

3. Desferri-ferrioxamin B H_4 -DFO⁺

H_4 -DFO ⁺	= $H^+ + H_3$ -DFO	pK = 8,39
H_3 -DFO	= $H^+ + H_3$ -DFO ⁻	pK = 9,03
H_2 -DFO ⁻	= $H^+ + H$ -DFO ²⁻	pK = 9,70
H -DFO ²⁻	= $H^+ + DFO^{3-}$	pK > 11
$Fe^{3+} + H_2$ -DFO ⁻	= $Fe(H_2$ -DFO) ²⁺	log K = 21,84
$Fe^{3+} + H$ -DFO ²⁻	= $Fe(H$ -DFO) ⁺	log K = 30,60
$Fe(H_2$ -DFO) ²⁺	= $H^+ + Fe(H$ -DFO) ⁺	pK = 0,94
$Fe(H$ -DFO) ⁺	= $H^+ + Fe(DFO)$	pK > 10

Diese Werte werden in einer folgenden Mitteilung im Zusammenhang mit den Stabilitätskonstanten weiterer Metallhydroxamatkomplexe diskutiert werden.

SUMMARY

The equilibria between iron(III), acethydroxamic acid, benzhydroxamic acid, desferri-ferrioxamin B and their iron complexes have been elucidated by combining redox potentials, pH and photometric measurements. For the results see section f above.

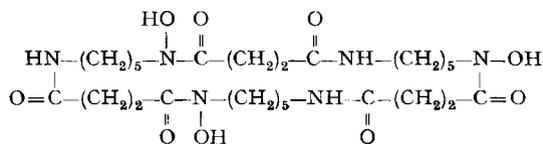
Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule

155. Hydroxamatkomplexe II. Die Anwendung der pH-Methode

von G. Anderegg, F. L'Eplattenier und G. Schwarzenbach

(22. IV. 63)

Im Gegensatz zu den Eisen(III)-Komplexen¹⁾ können die Assoziate der Hydroxamsäuren mit zweiwertigen Metallionen und den dreiwertigen Lanthanidenkationen pH-metrisch untersucht werden. Derartige Studien wurden mit Acethydroxamsäure, sowie den Trishydroxamsäuren Desferri-ferrioxamin B (Strukturformel siehe Artikel I¹⁾) und Desferri-ferrioxamin E ausgeführt. Es werden wieder die Monohydroxamsäure mit HA und die völlig deprotonierten Anionen der beiden Desferri-ferrioxamine mit DFO³⁻ bzw. NOC³⁻ bezeichnet. Da auch das Desferri-ferrioxamin B nur drei Hydroxamsäuregruppen trägt und nur deren Protonen bei der Komplexbildung zu berücksichtigen sind, ist ein gemeinsames Zeichen für H-DFO²⁻ und NOC³⁻ zweckmässig. Wir wollen dieses vom Sammelbegriff «Sideramine» ableiten und für beide Desferri-ferrioxamine gelegentlich H_3 Sid schreiben. Das Proton der peripheren



Desferri-ferrioxamin E = Nocardamin (H_3 -NOC)

¹⁾ Artikel I: G. SCHWARZENBACH & K. SCHWARZENBACH, Helv. 46, 1390 (1963).

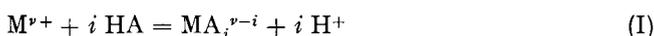
Ammoniumgruppe von H-DFO^{2-} wird auch in den Metallkomplexen $(\text{M}(\text{H-DFO})^{p-2} \rightarrow \text{M}(\text{DFO})^{p-3})$ erst oberhalb pH 10 abgegeben.

Die pH-Methode beruht auf der Erfassung der Konkurrenzreaktion zwischen dem Metallion und dem Wasserstoffion um den Komplexbildner. Eine Serie von Gleichgewichtslösungen wird am einfachsten erhalten, wenn der Komplexbildner in saurer Lösung mit M^{r+} zusammengebracht und das Gemisch dann mit NaOH titriert wird. Stets werden mehrere Titrationskurven aufgenommen und dabei das Konzentrationsverhältnis Metall:Komplexbildner immer wieder anders gewählt. Für jede der erhaltenen Lösungen (jeden Punkt einer Titrationskurve) von allen Serien (jede Neutralisationskurve liefert eine Serie) kennt man die Totalkonzentrationen von Metall, Komplexbildner und acidem Wasserstoff. Letztere Grösse ergibt sich als Summe des mit dem Komplexbildner eingebrachten acidem Wasserstoffs und der eventuell noch zugefügten starken Mineralsäure HX , vermindert um das aus der Bürette zugesetzte NaOH. Alle Mengen sind als Mol pro Liter Titrationslösung einzusetzen. Da die Hydroxamsäuren als HA, bzw. H_2Sid verwendet werden, erhält man:

$$[\text{H}]_t = [\text{A}]_t + [\text{HX}] - [\text{NaOH}] \quad (1)$$

$$[\text{H}]_t = 3 \cdot [\text{Sid}]_t + [\text{HX}] - [\text{NaOH}]. \quad (2)$$

1. *Komplexe der Acethydroxamsäure.* Bei einer Monohydroxamsäure bekommen wir für das Konkurrenzgleichgewicht den Vorgang (I), wobei i 1, 2 und 3 betragen kann, wenn die Koordinationszahl des Metallions den Wert 6 nicht überschreitet.



Für die Totalkonzentrationen gelten die Gleichungen 3 bis 5 (die Ionenladungen sind weggelassen worden):

$$[\text{M}]_t = [\text{M}] + [\text{MA}] + [\text{MA}_2] + [\text{MA}_3] + \dots \quad (3)$$

$$[\text{A}]_t = [\text{A}] + [\text{HA}] + [\text{MA}] + 2 [\text{MA}_2] + 3 [\text{MA}_3] \dots \quad (4)$$

$$[\text{H}]_t = [\text{H}] - [\text{OH}] + [\text{HA}]. \quad (5)$$

Als Lösungsmittel diente 0,1M NaNO_3 . Die Konzentration $[\text{M}]_t$ betrug stets 10^{-3} , so dass die ionale Stärke $\mu = 0,1$ genügend konstant blieb. Für die Hydroxamsäurekonzentration wurde bei den verschiedenen Kurven $[\text{A}]_t = 10^{-3}, 2 \cdot 10^{-3}$ usw. bis $6 \cdot 10^{-3}$ gewählt. Da der Überschuss an Hydroxamsäure im wichtigen Teil der Puffergebiete als ungeladene Molekel A vorliegt, wird μ auch bei grossen Werten von $[\text{A}]_t$ nur unwesentlich beeinflusst.

Die Summen (3) und (4) sind vollständig, wenn weder Hydrogen- noch Hydroxokomplexe vorkommen. Erstere sind ausgeschlossen, da die nicht deprotonierte Hydroxamsäuregruppe keine wesentlich grössere Koordinationstendenz haben wird als H_2O , so dass sich die Molekeln HA in wässriger Lösung nicht an das Metallion anlagern und keine Komplexe der Zusammensetzung $\text{M H}_p \text{A}_i^{r+p-i}$ mit $p > 0$ entstehen werden. Hydroxokomplexe können ausgeschlossen werden, wenn man unterhalb desjenigen pH-Wertes bleibt, bei dem sich $\text{M}(\text{OH})^{r-1}$ zu bilden beginnt.

Bei der Aufnahme der Neutralisationskurven mit NaOH wird in einer Serie von Lösungen mit sinkendem $[\text{H}]_t$ (vgl. Gleichung 1) die Konzentration $[\text{H}]$ jeweils genau bestimmt. Zur Eichung wurde die Beziehung zwischen dem Potential der verwendeten Glaselektrode und $[\text{H}]$ vor jeder

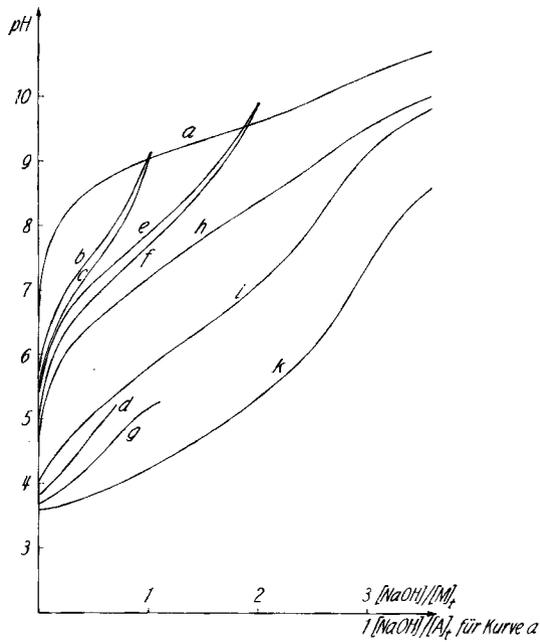


Fig. 1. Neutralisationskurven von Acethydroxamsäure HA

Kurve a: bei Abwesenheit eines komplexbildenden Metalls. Kurven b, c, d: 1:1-Kurven mit Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Kurven e, f, g: 2:1-Kurven (HA:Metall = 2:1) mit Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Kurven h, i, k: 4:1-Kurven mit La^{3+} , Yb^{3+} , Al^{3+} . Ionale Stärke = 0,1 (NaNO_3). Konzentration $[\text{M}]_t$ des Metallions stets 10^{-3}

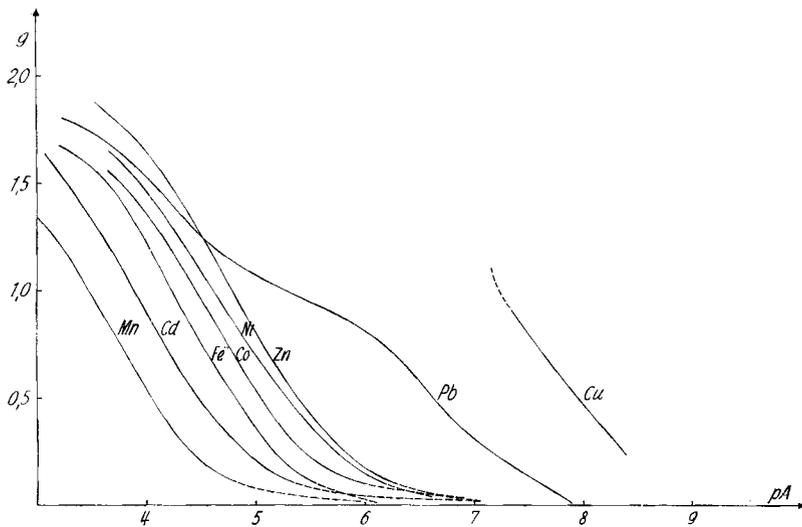


Fig. 2. Komplexbildungskurven mit Acethydroxamsäure HA

g = Komplexbildungsgrad. pA = $-\log [A]$

Titration immer wieder mit Lösungen bekannter Wasserstoffionenkonzentration, denselben Inertelektrolyten von der gleichen Konzentration enthaltend, mit der gleichen Anordnung der galvanischen Kette empirisch geprüft.

Mit [H] ist auch [OH] bekannt, so dass man mit Gleichung (5) die Konzentration [HA] und in Kombination mit (6) auch [A] findet.

$$10^{\text{pK}} = [\text{HA}]/[\text{H}] \cdot [\text{A}] = 10^{9,35}. \quad (6)$$

Nun kann man die Differenz $[\text{A}]_t - [\text{HA}] - [\text{A}]$ bilden und durch $[\text{M}]_t$ dividieren, um den Komplexbildungsgrad g zu erhalten:

$$\frac{[\text{A}]_t - [\text{HA}] - [\text{A}]}{[\text{M}]_t} = g = \frac{\sum_{i=1}^n i \cdot [\text{MA}_i]}{\sum_{i=0}^n [\text{MA}_i]}. \quad (7)$$

Fig. 1 zeigt einige der aufgenommenen Neutralisationskurven und Fig. 2 einige der damit erhaltenen Komplexbildungskurven. Die letzteren gehorchen der bekannten Komplexbildungsfunktion (8), mit welcher die nach (9) definierten Konstanten β_i und K_i berechnet werden können.

$$g + (g - 1) \cdot \beta_1 \cdot [\text{A}] + (g - 2) \cdot \beta_2 \cdot [\text{A}]^2 + (g - 3) \cdot \beta_3 \cdot [\text{A}]^3 \dots = 0. \quad (8)$$

$$K_i = \frac{[\text{MA}_i]}{[\text{MA}_{i-1}] \cdot [\text{A}]}; \quad \beta_i = \frac{[\text{MA}_i]}{[\text{M}] \cdot [\text{A}]^i} = K_1 \cdot K_2 \dots K_i. \quad (9)$$

Die mathematische Aufgabe besteht darin, diejenigen Werte β_i zu finden, welche mit zahlreichen experimentellen Wertepaaren g und $[\text{A}]$ (Punkte der Komplexbildungskurven) die Summe (8) durchschnittlich möglichst klein werden lassen. Hierfür wurde die elektronische Rechenmaschine ERMETH eingesetzt²⁾.

Tabelle 1. *Stabilitätskonstanten der Metallkomplexe der Acetylhydroxamsäure bei 20° und $\mu = 0,1$ (NaNO₃).* Die Genauigkeit beträgt etwa $\pm 0,05$ log-Einheiten. Für die Bedeutung der Zahlen siehe Gleichung (9)

Kation	log K ₁	log K ₂	log β_2	log K ₃	log β_3
H ⁺	9,35				
Ca ²⁺	2,4				
Mn ²⁺	4,0	2,9	6,9		
Cd ²⁺	4,5	3,3	7,8		
Fe ²⁺	4,8	3,7	8,5		
Co ²⁺	5,1	3,8	8,9		
Ni ²⁺	5,3	4,0	9,3		
Zn ²⁺	5,4	4,2	9,6		
Pb ²⁺	6,7	4,0	10,7		
Cu ²⁺	7,9				
La ³⁺	5,16	4,17	9,33	2,55	11,88
Ce ³⁺	5,45	4,34	9,79	3,0	12,8
Sm ³⁺	5,96	4,77	10,73	3,68	14,41
Gd ³⁺	6,10	4,76	10,86	3,07	13,93
Dy ³⁺	6,52	5,39	11,91	4,04	15,95
Yb ³⁺	6,61	5,59	12,20	4,29	16,49
Al ³⁺	7,95	7,34	15,29	6,18	21,47
Fe ³⁺	11,42	9,68	21,10	7,23	28,33

²⁾ G. ANDEREGG, Helv. 44, 1674 (1961).

Tabelle 1 enthält die Resultate, deren Genauigkeit am Tabellenkopf vermerkt ist. Für Konstanten K_1 von über 10^6 wachsen die Fehler mit steigender Komplexstabilität rasch an, da dann das Gleichgewicht (I) so weit nach rechts zu liegen kommt, dass $[H]$ von der gleichen Grössenordnung wird wie $[H]_t$, was $[HA]$ nach Gleichung (5) als kleine Differenz grosser Zahlen sehr ungenau werden lässt. Ein solcher Fall liegt beim Eisen (III)-Komplex vor, der deshalb andersartig untersucht worden ist¹⁾. Die Fehler wachsen auch an, wenn die Konstanten kleiner als 10^4 werden, da dann das betreffende Komplexteilchen selbst im günstigsten pH-Bereich nur noch in ungenügender Konzentration gebildet wird. Konstanten, die kleiner sind als 10^2 , sind deshalb nicht mehr in die Tabelle aufgenommen worden. Beim Kupfer entstehen Fällungen des schwerlöslichen CuA_2 , wenn der Komplexbildungsgrad g über 1 erhöht wird, und deshalb ist nur $K_1 = \beta_1$ bestimmbar.

2. *Sideramin-Komplexe*. Es war zu erwarten, dass sich mit den 6-zähligen Anionen der Trihydroxamsäuren nur 1:1-Komplexe bilden würden, was sich für Eisen(III)-Ion in Kombination mit Desferri-ferrioxamin B als richtig erwies¹⁾. Dafür ist aber die Existenz von protonierten Komplexen vorauszusehen, da nicht alle drei Hydroxamatgruppen an das Metall koordiniert zu sein brauchen und die nicht als Liganden benutzten protoniert sein können. Anstelle der Gleichungen (3)–(5) erhalten wir deshalb für die Totalkonzentrationen folgende Summen:

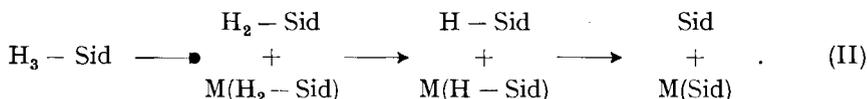
$$[M]_t = [M] + \sum_{p=0}^2 [M(H_p - Sid)], \quad (10)$$

$$[Sid]_t = \sum_{j=0}^3 [H_j - Sid] + \sum_{p=0}^2 [M(H_p - Sid)], \quad (11)$$

$$[H]_t = [H] - [OH] + \sum_{j=1}^3 j \cdot [H_j - Sid] + \sum_{p=1}^2 p \cdot [M(H_p - Sid)]. \quad (12)$$

Es ist zweckmässig³⁾, zur Erfassung der Hydrogenkomplexe vielzähliger Komplexbildner jeweils eine Metallüberschuss-Kurve ($[M]_t > [Sid]_t$) und eine Äquivalentkurve ($[M]_t = [Sid]_t$) aufzunehmen. Es ist sicher, dass sich dabei keine Komplexe bilden werden, die mehr als ein Sideramin pro Molekel enthalten, denn wenn solche eventuell noch bestandfähig sein sollten, können sie sich erst mit einem Überschuss des multidentaten Liganden bilden. Es wurde das Sideramin stets in der Konzentration $[Sid]_t = 10^{-3}$ eingesetzt und bei der Überschusskurve $[M]_t = 10^{-2}$ gewählt. Mit $NaNO_3$ wurde die ionale Stärke jeweils auf $\mu = 0,1$ gebracht.

Die Überschusskurve ist besonders leicht auszuwerten. Bei der Verkleinerung von $[H]_t$ (Zugabe von NaOH) finden dabei folgende Übergänge statt:



Wie man aus Gleichungen (13), mit denen die Stabilitätskonstanten definiert sind, erkennt, sind wegen der konstant bleibenden Konzentration $[M]$ ($= [M]_t$) die in (II)

³⁾ G. SCHWARZENBACH, Helv. 33, 947 (1950).

jeweils übereinander stehenden Teilchen in allen Lösungen der Serie (Kurvenpunkte) in konstanten Konzentrationsverhältnissen vorhanden.

$$K_{MSid}^M = \frac{[M(Sid)]}{[M] \cdot [Sid]}; \quad K_{MHSid}^M = \frac{[M(H-Sid)]}{[M] \cdot [H-Sid]}; \quad K_{MH_2Sid}^M = \frac{[M(H_2-Sid)]}{[M] \cdot [H_2-Sid]}. \quad (13)$$

Das hat zur Folge, dass nicht nur die mit (14) definierten pK -Werte ($pK = \log K_j^H$), sondern auch die Ausdrücke (15), deren Logarithmen die scheinbaren pK' -Werte liefern, konstant bleibende Grössen sind.

$$K_1^H = \frac{[H-Sid]}{[H] \cdot [Sid]}; \quad K_2^H = \frac{[H_2-Sid]}{[H] \cdot [H-Sid]}; \quad K_3^H = \frac{[H_3-Sid]}{[H] \cdot [H_2-Sid]}, \quad (14)$$

$$\left. \begin{aligned} {}'K_1^H &= \frac{[H-Sid] + [M(H-Sid)]}{[H] \cdot ([Sid] + [M(Sid)])} = K_1^H \cdot \frac{1 + [M] \cdot K_{MHSid}^M}{1 + [M] \cdot K_{MSid}^M}, \\ {}'K_2^H &= \frac{[H_2-Sid] + [M(H_2-Sid)]}{[H] \cdot ([H-Sid] + [M(H-Sid)])} = K_2^H \cdot \frac{1 + [M] \cdot K_{MH_2Sid}^M}{1 + [M] \cdot K_{MHSid}^M}, \\ {}'K_3^H &= \frac{[H_3-Sid]}{[H] \cdot ([H_2-Sid] + [M(H_2-Sid)])} = K_3^H / (1 + [M] \cdot K_{MH_2Sid}^M). \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Die Aciditätskonstanten, welche das Sideramin in Gegenwart des komplexbildenden Metalls zeigt (d. h. die scheinbaren pK -Werte: $pK'_j = \log {}'K_j^H$) kann man in der üblichen Weise finden. Gewöhnlich überlappen sich die Puffergebiete mehr als bei Abwesenheit des Metalls, und deshalb ist der Einsatz einer elektronischen Rechenmaschine besonders zweckmässig. Nachdem die pK'_j gefunden sind, berechnet man mit den rechts in (15) angegebenen Beziehungen die mit (13) definierten Stabilitätskonstanten der Komplexe $M(H_p-Sid)$, und daraus gewinnt man mit (16) auch die Acidität dieser Komplexe als Protonendonatoren (pK von $M(H_p-Sid) = \log K_{MH_pSid}^H$):

$$\left. \begin{aligned} K_{MH_2Sid}^H &= \frac{[M(H_2-Sid)]}{[H] \cdot [M(H-Sid)]} = K_{MH_2Sid}^M \cdot K_2^H / K_{MHSid}^M, \\ K_{MHSid}^H &= \frac{[M(H-Sid)]}{[H] \cdot [M(Sid)]} = K_{MHSid}^M \cdot K_1^H / K_{MSid}^M. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Die Äquivalentkurve dient zur Überprüfung der aus der Überschusskurve erhaltenen Ergebnisse. Ihr Verlauf, obschon sich wieder die Reaktionen (II) abspielen, kann natürlich nicht mehr so einfach mit drei scheinbaren pK' -Werten dargestellt werden, weil $[M]$ keine konstant bleibende Grösse mehr ist. Die Kurve ist steiler als eine normale Neutralisationskurve, und ihre Puffergebiete sind nicht mehr symmetrisch. Da man nun aber die pK -Werte der Hydrogenkomplexe nach (16) kennt, kann man sich für jeden pH -Wert die Verteilungskoeffizienten α , γ und α_k , γ_k ausrechnen (Gleichungen 17 und 18), mit deren Hilfe (10) bis (12) wie folgt dargestellt sind:

$$[M]_t = [M] + \alpha_k \cdot [M(Sid)], \quad (10')$$

$$[Sid]_t = \alpha \cdot [Sid] + \alpha_k [M(Sid)], \quad (11')$$

$$[H]_t = [H] - [OH] + \gamma [Sid] + \gamma_k \cdot [M(Sid)]. \quad (12')$$

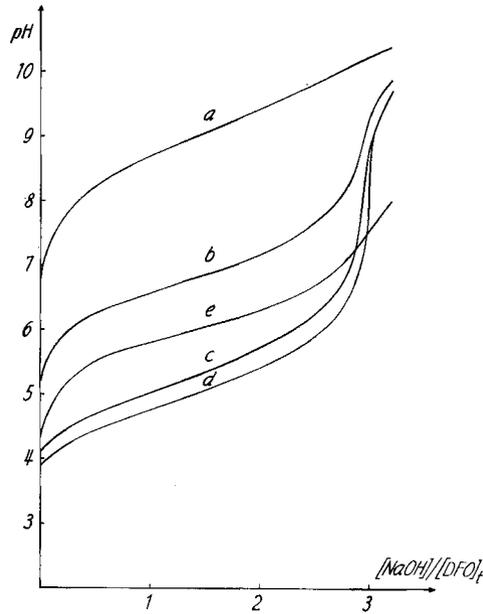


Fig. 3. Neutralisationskurven von Desferri-ferrioxamin B

Kurve a: bei Abwesenheit eines komplexbildenden Metalls. Kurven b, c, d: Äquivalentkurven mit La^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} . Kurve e: Überschusskurve (10facher Überschuss des Metalls) mit La^{3+} .
Konzentration $[\text{DFO}]_t$ stets 10^{-3} . Ionale Stärke = 0,1 (NaNO_3)

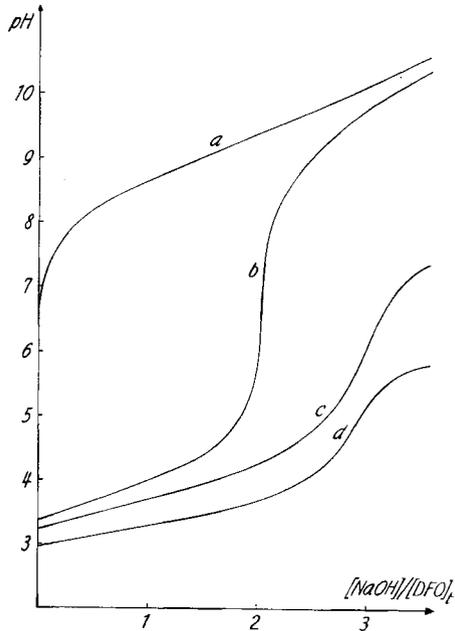


Fig. 4. Neutralisationskurven von Desferri-ferrioxamin B mit Cu^{2+}

im Verhältnis 1:0 (Kurve a); 1:1 (Kurve b); 1:2 (Kurve c) und 1:10 (Kurve d). Konzentration $[\text{DFO}]_t$ stets 10^{-3}

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= 1 + [\text{H}] \cdot K_1^{\text{H}} + [\text{H}]^2 \cdot K_1^{\text{H}} \cdot K_2^{\text{H}} + [\text{H}]^3 \cdot K_1^{\text{H}} \cdot K_2^{\text{H}} \cdot K_3^{\text{H}}, \\ \gamma &= [\text{H}] \cdot K_1^{\text{H}} + 2 \cdot [\text{H}]^2 \cdot K_1^{\text{H}} \cdot K_2^{\text{H}} + 3 \cdot [\text{H}]^3 \cdot K_1^{\text{H}} \cdot K_2^{\text{H}} \cdot K_3^{\text{H}}. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_k &= 1 + [\text{H}] \cdot K_{\text{MHSid}}^{\text{H}} + [\text{H}]^2 \cdot K_{\text{MHSid}}^{\text{H}} \cdot K_{\text{MH}_2\text{Sid}}^{\text{H}}, \\ \gamma_k &= [\text{H}] \cdot K_{\text{MHSid}}^{\text{H}} + 2 \cdot [\text{H}]^2 \cdot K_{\text{MHSid}}^{\text{H}} \cdot K_{\text{MH}_2\text{Sid}}^{\text{H}}. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Nachdem man mit (17) und (18) die Verteilungskoeffizienten bekommen hat, enthalten die drei Gleichungen (10') bis (12') nur noch die drei Unbekannten [M], [Sid] und [M(Sid)], die man sich ausrechnen kann. Mit den pK-Werten des Sideramins (Gleichung 14) und der Hydrogenkomplexe (Gleichung 16) findet man auch die Konzentrationen der protonierten Formen von Sid und diejenige der Hydrogenkomplexe in der Serie der Gleichgewichtslösungen der Äquivalentkurve und kann nun die Massenwirkungsausdrücke (13) bilden. Das Ergebnis muss dann innerhalb vernünftig angenommener Fehlergrenzen mit den Resultaten aus der Überschusskurve übereinstimmen. Die Abweichungen sind in der Regel nicht grösser als 0,1 Einheiten in log K.

Einige der derart ausgewerteten Überschuss- und Äquivalentkurven sind in Fig. 3 gezeigt; die Mittelwerte der erhaltenen Konstanten sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt. Assoziat mit Bildungskonstanten unter 10² konnten nicht sicher erfasst werden, und die betreffenden Zahlen sind deshalb nicht in die Tabellen aufgenommen worden. Mit Eisen(II)-Ionen bilden sich wegen der grossen Stabilität der Eisen(III)-Komplexe stark reduzierende Lösungen, und es entwickelt sich teilweise Wasserstoff, weshalb nur ungefähre Konstanten für die zwei Hydrogenkomplexe erhalten werden konnten. Die Werte für die Eisen(III)-Komplexe stammen aus der vorhergehenden Abhandlung¹⁾ und beim Nocardamin aus der nachfolgenden⁴⁾.

Als einziges Metall bildet Cu²⁺ ein bimetallisches Teilchen, was man sofort beim Vergleich von Überschuss- und Äquivalentkurve (Fig. 4) erkennt. Bei der letzteren

Tabelle 2. Desferri-ferrioxamin B (als Ammoniumion H₄-DFO⁺ eingesetzt)

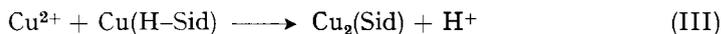
Die Zahlen bedeuten die Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten der angeführten Reaktionen gültig für 20° und μ = 0,1 (NaNO₃). Die Genauigkeit beträgt etwa ± 0,05 Einheiten

pK-Werte von H₄-DFO⁺ als Protonendonator: 8,39; 9,03; 9,70

Metallion M ^{p+} =	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
M ^{p+} + H ₃ -DFO = M(H ₃ -DFO) ^{p+} :				3,8	4,18	4,36
M ^{p+} + H ₂ -DFO ⁻ = M(H ₂ -DFO) ^{p-1} :				7,2	7,36	7,70
M ^{p+} + H-DFO ²⁻ = M(H-DFO) ^{p-2} :	4,30	2,64	2,20		10,31	10,90
M(H ₃ -DFO) ^{p+} = M(H ₂ -DFO) ^{p-1} + H ⁺ :					-5,85	-5,69
M(H ₂ -DFO) ^{p-1} = M(H-DFO) ^{p-2} + H ⁺ :					-6,75	-6,50
Metallion M ^{p+} =	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	La ³⁺	Yb ³⁺	Fe ³⁺
M ^{p+} + H ₃ -DFO = M(H ₃ -DFO) ^{p+} :	7,60	4,45	3,32	4,60	6,4	
M ^{p+} + H ₂ -DFO ⁻ = M(H ₂ -DFO) ^{p-1} :	13,50	7,87	5,58	7,61	11,0	21,84
M ^{p+} + H-DFO ²⁻ = M(H-DFO) ^{p-2} :	14,12	11,07	7,88	10,89	16,0	30,60
2M ^{p+} + H-DFO ²⁻ = M ₂ (H-DFO) ^{2p-2} :	22,42					
M(H ₃ -DFO) ^{p+} = M(H ₂ -DFO) ^{p-1} + H ⁺ :	-3,13	-5,61	-6,77	-6,02	-4,4	
M(H ₂ -DFO) ^{p-1} = M(H-DFO) ^{p-2} + H ⁺ :	-9,08	-6,50	-7,40	-6,42	-4,7	-0,94

⁴⁾ G. ANDEREGG, F. L'EPLATTENIER & G. SCHWARZENBACH, Helv. 46, 1409 (1963).

ist nach Zugabe von 2 Mol. NaOH der Komplex Cu(H-Sid) vollständig gebildet, und dieser geht erst bei pH 9 in Cu(Sid) über, während bei Anwesenheit eines Metallüberschusses dieses Puffergebiet stark gesenkt wird, weil nach (III) Wasserstoffionen frei werden:



Die Analyse der Überschusskurve zwischen $a = 0$ und 2 zeigt, dass der Hydrogenkomplex Cu(H-Sid) über Cu(H₂-Sid) entsteht.

Desferri-ferrioxamin B und Nocardamin verhalten sich sehr ähnlich.

Tabelle 3. *Nocardamin* H₃-NOC

Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten der angeführten Reaktionen bei 20° und $\mu = 0,1$ (NaNO₃). Genauigkeit etwa $\pm 0,05$ Einheiten

pK-Werte von H₃-NOC als Protondonator: 8,65; 9,42; 9,89

Metallion M ^{v+} =	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Fe ³⁺
M ^{v+} + H ₂ -NOC ⁻ = M(H ₂ -NOC) ^{v-1} :	4,76	4,94	7,34	4,87	4,60	
M ^{v+} + H-NOC ²⁻ = M(H-NOC) ^{v-2} :	8,42	8,57	12,75	8,53	6,19	
M ^{v+} + NOC ³⁻ = M(NOC) ^{v-3} :	11,88	12,24	13,69	12,07	8,83	32,49
2M ^{v+} + NOC ³⁻ = M ₂ (NOC) ^{2v-3} :			21,82			
M(H ₂ -NOC) ^{v-1} = M(H-NOC) ^{v-2} + H ⁺ :	-5,76	-5,79	-4,01	-5,76	-7,83	
M(H-NOC) ^{v-2} = M(NOC) ^{v-3} + H ⁺ :	-6,43	-6,22	-8,95	-6,35	-7,25	

Den Herren M. BIOLLAZ, R. v. FALKENSTEIN, D. KÄGI und J. KUMMER danken wir für die Mithilfe bei der Aufnahme der zahlreichen Neutralisationskurven.

SUMMARY

The equilibria between acethydroxamic acid and 16 metal cations, and their complexes have been elucidated. For the results see table 1. The complex formation of desferri-ferrioxamine B and desferri-ferrioxamin E, which are trihydroxamic acids, with various bivalent and trivalent metal ions have been studied in a similar manner. For the results see tables 2 and 3.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule