Potentiometrisches Studium der Bildung von Silber(I)-Chelaten der Alkylderivate und Isoalkylderivate der EDTA

L. SIROTKOVÁ, M. KALINA, E. DVOŘÁKOVÁ und V. NOVÁK

Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät der Komenský-Universität, 880 34 Bratislava

Eingegangen am 13. August 1980

Durch Auswertung der potentiometrischen Neutralisationskurven wurde die Bildung von Komplexen einer Reihe von Komplexanen, und zwar der 1,2-Diaminopropan-, 1,2-Diaminobutan-, 1,2-Diaminopentan-, 3-Methyl-1,2-diaminobutan-, 4-Methyl-1,2-diaminopentan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure, sowie auch der *meso*- und *rac*-2,3-Diaminobutan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure mit Ag(I)-Ionen studiert. Für den Vergleich der Ergebnisse wurden unter gleichen Bedingungen auch die Komplexe der EDTA, DCTA sowie auch Komplexe der Trimethylendiamin-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure gemessen. Es wurden die Stabilitätskonstanten der Komplexe AgL^{3-} und $AgHL^{2-}$ für $I_c = 0{,}10$ (KNO_3) und $T = 293{,}2$ K ermittelt. Die höhere Stabilität der Ag(I)-Komplexe der 1,2-Diaminoalkan- und 1,2-Diaminoisoalkan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure entspricht der auf Grund der Werte der letzten Ionisationskonstante im Vergleich mit EDTA höhereren Basizität der Liganden selbst. Bei der *meso*-DBTA und *rac*-DBTA tritt auf Grund sterischer Effekte eine stark differenzierte Stabilität der Komplexe beider Stereoisomere in Erscheinung.

A series of complexanes, namely 1,2-diaminopropane-, 1,2-diaminobutane-, 1,2-diaminopentane-, 3-methyl-1,2-diaminobutane-, 4-methyl-1,2-diaminopentane-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid, as well as *meso*- and *rac*-2,3-diaminobutane-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid have been studied as to the formation of complexes with Ag(I) ions on the basis of potentiometric neutralization curves. For comparison, the formations of complexes from EDTA, DCTA, and

---

Benutzte Abkürzungen:

DPTA	1.2-Diaminopropan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure.
DBUTA	1,2-Diaminobutan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure.
PEDTA	1,2-Diaminopentan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure.
IPDTA	3-Methyl-1,2-diaminobutan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure.
IHDTA	4-Methyl-1,2-Diaminopentan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure.
m-DBTA	*meso*-2,3-Diaminobutan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure.
rac-DBTA	*rac*-2,3-Diaminobutan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure.
TMDTA	Trimethylendiamin-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure.

trimethylenediamino-*N,N,N',N'*-tetraacetic acid have been investigated. The stability constants for AgL^{3-} and $AgHL^{2-}$ complexes for $I_c = 0.10$ (KNO_3) and $T = 293.2$ K have been evaluated. The higher stability found for Ag(I) complexes of 1,2-diaminoalkane- and 1,2-diaminoisoalkane-*N,N,N',N'*-tetraacetic acids corresponds well with the higher basicity, based upon the values of the last ionization constant of the ligands, as compared with EDTA. In the case of *meso*-DBTA and *rac*-DBTA, the markedly different complex stabilities observed for the two stereoisomers are explained in terms of steric factors.

На основании обработки кривых потенциометрической нейтрализации было изучено комплексообразование иона Ag(I) с рядом комплексонов, а именно: 1,2-диаминопропан-, 1,2-диаминобутан-, 1,2-диаминопентан-, 3-метил-1,2-диаминобутан-, 4-метил-1,2-диаминопентан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислот и также 2,3-диаминобутан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной *мезо*-кислоты и *рац*-кислоты. В порядке сравнения были в одинаковых условиях изучены комплексы EDTA, DCTA и триметилендиамин-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислоты. Получены константы устойчивости комплексов AgL^{3-} и $AgHL^{2-}$ для $I_c = 0{,}10$ (KNO_3) и $T = 293{,}2$ K. Более высокая устойчивость комплексов Ag(I) с 1,2-диаминоалкан- и 1,2-диаминоизоалкан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислотами соответствует более высокой основности, на основании последней константы ионизации, лигандов по сравнению с EDTA. В случае *мезо*-DBTA и *рац*-DBTA кислот обнаружено значительное различие устойчивости комплексов в связи со стерическими эффектами обоих стереоизомеров.

Mit dem Studium der Komplexbildungsgleichgewichte der Ag(I)-Ionen knüpfen wir an eine Serie von Arbeiten an [1—6], in denen wir die chelatbildenden Eigenschaften dieser Derivate der EDTA mit einer Reihe von Metallionen der Oxidationsstufe M(II) und mit Lanthanoidionen M(III) studierten.

Experimenteller Teil

Chemikalien und Lösungen

Die Synthese der DBUTA, und PEDTA führten wir nach den Arbeiten [3, 6] durch, IPDTA, IHDTA wurden nach [4] hergestellt, die Synthese der *m*- und *rac*-DBTA erfolgte nach [1] und der TMDTA nach [7]. Die Präparate DPTA (Fa. Fluka A. G.), Chelaton 2 p. a. und Chelaton 4 p. a. (Lachema, Brno) wurden aus heißem H_2O umkristallisiert. Auf Grund der geringen Löslichkeit wurden die Lösungen der Aminopolykarbonsäuren unter Zusatz einer NaOH-Lösung in Form der Dinatriumsalze bereitet. Ihre genaue Konzentration

wurde durch potentiometrische Neutralisationstitration bestimmt. Die $AgNO_3$-Lösung wurde aus dem umkristallisierten Präparat p. a. hergestellt.

Potentiometrische Messungen und Rechentechnik

Die Komplexbildung studierten wir anhand der potentiometrischen Neutralisationskurven. Die pH-Werte maßen wir am pH-Meter PHM-26 (Fa. Radiometer) unter Verwendung einer Glaselektrode und einer gesättigten Kalomelelektrode mit Brücke, die mit einer KNO_3-Lösung (0,1 mol dm^{-3}) gefüllt war. Mit karbonatfreiem 0,1 M-NaOH titrierten wir Lösungen, die Komplexan ($2 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}) und $AgNO_3$ in einem Konzentrationsverhältnis $c_L/c_M = 1 : 1$ bzw. $1 : 2$ enthielten und deren Ionenstärke mit KNO_3 reguliert worden war. Die Lösungen waren auf eine Temperatur von 293,2 K eingestellt und mit gasförmigem Stickstoff gesättigt.

Die Kalibrierung der pH-Konzentrationsskala wurde an HCl-Lösungen vorgenommen (10^{-3} mol dm^{-3}), die mit KNO_3 auf die Ionenstärke $I_c = 0{,}10$ eingestellt waren.

Für die Errechnung der Stabilitätskonstanten wurde das Universalprogramm MINIQUAD [8] benutzt, dessen durch *Čermák* [9] in FORTRAN IV abgestimmte formatfreie Version wir am Rechner Siemens 404/50 benutzten.

Ergebnisse und Diskussion

Für Ag(I)-Komplexe mit den angeführten polyfunktionellen Liganden ist die Bildung von AgL^{3-}-Komplexen charakteristisch, und infolge der niedrigeren Koordinationszahl von Ag(I) als auch der niedrigeren Stabilität dieser Komplexe treten auch Hydrogenkomplexe des Typs $AgHL^{2-}$ auf. Der Verlauf der Neutralisationskurven, die für ein IPDTA und Zentralion beinhaltendes System auf Abb. 1 angeführt sind, weist darauf hin, daß erst das Anion H_2L^{2-} Komplexe ausbildet. Diesen vorausgesetzten komplexbildenden Gleichgewichten entspricht auch die mathematisch-statistische Prüfung der ermittelten Stabilitätskonstanten, die im benutzten Rechenprogramm einbezogen ist. Die relative Standardabweichung der aus einer Reihe von experimentellen Daten gewonnenen Gleichgewichtskonstanten bewegte sich in einem Bereich von 1—15% rel. Die erzielten Ergebnisse befinden sich in Tabelle 1. Von der Eignung der pH-Messung beim Studium von Komplexbildungsgleichgewichten mit Ag(I)-Ionen überzeugten wir uns an EDTA-Komplexen, für welche in der Literatur mehrere, durch verschiedene Messungen gewonnene Werte der Stabilitätskonstanten angeführt sind. Unsere Ergebnisse stimmen gut mit den von *Martell* und *Smith* im Kompendium [11] für EDTA angeführten Werten als den wahrscheinlichsten aus mehreren Angaben $\log K = 7{,}32 \pm 0{,}05$ und $\log K_H = 6{,}01 \pm 0{,}6$ überein.

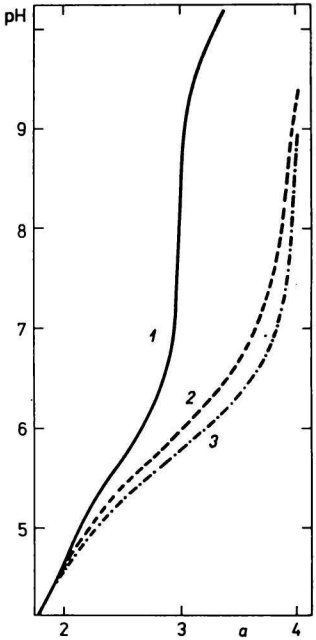

Abb. 1. Potentiometrische Neutralisationskurven von IPDTA ($2 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3}) (*1*) und unter Zusatz von $AgNO_3$ im Verhältnis $c_L : c_M = 1 : 1$ (*2*) und $1 : 2$ (*3*). a = mol IPDTA/mol NaOH.

Tabelle 1

Stabilitätskonstanten
$I_c = 0{,}10$; $T = 293{,}2$ K

Komplexan	log K AgL⇌Ag+L	log K_H AgHL⇌AgL+H
DPTA	7,86	5,80
DBUTA	7,93	5,92
PEDTA	8,05	5,80
IPDTA	8,13	5,84
IHDTA	8,10	5,85
m-DBTA	6,70	6,75
rac-DBTA	8,07	6,49
TMDTA	5,45	8,62
EDTA	7,31	6,01
DCTA	8,15	6,60

Benutzte Werte pK_{a1}, pK_{a2}, pK_{a3}, pK_{a4} ($I_c = 0{,}10$; $T = 293{,}2$ K).

DPTA: 2,3; 3,01; 6,23; 10,88. DBUTA: 2,1; 3,04; 6,05; 10,98. PEDTA: 2,1; 3,05; 6,05; 10,97. IPDTA: 2,4; 3,33; 5,64; 11,25. IHDTA: 2,1; 3,05; 5,91; 11,0 [5]. *m*-DBTA: 1,80; 2,53; 6,27; 11,25. *rac*-DBTA: 2,41; 3,54; 6,12; 11,74 [1]. TMDTA: 2,00; 2,67; 7,91; 10,27. EDTA: 2,00; 2,67; 6,16; 10,26. DCTA: 2,40; 3,55; 6,14; 11,70 [10].

Die bei Alkyl- und Isoalkylderivaten der EDTA erhöhte Stabilität der Komplexe AgL^{3-} entspricht besonders den veränderten azidobasischen Eigenschaften der Komplexane selbst, deren pK_{a4}-Werte durchschnittlich um 0,7 pK_a höher als bei der EDTA sind. Eine ähnliche Verschiebung in der Stabilität der Chelate wurde auch bei anderen Zentralionen beobachtet [3—6]. Deutlich werden sterische Faktoren der Alkylsubstitution im Falle der ditopischen Derivate *m*-DBTA und *rac*-DBTA geltend und treten in einer wesentlich unterschiedlichen Stabilität der Ag(I)-Komplexe beider Stereoisomere in Erscheinung. Auch in diesem Falle folgt die Stabilität der AgL^{3-}-Komplexe der gleichen Tendenz, durch welche sich die Chelate der Erdalkalimetallionen, einiger zweiwertiger Schwermetallionen [1, 11] und auch der Lanthanoidionen [2] auszeichnen, d. h. *m*-DBTA liefert infolge einer sterischen Behinderung schwächere Komplexe als EDTA, während *rac*-DBTA Komplexe von annähernd gleicher Stabilität wie DCTA ausbildet.

Auf Grund der Abnahme der Stabilität von AgL^{3-}-Komplexen bei TMDTA wird bei allen studierten Liganden die Bildung von mononuklearen Chelaten unter Koordination beider *N*-Donatoratome angenommen.

Die Autoren sprechen Herrn RNDr. M. Meloun, CSc. und Herrn RNDr. J. Čermák, CSc. (Hochschule für Chemische Technologie in Pardubice) für die Bereitstellung des Rechenprogramms ihren Dank aus.

Literatur

1. Majer, J. und Dvořáková, E., *Chem. Zvesti 17*, 402 (1963).
2. Novák, V., Svičeková, M. und Majer, J., *Chem. Zvesti 20*, 252 (1966).
3. Novák, V., Lučanský, J. und Majer, J., *Chem. Zvesti 22*, 721 (1968).
4. Novák, V., Lučanský, J. und Majer, J., *Chem. Zvesti 22*, 733 (1968).
5. Novák, V., Dvořáková, E. und Majer, J., *Chem. Zvesti 23*, 161 (1969).
6. Novák, V., Lučanský, J., Svičeková, M. und Majer, J., *Chem. Zvesti 28*, 324 (1974).
7. Schwarzenbach, G. und Ackermann, H., *Helv. Chim. Acta 31*, 1029 (1948).
8. Sabatini, A., Vacca, A. und Gans, P., *Talanta 21*, 53 (1974).
9. Čermák, J., unveröffentlichte Ergebnisse.
10. Sillén, L. G. und Martell, A. E., *Stability Constants of Metal-Ion Complexes.* The Chemical Society, London 1964.
11. Martell, A. E. und Smith, R. M., *Critical Stability Constants,* Vol. *1.* Plenum Press, New York 1974.

Übersetzt von A. Muchová