cu(II)-Überschuß ($c_M = 17 \text{ mM}$, $c_L = 1,6 \text{ mM}$) bei verschiedenen pH-Werten weist das Absorptionsmaximum bei 715 nm auf. Bei pH-Werten 3,6, 3,8 und 4,4 beträgt $\bar{L} \approx 2,0, 3,0$ und 3,8, A/c_L nimmt die Werte 40, 102 und 163 M^{-1} an. Dies deutet darauf hin, daß die CuLH_{-1} - und $\text{Cu}_2\text{LH}_{-2}$ -Komplexe das gleiche Absorptionsmaximum und beim Molabsorptionskoeffizienten des zweikernigen Komplexes es sich annähernd um das Zweifache des Koeffizienten für den einkernigen Komplex handelt. Diese Tatsache zeugt von der Gleichwertigkeit beider Cu(II)-Atome im $\text{Cu}_2\text{LH}_{-2}$ und bestätigt damit die Korrektheit der Formel IV.

TABELLE I

Gleichgewichtskonstanten der Komplexe des OADA mit Cu(II) und Ni(II) sowie Konzentrationsbedingungen ihrer Bestimmung

M	$c_M(10^3 \text{ M})$	$c_L(10^3 \text{ M})$	pH	-log K	
Cu	16,34	1,60	3-5	$p^*K_1^a$ 8,66	$p^*K_2^a$ 10,27
	13,07	1,60	3-5	8,64	10,24
	9,81	1,60	3-5	8,64	10,25
	3,3-16,3	1,6	3-5	$p^*K_1^b$ 8,56	$p^*K_2^b$ 10,15
	1,60	7,85	7-10		$p^*K_3^c$ 6,60
	1,70	15,75	7-10		6,72
	1,61	23,68	7-10		6,61
	1,56	30,66	7-10		6,53
Ni	1,81	7,57	7-10,5	$p^*K_4^d$ 8,16	$p^*K_3^c$ 7,60
	1,81	15,18	7-10,5	7,86	7,50
	1,81	22,87	7-10,5	7,82	7,65
	1,81	30,51	7-10,5	7,76	7,60

^a berechnet nach (8) unter Verwendung der Approximation $[M] \approx c_M - c_L$ ^b berechnet unter Verwendung des HALTAFALL-Programms; ^c berechnet nach (10); ^d $\text{pH}_{\bar{z}=0,5} = p^*K_4$.

OADA-Komplexe mit Ni(II)

Die potentiometrische Titration und Elektrophorese ergeben $\bar{z} = 0$ bei pH-Werten von 5–6 und einen elektrisch nichtgeladenen Komplex bei pH-Werten von 4–5 und einem nicht zu großen Reagensüberschuß. Diesen Parametern entspricht der Komplex NiL. Im alkalischen Bereich bei pH-Werten von 7–11 wächst der \bar{z} -Wert von 0 bis 2 und der Verlauf dieser Funktion ändert sich mit der Änderung von c_M nicht, es bilden sich also keine mehrkernigen Komplexe. Der erste Teil der \bar{z} (pH)-Kurve ($\bar{z} < 0,6$ und $\text{pH} < 8,0$) wird von der Änderung des c_L -Wertes nicht beeinflusst. Beim $\text{pH} > 9$ und $\bar{z} > 1,4$ zeigt sich beim Anwachsen des c_L -Wertes markant eine Verschiebung der Bildungskurve in den saureren Bereich. Die Funktion $\log \bar{z}/(1 - \bar{z}) = f(\text{pH})$ weist einen einheitlichen Richtungskoeffizienten auf und den Linearverlauf für $\bar{z} 0,1 - 0,6$; $\text{pH}_{\bar{z}=0,5}$ für $c_L > 0,01M$ ist von c_L unabhängig. Dies deutet auf das Gleichgewicht (12) hin; der Wert der Gleichgewichtskonstante $p^*K_4 = \text{pH}_{\bar{z}=0,5}$.



Die Abhängigkeit $\log (\bar{z} - 1)/(2 - \bar{z}) = f(\text{pH})$ bei konstantem c_L ist für $\bar{z} > 1,4$ linear, hat einen einheitlichen Richtungskoeffizienten und der Wert $\text{pH}_{\bar{z}=1,5}$ verringert sich mit dem Anwachsen des c_L -Wertes. Diese Parameter indizieren das Gleichgewicht (9), seine Gleichgewichtskonstante wurde nach (10) berechnet und die gefundenen Werte p^*K_3 und p^*K_4 sind in Tabelle I angeführt.

TABELLE II

Übersicht der untersuchten Gleichgewichte und ihrer Konstanten

 $\text{H}_2\text{L} = \text{OADA}$; $\text{HR} = \text{Acetylglycin}$

Gleichgewicht	$\log K^a$ $I = 0,1(\text{KNO}_3)$, $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$
$\text{H}_2\text{L} = \text{HL}^- + \text{H}^+$	-3,1
$\text{HL}^- = \text{L}^{2-} + \text{H}^+$	-3,6
$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} = \text{CuLH}^- + \text{H}^+$	-1,9
$\text{CuLH}^- + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu}_2\text{LH}^- + \text{H}^+$	-1,6
$\text{CuLH}^- + \text{L}^{2-} = \text{Cu}(\text{LH}^-)_2 + \text{H}^+$	-6,6
$\text{NiL} = \text{NiLH}^- + \text{H}^+$	-7,8
$\text{NiLH}^- + \text{L}^{2-} = \text{Ni}(\text{LH}^-)_2 + \text{H}^+$	-7,6
$\text{HR} = \text{R}^- + \text{H}^+$	-3,5

^a Sämtliche in dieser Arbeit ermittelten Konstanten sind sog. Mischkonstanten, bei deren Berechnung die Aktivität der Wasserstoffionen und die Konzentration der übrigen Komponenten herangezogen wurden.

Beim Alkalisieren der Lösungen mit $c_M = c_L = 0,05M$ scheidet sich als Hinweis auf die geringe Stabilität des Ni(II)-Komplexes augenblicklich der amorphe Niederschlag des basischen Nickel(II)-salzes aus. Durch die geringe Stabilität des NiL-Komplexes wird auch der abnormale p^*K_4 für $c_L < 0,01M$ (Tab. I) erklärt. Beim Cu(II) sind die OADA-Komplexe in alkalischer Lösung stabiler als beim Ni(II). Beim $c_M = c_L = 0,05M$ scheidet sich aus der alkalischen Lösung des Cu(II)-Komplexes nur eine geringe Menge von basischem Salz aus, und auch das erst nach einigen Stunden.

Das bei der Elektrophorese beobachtete Entstehen eines Anions bei pH-Werten von 4–5 und $c_L > 0,05M$ deutet auf das Entstehen eines weiteren Komplexes hin, und zwar wahrscheinlich auf das bisher nicht eingehender untersuchte NiL_2^{2-} .

Diskussion über die komplexbildenden Eigenschaften des OADA

OADA ist zwar ein Analogon der Äthylendiamin-N,N'-diessigsäure, die geringe Basizität der Amidstickstoffe bewirkt jedoch, daß sich ihre Reaktion von der der Chelone aus der Reihe der Aminocarboxylsäuren wesentlich unterscheidet. Für OADA ist das Abspalten der amidischen Protone bei der Komplexbildung mit Cu(II) und Ni(II) typisch. Wie unsere Versuche mit Acetylglycin, $CH_3-CO-NH-CH_2-CH_2-COOH$, das die „Hälfte“ des OADA-Moleküls vorstellt, zeigten, wird in Gegenwart von Cu(II) im Überschuß (c_L 1,6 mM, c_M 17 mM) das amidische Proton in Lösungen mit $pH \leq 5$ nicht abgespalten. Dieser Unterschied bei den Reaktionen des Acetylglycins und OADA erklären wir mit der Fähigkeit der Reagentien, eine verschiedene Anzahl von Chelatcyclen zu bilden, u.zw. sind beim Acetylglycin nur ein, beim OADA zwei möglich (vgl. III). Durch Schließen zweier Cyclen im Komplex von MLH_{-1}^- mit OADA entstanden Bindungen zwischen dem Zentralatom und dem Liganden, die auch im alkalischen Medium beim Entstehen des Komplexes $M(LH_{-1})_2^{4-}$ erhalten bleiben können. Dem Entstehen des MLH_{-2}^{2-} -Komplexes mit Bindungen, ähnlich wie in Formel II, müßte eine Entkopplung eines der in Formel III angeführten Ringe vorangehen. Da zum Unterschied von Diglycyläthylendiamin OADA weder mit Kupfer noch mit Nickel 1 : 1-Komplexe, in denen sich beide Amidwasserstoffe des Reagens abspalten, bilden, kann man die Struktur III als merklich stabile annehmen.

OADA bildet mit Cu(II) stabilere Komplexe als mit Ni(II), Kupfer(II)-Komplexe MLH_{-1}^- und $M(LH_{-1})_2^{4-}$ bilden sich bei gleichem c_M und c_L in saureren Medien als die entsprechenden Ni(II)-Komplexe (Tab. II).

Abschließend sprechen wir Dr. J. Havel für die uneigennützig Überlassung des HALTAFALL-Programms und Fräulein D. Rab für die Berechnungsdurchführung mittels Rechners „Minsk 22“ unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Djatlova M. N., Temkina V. J., Koplakova I. D.: *Komplexy*, S. 382. Izd. Chimija, Moskau 1970.
2. Motekaitis R. J., Martell A. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4223 (1970).
3. Pfeiffer F., Saure S.: *J. Prakt. Chem.* **157**, 97 (1941).
4. Bai K. S., Martell A. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4412 (1969).
5. Bartušek M.: *diese Zeitschrift* **30**, 2746 (1965).
6. Jokl V., Muchová A.: *Acta Fac. Pharm. Bohemoslov, Bratislava* **14**, 1261 (1967).
7. Kerp W., Unger K.: *Ber.* **30**, 579 (1897).
8. Bartušek M., Havelková L.: *diese Zeitschrift* **32**, 3853 (1967).
9. Ingri N., Kalowicz W., Sillén L. G., Warnquist B.: *Talanta* **14**, 1261 (1967).
10. Havel J., Kubáň V.: *Scripta Fac. Sci. Univ. J. E. Purkyně, Brno, Chemia* **2**, 95 (1972).

Übersetzt von K. Grundfest.