

NITRILOTRIACETHYDROXAMSÄURE, DISSOZIATIONSKONSTANTEN UND REAKTIONEN MIT Cu(II) UND Fe(III)

R. KARLÍČEK

*Institut für analytische Chemie, Pharmazeutische Fakultät, Karlsuniversität,
500 27, Hradec Králové*

Eingegangen am 5. März 1975

Es werden die Herstellung, die azidobasischen und chelatbildenden Eigenschaften des neuen, Hydroxamfunktionsgruppen enthaltenden Polyfunktionsliganden beschrieben. Auf Grund potentiometrischer und spektrophotometrischer Messungen wurden die Dissoziationskonstanten, mit Cu(II) die Bildung der Chelate $\text{CuH}_3\text{L}^{2+}$, CuHL , CuL^- , Cu(OH)L^{2-} und mit Fe(III) die Bildung von $\text{FeH}_2\text{L}^{2+}$, FeL und Fe(OH)L^- ermittelt. Es wurden die Gleichgewichts- und Stabilitätskonstanten der einzelnen Chelate berechnet und ihre wahrscheinliche Struktur wird erörtert.

Die Arbeit ist als Fortsetzung der Untersuchung von Analogenen der Aminopolycarboxylsäuren gedacht, in denen eine oder mehrere Carboxymethylgruppen durch Acethydroxamdonatorgruppen ersetzt sind¹⁻⁵. Zweck dieser Arbeit war die Herstellung und Untersuchung der Eigenschaften des von Nitrilotriessigsäure abgeleiteten Reagens, und zwar der Nitrilotriacethydroxamsäure.

EXPERIMENTELLER TEIL

Lösungen und Apparate

Die Stammlösungen $10^{-2}\text{M-Cu(ClO}_4)_2$ und $\text{Fe(ClO}_4)_3$ wurden aus den entsprechenden Perchloraten (Fluka) hergestellt, die präzise Konzentration wurde chelatometrisch bestimmt. Die Reagenslösung wurde täglich durch Wägen der entsprechenden Menge und Lösen in Wasser frisch hergestellt. Zur pH-Einstellung der Lösung diente 0,1 und 1M-NaOH, bzw. 0,1 und 1M-HClO₄; bei allen Lösungen wurde mit 1M-NaClO₄ die Ionenstärke auf den Wert von 1,0,1 eingestellt.

Die pH-Messung der Lösungen wurde mit Hilfe des pH-Meters PHM-52 (Radiometer, Kopenhagen) mit Glaselektrode G 202 B und gesättigter Kalomelektrode K 401 durchgeführt. Die spektrophotometrischen Messungen wurden mittels des Digital-Spektrophotometers "Unicam SP 1700" mit Schreiber vorgenommen.

Einstellung des Spektrophotometers für die gleichzeitige Untersuchung des pH-Wertes der zu messenden Lösung

Das in der Arbeit verwendete Verfahren beruht auf der Benützung von 30 ml-, bzw. 100 ml-Küvetten, in denen präzise pH-Werte und Absorptionskurven der zu untersuchenden Lösung

direkt eingestellt werden⁶. Zur pH-Einstellung in den gemessenden Küvetten dient die Mikrometersyringbürette ABU-12 (Radiometer, Kopenhagen); die Zufuhr wird mit einem mit Haarkapillare verschlossenen Kapillarschlauch aus Polypropylen durchgeführt. Die dauernde, genaue Beobachtung der Lösung mittels des Digital-pH-meters "PHM-52" (Radiometer, Kopenhagen) wird durch Verwendung einer kombinierten Elektrode GK 2302 B, die direkt in die in der Küvette befindliche Lösung eingetaucht ist, durchgeführt; das Mischen der Lösung wird mittels Durchperlens mit Stickstoff sichergestellt. Die mit Hilfe des Thermostaten U-10 auf $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ temperierten Küvetten sind in entsprechend präparierten Küvettenhaltern im Küvettenraum des Spektrophotometers untergebracht.

Die dauernde Beobachtung des pH-Wertes der Lösung und die Verwendung der Mikrobürette macht es möglich, den pH-Wert in beliebig großen Intervallen zu ändern und einzustellen und damit durch Messen einer und derselben Lösung eine große Anzahl von Absorptionskurven zu gewinnen. Gerade durch die Verwendung des Digitalspektrophotometers "Unicam SP 1700" mit Wellenlängenselektor und Drucker in Verbindung mit dem Digital-pH-meter und einer automatischen Mikrobürette können schnell und eingehend die Absorptionsspektren nicht nur im breiten Wellenlängenbereich sondern auch in weiten pH-Grenzen — und dies lediglich bei der Herstellung einer einzigen Lösung — gemessen werden. Durch Verwendung von Quarzküvetten in der angeführten Adaption wird die Messung der Absorptionsspektren von Substanzen auch im gesamten Ultraviolettbereich ohne Benützung von Puffern ermöglicht. Durch die Gewinnung einer großen Serie präziser Absorbanz- und pH-Daten können die Berechnungen unter Verwendung von Zählapparaten durchgeführt werden.

Herstellung von Nitrilotriacethydroxamsäure

5,9 g (25 mmol) frisch destillierter Nitrilotriessigsäuretrimethylester (175°C , 18 Torr) werden bei Raumtemperatur 48 Stunden mit 30 ml 4M methanolischer Hydroxylaminlösung (120 mmol) in verschlossenen Kolben gemischt. Nach Erkalten scheidet sich eine farblose, fein kristallisierte Substanz aus, die mit Methylalkohol gewaschen und getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 4,9 g, t.i. 83% mit Bezug auf den Ester. Nach Kristallisieren aus Wasser ist die Nitrilotriacethydroxamsäure sehr rein (min. 99%), sie ist in Wasser löslich, in Äthylalkohol wenig löslich. Smp. $138-140^\circ\text{C}$. Für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$ (236,1) berechnet: 30,52% C, 5,12% H, 23,73% N; gefunden: 30,19% C, 5,34% H, 23,38% N.

Bestimmung der Dissoziationskonstanten

Die verschiedene Reagenskonzentrationen enthaltenden Lösungen ($0,7-1,4 \cdot 10^{-3}\text{M}$) in redestilliertem Wasser wurden mit 0,1M-NaOH, bzw. 0,1M-HClO₄ im temperierten Doppelmantelgefäß ($20 \pm 0,2^\circ\text{C}$) unter Mischen im Stickstoffstrom titriert. Die pH-Meterreichung wurde mit Hilfe von Standardpuffern mit pH-Werten von 4,002, 7,429 und 9,225 durchgeführt. Die Auswertung der Konzentrationskonstanten wurde aus den aufgezeichneten pH-Werten unter Verwendung der Versuchsparameter γ_{H^+} ermöglicht⁷. Die potentiometrischen Titrations wurden mit Hilfe der Mikrometersyringbürette ABU-12 (Radiometer, Kopenhagen) in 0,100M Natriumperchlorat durchgeführt, γ_{H^+} für diesen Elektrolyten wurde mit 0,803 bestimmt. Die Titrationsdaten wurden mittels des Zählers "Tesla 200" mit dem Programm POT-3 verarbeitet⁸.

Zwecks spektrophotometrischer Bestimmung der Dissoziationskonstanten wurden die Absorptionskurven der Reagenslösung im Bereich von 200—350 nm mit verschiedener Konzentration ($1-5 \cdot 10^{-5}\text{M}$) in 100 ml-Quarzküvetten unter gleichzeitiger Beobachtung des genauen pH-Wertes gemessen.

Verfolgung der Chelatbildung mit Cu(II) und Fe(III)

Die Bildung der einzelnen Chelate wurde durch Messen der Lösungsabsorptionsspektren mit verschiedenem Reagensüberschuß im weiten pH-Bereich untersucht. Die gewonnenen A -pH-Kurven wurden einer graphischen und logarithmischen Analyse unterworfen^{9,10}. Zur Ermittlung der Chelatzusammensetzung diente die Methode der Molarverhältnisse¹¹ und ihre graphische Analyse¹². Die Stammgleichungen und die entsprechenden Transformationen, die bei der Chelatbildung des untersuchten Reagens in Lösungen mit Reagensüberschuß in Betracht kommen, sind in der vorangegangenen Arbeit⁴ angeführt. Die Messung der Absorptionsspektren der Kupfer(II)-chelatlösungen wurde, analog wie bei der Bestimmung der Reagensdissoziationen, wiederum in 100 ml-Küvetten durchgeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Nitrilotriacethydroxamsäure

Sämtliche Ultraviolettabsorptionskurven der Reagenslösungen haben im sauren Bereich bis zum pH-Wert 5 den gleichen Verlauf mit dem bei 212 nm liegenden Absorptionsmaximum. Bei Erhöhung des Lösungs-pH-Wertes erfolgt Entstehen eines neuen Absorptionsmaximums bei 276 nm, das im stark alkalischen Bereich beim

TABELLE I

Spektrophotometrische Charakteristiken der Nitrilotriacethydroxamsäure und der Chelate mit Cu(II) und Fe(III)

Verbindung	Existenzbereich pH	λ nm	ε $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$
H_4L^+	< 5	212	11 600
H_3L	5,5–6,5	212	11 600
H_2L^-	7–8,5	276	7 000
HL^{2+}	9–11,5	276	7 000
$\text{H}_3\text{L}, \text{H}_2\text{L}^-$ isob. Punkt	< 7,5	197	9 840
		240	1 900
$\text{HL}^{2-}, \text{L}^{3-}$ isob. Punkt	> 10	247	3 900
$\text{CuH}_3\text{L}^{2+}$	< 3	700	45,0
CuHL	3–4,4	700	65,0
CuL^-	4,5–8	700	79,0; 80,2 ^a
$\text{Cu}(\text{OH})\text{L}^{2-}$	8–11	700	108; 106 ^a
		830	120; 120 ^b
$\text{FeH}_2\text{L}^{2+}$	4–5	445	1 880
FeL	6–8,5	445	2 370; 2 380 ^b
$\text{Fe}(\text{OH})\text{L}^-$	9,6–10,2	430	2 705

^a Aus den Kurven der Molverhältnisse ausgewertet, ^b durch Auswertung der Abhängigkeit (I).

pH > 10,5 wieder verschwindet (Abb. 1). Ein sehr ähnliches Absorptionsspektrum zeigt auch die Iminodiacethydroxamsäure³.

Die durch Auswerten der UltraviolettabSORPTIONSKURVEN und potentiometrischen Daten gewonnenen Reagensdissoziationskonstanten sind in Tabelle I, die spektrophotometrischen Charakteristiken der einzelnen Dissoziationsformen des Reagens in Tabelle II angeführt. Die hergestellte Substanz ist im reinen Zustand an der Luft vollkommen stabil, in Form ihres Natrium- und Dinatriumsalzes weniger beständig. In Lösungen mit einem pH > 10 unterliegt sie sukzessive der hydrolytischen Zersetzung.

Durch Einführen von Hydroxamfunktionsgruppen in das Skelett der Nitrilotriessigsäure erfolgt wesentliche Senkung der Basizität des Aminostickstoffs ($\Delta pK_a = 3,8$), die größer ist als bei Substanzen mit zwei an einem Stickstoffatom gebundenen Acethydroxamgruppen ($\Delta pK_a = 3,4$, siehe³) und mit einer Gruppe ($\Delta pK_a = 2,7$, siehe¹⁻³).

Auf Grund der gewonnenen Dissoziationskonstantenwerte und der UltraviolettabSORPTIONSSPEKTREN muß vorausgesetzt werden, daß das untersuchte Reagens in Form von H_3L zum Unterschied von der Nitrilotriessigsäure in wäßriger Lösung nicht in Form des Dipolar-Ions existiert. Die unterschiedliche Azidität der einzelnen Hydroxamgruppen kann am besten mit der Existenz von Wasserstoffbrücken zwischen dem Aminostickstoff und den $-NHOH$ -Gruppen erklärt werden.

Wie aus dem Distributionsdiagramm (Abb. 2) hervorgeht, ist beim Lösen des Reagens in Wasser neben der H_3L -Form auch die dissoziierte H_2L^- und die protonisierte

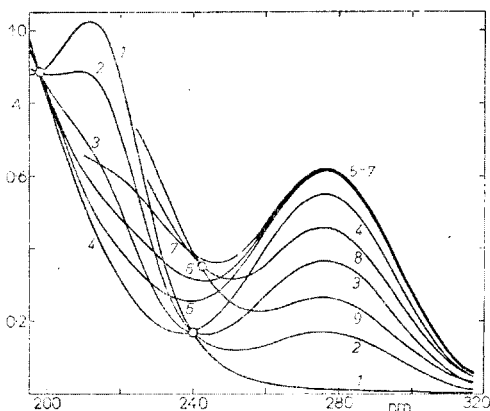


ABB. 1

Absorptionskurven der Nitrilotriacethydroxamsäure

$c_L = 2,58 \cdot 10^{-5} M$; $l = 3,48$ cm; l 0,1 (NaClO₄). Kurve 1 pH 3,06, 2 6,17, 3 6,78, 4 7,47, 5 8,40, 6 8,84, 7 9,84, 8 11,39, 9 11,86.

TABELLE II

Übersicht der einzelnen Konstanten

 $I = 0,1 \text{ NaClO}_4; 20^\circ\text{C}.$

Gleichgewicht	Konstante	log der Konstanten	
$[\text{H}_3\text{L}][\text{H}]/[\text{H}_4\text{L}]$	K_{a0}	$-5,90 \pm 0,05;$	
$[\text{H}_2\text{L}][\text{H}]/[\text{H}_3\text{L}]$	K_{a1}	$-6,75 \pm 0,05;$	$-6,65 \pm 0,05^a$
$[\text{HL}][\text{H}]/[\text{H}_2\text{L}]$	K_{a2}	$-8,88 \pm 0,02;$	$-8,86 \pm 0,03^a$
$[\text{L}][\text{H}]/[\text{HL}]$	K_{a3}	$-11,7 \pm 0,1;$	$-11,7 \pm 0,1^a$
$[\text{CuH}_3\text{L}][\text{H}]/[\text{Cu}][\text{H}_4\text{L}]$	$*K_{1,3,1}$	$-0,40 \pm 0,05^b$	
$[\text{CuH}_3\text{L}]/[\text{Cu}][\text{H}_3\text{L}]$	$\beta_{1,3,1}$	$5,50 \pm 0,05$	
$[\text{CuH}_3\text{L}]/[\text{CuHL}][\text{H}]^2$	$K_{H3} \cdot K_{H2}$	$6,90 \pm 0,04$	
$[\text{CuHL}]/[\text{Cu}][\text{HL}]$	$\beta_{1,1,1}$	$14,25 \pm 0,05$	
$[\text{CuHL}]/[\text{CuL}][\text{H}]$	K_{H1}	$4,80 \pm 0,03$	
$[\text{CuL}]/[\text{Cu}][\text{L}]$	$\beta_{1,0,1}$	$21,1 \pm 0,1$	
$[\text{Cu}(\text{OH})\text{L}][\text{H}]/[\text{CuL}]$	K_a	$-9,25 \pm 0,05$	
$[\text{FeH}_2\text{L}][\text{H}]/[\text{Fe}][\text{OH}][\text{H}_4\text{L}]$	$*K_{1,2,1}$	$-3,30 \pm 0,03$	
$[\text{FeH}_2\text{L}]/[\text{Fe}][\text{H}_2\text{L}]$	$\beta_{1,2,1}$	$9,35 \pm 0,03$	
$[\text{FeH}_2\text{L}]/[\text{FeL}][\text{H}]^2$	$K_{H2} \cdot K_{H1}$	$10,58 \pm 0,03$	
$[\text{FeL}]/[\text{Fe}][\text{L}]$	$\beta_{1,0,1}$	$19,35 \pm 0,1$	
$[\text{Fe}(\text{OH})\text{L}][\text{H}]/[\text{FeL}]$	K_a	$-9,10 \pm 0,05$	

^a Die Werte wurden durch Auswertung der UV-Spektren gewonnen, ^b Vertrauensgrenze, berechnet für $n = 10$ bei 95%iger Wahrscheinlichkeit.

H_4L^+ -Form zugegen. Die Reagensprotonisierung erfolgt am Aminostickstoff (entspricht der Wert $\text{p}K_{a0}$). Im untersuchten Spektralbereich äußert sich nämlich die Protonisierung des Aminostickstoffs nicht, Spektraländerungen stellen sich erst bei der Protonendissoziation aus den Hydroxamgruppen ein. Dem entspricht auch die

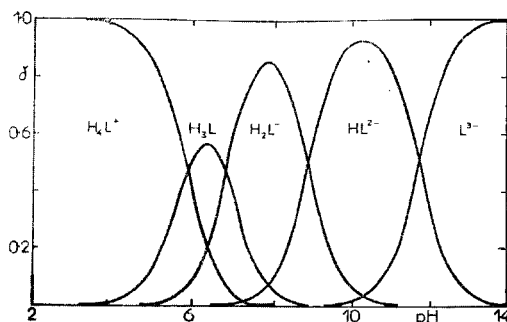


ABB. 2

Distributionsdiagramm der Nitrilotriacethydroxamsäure

sehr gute Übereinstimmung der potentiometrisch und spektrophotometrisch gewonnenen Dissoziationskonstantenwerte (Tab. II).

System Cu(II)–Nitrilotriacethoxamsäure

Die Bildung der Kupfer(II)-chelate wurde bei Lösungen mit verschiedenem Reagensüberschuß ($c_L/c_M = 1, 2, 5, 10$) im pH-Bereich von 2,28–11,02 beobachtet. Bei Erhöhung des Lösungs-pH-Wertes im pH-Bereich von 2,4–5,5 erfolgt eine mehr oder weniger kontinuierliche Verschiebung des Absorptionsmaximums nach den niedrigeren Wellenlängen hin und die Bildung eines Reaktionsproduktes mit dem Maximum bei 700 nm. Wie aus der A–pH-Kurve hervorgeht (Abb. 3, Kurve 1), ist dieses blaue Chelat maximal in pH-Bereich von 6–8 ausgebildet.

Bei weiterer pH-Erhöhung der Äquimolarlösungen verschiebt sich das Absorptionsmaximum nach den niedrigeren Wellenlängen hin in den Bereich von 650 nm unter Bildung eines grünen Reaktionsproduktes. Bei Lösungen mit Reagensüberschuß erfolgt dabei neben diesem Maximum die Bildung eines neuen Maximums in der Umgebung von 820 nm.

Die Kurven der Absorbanzabhängigkeit von der Ligandenkonzentration bei konstantem pH-Wert und konstanter Kupfer(II)-ionenkonzentration zeigen beim pH 3,3 und pH 6 einen Verlauf (Abb. 4), auf Grund dessen eindeutig auf die Zusammensetzung im Verhältnis M : L = 1 : 1 geschlossen werden kann. Beim pH-Wert 11 zeigt

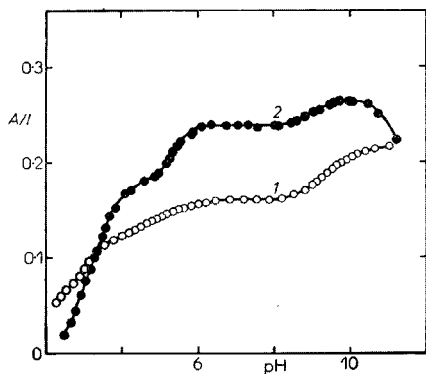


ABB. 3

Kurve der Absorbanzabhängigkeit vom pH-Wert der Lösungen

Kurve 1 Cu(II)-Chelate, $c_M = 2,0 \cdot 10^{-3} M$, $c_L = 2,0 \cdot 10^{-2} M$, 700 nm; 2 Fe(III)-Chelate, $c_M = 1,0 \cdot 10^{-4} M$, $c_L = 1,0 \cdot 10^{-3} M$, 445 nm.

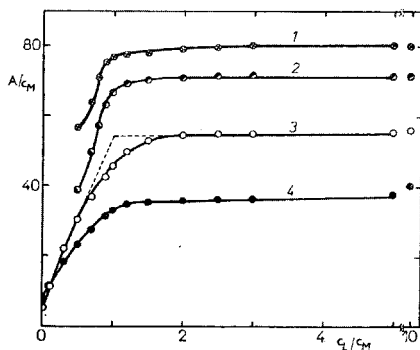


ABB. 4

Molverhältnis des Systems Cu(II)–Nitrilotriacethoxamsäure

$c_M = 2,0 \cdot 10^{-3} M$. Kurve 1 pH 6,3, 700 nm, 2 pH 6,3, 830 nm, 3 pH 3,3, 700 nm, 4 pH 3,3, 830 nm.

die Kurve einen Exponentialverlauf, die graphische Transformation (1) ist jedoch nur bei $n = 1$ linear (Abb. 5).

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

Der annähernde ε_n -Wert wurde aus der Abhängigkeit $A = f[(A - \varepsilon_M \cdot c_M)/c_L]$, der korrekte Wert aber durch zweifache Approximation nach Beziehung (1) gewonnen, wo γ_n die scheinbare Stabilitätskonstante für den gegebenen pH-Wert bedeutet. Die gewonnenen ε_n -Werte stimmen dabei sehr gut mit den durch graphische Analyse der A -pH-Kurven gewonnenen Werten überein (Tab. I). Die angeführten Werte zeugen davon, daß im gesamten pH-Bereich das Reagens mit Cu(II) lediglich Chelate mit der Zusammensetzung $M : L = 1 : 1$ bildet.

Auf Grund der graphischen und logarithmischen Analyse der A -pH-Kurven für verschiedenen Reagensüberschuß und der ermittelten Chelatzusammensetzung ergibt sich, daß sich unter den angeführten Bedingungen in den Lösungen folgende Gleichgewichte der Kupfer(II)-chelatbildung einstellen:

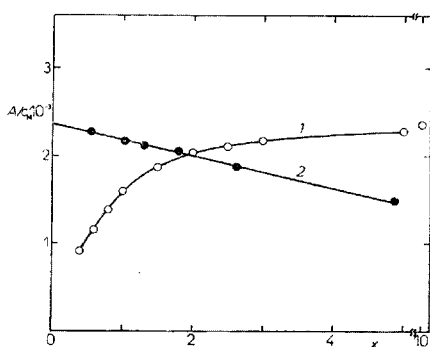
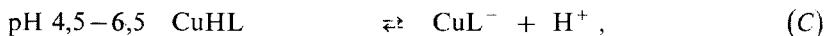
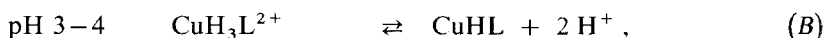
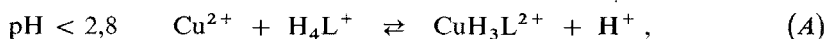


ABB. 5

Analyse des Systems Cu(II)-Nitrilotriacethydroxamsäure

$c_M = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$, pH 11,0, 830 nm.

Kurve 1 Molverhältnis $x_1 = c_L/c_M$, 2 graphische Analyse $x_2 = (A - \varepsilon_M \cdot c_M)/(c_L - \alpha) \cdot 10^{-2}$.

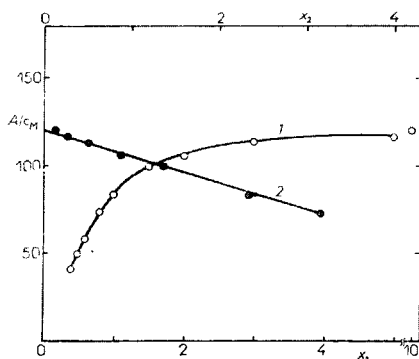
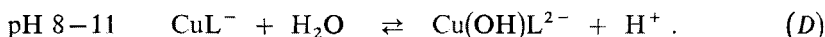


ABB. 6

Analyse des Systems Fe(III)-Nitrilotriacethydroxamsäure

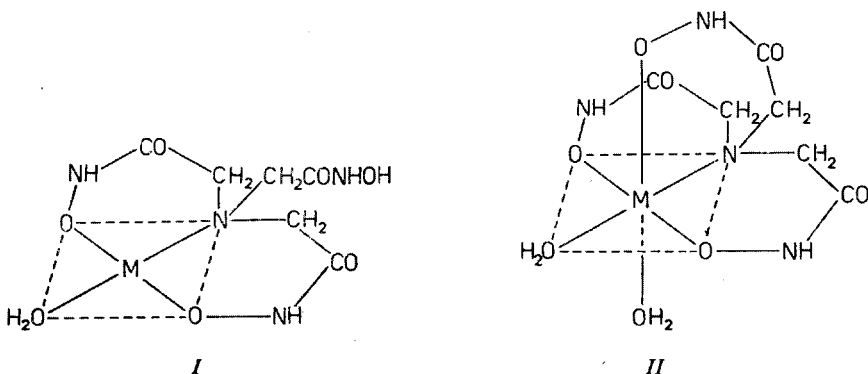
$c_M = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{M}$, pH 7,0, 445 nm.

Kurve 1 Molverhältnisse $x = c_L/c_M$, 2 graphische Analyse $x = A/c_L - \alpha \cdot 10^{-3}$.



Die Werte der Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen und der Stabilitätskonstanten der einzelnen Chelate sind in Tabelle II, die Spektralcharakteristiken der Chelate in Tabelle I angeführt.

Bei der Untersuchung der Kupfer(II)-chelatabildung wurde in Äquimolarlösungen und Lösungen mit Reagensüberschuß lediglich die Chelatbildung mit dem Verhältnis $M : L = 1 : 1$ nachgewiesen. Ähnlich wie bei anderen Polyfunktionsreagentien¹³⁻¹⁵ erfolgt bei der Cu(II)-Koordination vorerst Bildung der protonisierten Chelate. Mit Rücksicht auf die größere Affinität des Cu(II) zum Stickstoff als Donatoratom, stellt sich beim $\text{CuH}_3\text{L}^{2+}$ -Komplex Koordination des Aminostickstoffs ein. Bei Erhöhung des pH-Wertes der Lösungen beginnt das Metallion mit den Protonen der Hydroxamgruppen unter Bildung des Chelats CuHL zu konkurrieren. Dieses Chelat entsteht gerade im pH-Bereich der Bildung des „normalen“ elektroneutralen Chelats CuL der Dreidonatoraminohydroxamsäuren (pH $\sim 3,5$) und auch bezüglich der Stabilität ist es diesen Chelaten sehr nahe¹⁻³. Auf Grund dessen kann auch eine ähnliche flache quadratische Anordnung des Chelats, in dem das untersuchte Reagens als Dreidonatorligand auftritt (I), vorausgesetzt werden.



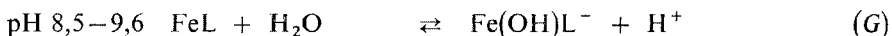
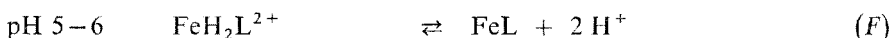
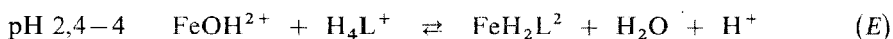
Eine weitere Hydroxamgruppe koordiniert sich nach dem Abspalten des Protons in die Stellung über, bzw. unter die Planarstruktur (II). Es erfolgt also, ähnlich wie bei der Grundsubstanz, der Nitrilotriessigsäure, Bildung des „normalen“ Chelats CuL^- , das ein breites Absorptionsband in der Umgebung von 700 nm aufweist. Dieses Band gehört den monomeren Kupfer(II)-chelaten mit dem Chromophor Cu(N)(O)_3 an. Dieses Chelat ist im weiten pH-Bereich stabil und ähnlich wie bei der Zusammensetzung des analogen Chelats der Nitrilotriessigsäure erfolgt beim pH > 9 Bildung des Chelats Cu(OH)L^{2-} (siehe¹⁶).

System Fe(III)-Nitrilotriacethydroxamsäure

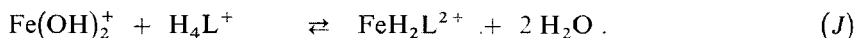
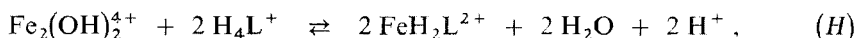
Sämtliche Absorptionskurven der Lösungen mit fünf- und zehnfachem Reagensüberschuß zeigen im pH-Bereich von 2,42–8,5 nur ein Absorptionsmaximum bei 445 nm, bei Lösungen in pH-Grenzen von 9–11 verschiebt es sich in die Umgebung von 430 nm. Sämtliche Absorptionskurven wurden durch Messen der Lösungen 60 Minuten nach Gleichgewichtseinstellung gewonnen. Die Bildung und Existenzbereiche der einzelnen Chelate sind aus den ausgewerteten A -pH-Kurven in Abb. 3 ersichtlich.

Die Kurven der Molverhältnisse haben beim pH 4,5 und 7,0 Exponentialcharakter. Ihre graphische Analyse mit Hilfe der Beziehung (I) ist nur für $n = 1$ linear; dies entspricht in beiden Fällen der Zusammensetzung der Chelate im Verhältnis $M : L = 1 : 1$ (Abb. 6).

Auf Grund der Anzahl der abgespaltenen Protonen bei der durch graphische und logarithmische Analyse der steigenden A -pH-Kurvenäste ermittelten Reaktionen und Zusammensetzung der Produkte können die Gleichgewichte (E)–(G) vorausgesetzt werden.



Da das erste Eisen(III)-chelate erst im pH-Bereich von 2,4–4 entsteht, muß vorausgesetzt werden, daß sich an der Reaktion die in diesem Bereich dominierende Reaktivform, u. zw. FeOH^{2+} beteiligen¹⁷. Es können allerdings auch die Reaktionen (H) und (J) nicht ausgeschlossen werden, wenn diese auch im weit geringeren Maß verlaufen.



Die Gleichgewichts- und Stabilitätskonstanten der angeführten Chelate sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Das untersuchte Reagens gibt im gesamten pH-Bereich nur in Wasser lösliche Chelate mit der Zusammensetzung im Verhältnis $M : L = 1 : 1$. Beim Chelat $\text{FeH}_2\text{L}^{2+}$ muß die Koordinierung des Aminostickstoffs und einer Hydroxamgruppe nach Abspalten eines Protons vorausgesetzt werden. Ähnlich wie die Nitrilotriessigsäure bildet auch das untersuchte Reagens das elektroneutrale Chelat FeL , das im verhältnismäßig weiten pH-Bereich stabil ist. Dieses Chelat weist ein breites Absorptionsband im gleichen Bereich wie die Chelate anderer Aminohydroxamsäuren auf.

bei denen sich der Aminostickstoff (λ_{\max} 430–450 nm) an der Koordination beteiligt. Auch hier tritt die Hydroxamgruppe als Eindonorgruppe auf und die Struktur wird dem CuL^- -Chelat(II) analog sein. Dadurch unterscheidet sie sich markant von den Eisen(III)-chelaten der Iminodiacethydroxamsäure³, die FeL^+ - und Fe_2L_3 -Chelate (λ_{\max} 538 nm) bilden. Bei diesen Chelaten koordiniert sich die Hydroxamgruppe, ähnlich wie bei anderen Hydroxamsäuren, mit zwei Sauerstoffatomen, während sich der Aminostickstoff an der Koordination nicht beteiligt. Ähnlich wie bei der Nitrilotriessigsäure erfolgt auch beim untersuchten Reagens im alkalischen Bereich sukzessive Bildung von Hydroxokomplexen.

LITERATUR

1. Majer J., Karliček R. Kopecká B.: diese Zeitschrift 35, 1066 (1970).
2. Karliček R., Majer J.: diese Zeitschrift 36, 101 (1971).
3. Karliček R., Majer J.: diese Zeitschrift 37, 151 (1972).
4. Karliček R., Majer J.: diese Zeitschrift 37, 874 (1972).
5. Karliček R.: diese Zeitschrift 40, 78 (1975).
6. Karliček R.: Spectrovision 23, 7 (1970).
7. McBryde W. A. E.: Analyst 94, 337 (1969).
8. Havel J., Strádalová O.: Spisy Přírodověd. Fak. Univ. J. E. Purkyně Brně, im Druck.
9. Sommer L., Jin Tsin-Jao: Chem. Listy 55, 576 (1961).
10. Sommer L.: Folia Fac. Rerum Natur. Purkyně-Univ. Brno, No 1, 1 (1964).
11. Yoe J. H., Jones A. L.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 16, 111 (1944).
12. Heller J., Schwarzenbach G.: Helv. Chim. Acta 34, 1876 (1951).
13. Bohigian T. A., Martell A. E.: J. Amer. Chem. Soc. 89, 832 (1967).
14. Rajan K. S., Murase I., Martell A. E.: J. Amer. Chem. Soc. 91, 4408 (1969).
15. Hendrickson H. S.: Anal. Chem. 39, 998 (1967).
16. Hopgood D., Angelici R. J.: J. Amer. Chem. Soc. 90, 2508 (1968).
17. Wilkins R. G.: Quart. Rev. Chem. Soc. 16, 316 (1962).

Übersetzt von K. Grundfest.