

Neue Komplexane. XXV.

Polarographisches Studium der Quecksilber(II)-chelate der Äthylendiamin-*N,N'*-(2,2'-dialkan)-*N,N'*-diessigsäuren

M. SVIČEKOVÁ, V. NOVÁK und J. MAJER

*Institut für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 27. Dezember 1970

Durch polarographisches Studium der Abhängigkeit $E_{1/2} = f(\text{pH})$ wurden die Stabilitätskonstanten der Quecksilber(II)-Komplexe ($I = 0,10$; $t = 20^\circ\text{C}$) von vier Komplexanderivaten vom Typ der Äthylendiamin-*N,N'*-(2,2'-dialkan)-*N,N'*-diessigsäuren bestimmt. Anhand dieser Stabilitätskonstanten wurden die Veränderungen der komplexbildenden Eigenschaften der Äthylendiamintetraessigsäure durch *n*- und Isoalkyl-Substitution verfolgt.

By polarographic investigation of the relationship $E_{1/2} = f(\text{pH})$, the stability constants of mercury(II) complexes ($I = 0.10$; $t = 20^\circ\text{C}$) were determined for four complexane derivatives of the type ethylenediamine-*N,N'*-diacetic-*N,N'*-(2,2'-dialkane) acids. By means of these values the changes in chelate-forming properties of ethylenediaminetetraacetic acid brought about by *n*- and isoalkyl substitution were investigated.

Mit dem Einfluß der Alkyl- und Isoalkyl-Substitution in α -Stellung zu den Methylcarboxylgruppen der EDTA befaßten wir uns bisher in drei Mitteilungen der Serie „Neue Komplexane“, die dem Studium der Eigenschaften der Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isopropyl-derivate gewidmet waren. Synthese, Dissoziationskonstanten und Stabilitätskonstanten der Komplexe (der Erdalkalimetalle, der Lanthanide und einiger weiterer zweiwertiger Zentralatome), die potentiometrisch und polarographisch von EDDP α DA bestimmt wurden, sind in [1, 2] und für EDDB α DA, EDDV α DA, EDDIV α DA in [3] veröffentlicht.

Im Hinblick auf die Bedeutung der Quecksilber(II)-Komplexe im allgemeinen wie auch besonders in der Pharmazie und Medizin befaßten wir uns in dieser Arbeit mit dem polarographischen Studium dieser Komplexe von allen oben genannten Äthylendiamin-*N,N'*-(2,2'-dialkan)-*N,N'*-diessigsäuren.

Die beim Studium der Abhängigkeit $E_{1/2} = f_1(\text{pH})$ bzw. $E_{1/2} = f_2(\log A)$ benutzte Methode erlaubt nicht nur die Bestimmung der Werte der Stabilitätskonstanten, aber gleichzeitig außerdem die Bestätigung einiger Dissoziationskonstanten und wenigstens zum

Benutzte Abkürzungen:

EDDP α DA Äthylendiamin-*N,N'*-(2,2'-dipropion)-*N,N'*-diessigsäure.

EDDB α DA Äthylendiamin-*N,N'*-(2,2'-dibutter)-*N,N'*-diessigsäure.

EDDV α DA Äthylendiamin-*N,N'*-(2,2'-divalerian)-*N,N'*-diessigsäure.

EDDIV α DA Äthylendiamin-*N,N'*-(2,2'-diisovalerian)-*N,N'*-diessigsäure.

Teil die Charakterisierung des Existenzbereichs des Normalkomplexes. Bei der Auswertung der Komplexbildungskonstanten wurde von der folgenden, für eine n -sättig. Karboxylsäure H_nA geltenden Beziehung ausgegangen:

$$E_{1/2} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{[H^+]^i}{\frac{n}{j=n-i+1} K_j} \right) + E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D_K}{D_A}} - \frac{RT}{nF} \ln K_{MA^{2-}}$$

die für den speziellen Fall der studierten Tetrakarboxylsäuren vom Komplexantyp (20°C, Zweielektronenaustausch) in die folgende Form gebracht wurde:

$$E_{1/2} = 0,029 \log \left(1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1} \right) + \\ + E_0 + 0,029 \log \sqrt{\frac{D_K}{D_A}} - 0,029 \log K_{H_2A^{2-}}$$

bzw.

$$E_{1/2} = 0,029 \log A + E_0 + 0,029 \log \sqrt{\frac{D_K}{D_A}} - 0,029 \log K_{H_2A^{2-}}$$

worin

$$\log A = \log \left(1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[H^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[H^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1} \right).$$

Experimenteller Teil

Die für die Zusammenstellung der polarographierten Systeme notwendige 0,01 M Komplexan-Lösungen wurden aus den nach [1, 3] synthetisierten, rekristallisierten Präparaten hergestellt, deren Reinheit außer durch Elementaranalyse elektrophoretisch ohne Elektrodengefäße [4] bestätigt war. Ähnlich war 0,01 M-Hg(NO₃)₂ für die Messung der anodisch-kathodischen und kathodischen Wellen aus Quecksilber(II)-nitrat p. a. der Firma Lachema hergestellt und komplexometrisch auf Xylenolorange faktorisiert. Zur pH-Einstellung wurden Azetat- und Britton-Robinson-Pufferlösung benutzt. Die Ionenstärke wurde durch Zugabe von 1 M-KNO₃ auf den Wert $I = 0,10$ gebracht. Alle benutzten Chemikalien wurden von den Firmen Merck und Lachema bezogen und waren p. a.

Die pH-Werte wurden mit dem Gerät PHM-4 (Radiometer, Kopenhagen) mit dem System: hochohmige Glaselektrode—gesättigte Kalomelektrode, bei $t = 20^\circ\text{C}$ gemessen; das vorher auf Standardpufferlösungen: 0,05 M Kaliumhydrogenphthalat und 0,01 M Natriumtetraborat geeicht wurde. Genauigkeit 0,003 pH.

Die polarographischen Kurven wurden auf dem Polarographen LP-60 (Laboratorpřístroje, Prag) mit einem elektronischen Linien-Kompensographen EZ-2 mit einer Genauigkeit $1 \cdot 10^{-9}$ A/Einteilungseinheit der Skala registriert. Die Messungen wurden in einem zweimanteligen Gefäß nach Kalousek durchgeführt, mit einem Thermostaten auf $t = 20^\circ\text{C}$ temperiert. Elektrodensystem: abgeteilte gesättigte Kalomelelektrode (GKE)—Quecksilbertropfelektrode. Parameter der Indikationslektrode: mittlere Diffusionsgeschwindigkeit des Quecksilbers $\bar{m} = 2,50$ mg Hg/Sek., Tropfzeit $t_1 = 3,23$ Sek.

im Azetatpuffer [$I = 0,10$ (KNO_3)], bei $h_{\text{Hg}} = 65,0$ cm Hg und dem Potential der GKE. Alle Kurven wurden vor allem bei $h_{\text{Hg}} = 65,0$ cm Hg und $c = 1/100$ und im Spannungsbereich $+1-1$ (12,5 mV/cm Registrierungspapier) registriert, von 0 V beginnend während des Rückganges des Polarographen bis zum vollständig entwickelten Plateau der polarographischen Kurven, ohne Dämpfung bzw. Kompensation des Kapazitätsstroms. Der Sauerstoff wurde aus allen polarographischen Systemen durch zehn Minuten langes Durchperlen von Stickstoff entfernt.

Da grundlegende Kriterien für die Anwendung der Beziehung (2) der diffuse Charakter des Stroms und die vollständige polarographische Reversibilität des Elektrodenvorganges sind, war es notwendig, dies zu prüfen.

Beim Verfolgen des Diffusionscharakters des Stroms wiesen alle studierten Komplexe die lineare Abhängigkeit $\bar{i}_d = f_1(c)$ und $\bar{i}_d = f_2(\sqrt{h_{\text{Hg}}})$ auf, weiter war der Wert $\bar{i}_d$ unabhängig vom pH-Wert und von der Art des Puffers, und auch die experimentell ermittelten Temperaturkoeffizienten des Stroms

$$\omega = \frac{1}{\bar{i}_d} \cdot \frac{d\bar{i}_d}{dT}$$

wiesen Werte im Bereich $\omega = 1,5 \div 1,6\%$ auf, was gut mit den Werten $\omega = 1,63\%$ ([5], S. 71; [6]) bzw. $\omega = 1,3 \div 1,6\%$ [7] übereinstimmt.

Beim Beweis der Reversibilität war in allen Fällen:

1. vollständige Übereinstimmung von $E_{1/2}$ der anodischen und der kathodischen Welle;
2. eine Linearität der Funktion

$$\log \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}} = \frac{n}{0,058} (E_{1/2} - E) \quad ([5], \text{S. 99})$$

bei logarithmischer Analyse der polarographischen Wellen, wobei der Richtungskoeffizient dem Zweielektronenaustausch entsprach;

3. durch Registrierung mit Hilfe des Kalousek—Umschalters [8] eine einfache anodisch-kathodische Kurve gewonnen, die fließend von der kathodischen in die anodische Seite übergeht;

4. Übereinstimmung des kathodischen und anodischen Einschnitts bei der oszillographischen Kurve $dE/dT = f(E)$.

Die aus den automatisch registrierten polarographischen Kurven bei der üblichen Schaltanordnung gewonnenen Halbwellenpotentiale hatten nur Orientierungscharakter. Die auf diese Art und Weise gewonnenen Halbwellenpotentiale der anodischen Wellen sind nämlich immer positiver als der tatsächliche Wert infolge der Polarisierung der Bezugsselektrode. Ähnlich kommt es bei der Registrierung der kathodischen Wellen unter diesen Bedingungen zu einer Veränderung des Potentials der Bezugsselektrode, jedoch im geringeren Maße als im vorangegangenen Falle. Daher unterscheiden sich die mit dieser Methode bestimmten Halbwellenpotentiale der kathodischen und anodischen Wellen, konkret im Falle der studierten Komplexe um 24 mV. Deshalb wurden die genauen Werte der Halbwellenpotentiale, die zur Bestätigung der Reversibilität und der Logarithmen der Stabilitätskonstanten der Quecksilber(II)-Komplexe benutzt wurden, zur Entfernung der angeführten Differenzen bei allen Systemen diskontinuierlich (d. h. Punkt für Punkt) mittels drei Elektroden im stromlosen Zustand [9] gemessen. Als dritte — Bezugsselektrode — wurde eine GKE benutzt.

Diese Methodik hat sich bei Komplexon II durch Auswertung der anodischen, anodisch-kathodischen und kathodischen Wellen von Quecksilber(II)-Komplexen bewährt,

wobei der bestimmte, durchschnittliche Wert $\log K_{\text{HgA}^{2-}} = 21,78$ sehr gut mit w. anderen Autoren veröffentlichten Werten übereinstimmt: $\log K_{\text{HgA}^{2-}} = 21,6$ (kathodische Wellen) [10]; $21,8$ (Methode der Austauschgleichgewichtssysteme) [11]; $21,4$ (anodische Wellen) [12]. Die Komplexbildungskonstanten wurden nach der Beziehung (2) bzw. (3) errechnet. Die potentiometrisch bestimmten Werte der Dissoziationskonstanten wurden aus [3] übernommen. Das Standardpotential des Systems $\text{Hg}|\text{Hg}^{2+}$ hat nach der Korrektur im Sinne der Debye-Hückel-Theorie bei der Ionenstärke $I = 0,1$ den Wert $E_0 = 601$ mV gegenüber der GKE. In den angeführten Gleichungen wies der in Betracht gezogene Ausdruck, der den Diffusionskoeffizienten des Quecksilber(II)-Komplexes D_K und des Komplexans D_A einschließt, aufgrund experimenteller Daten Werte auf, die die resultierenden Stabilitätskonstanten nicht beeinflussen. Deshalb blieb er im weiteren unberücksichtigt.

Bei jedem studierten Komplexan wurde die Abhängigkeit $E_{1/2} = f(\text{pH})$ mindestens durch 15 Systeme realisiert, mit gleichmäßig abgestuften pH-Intervallen im pH-Bereich $3,5 \div 9,0$. Es wurden ebenso die kathodischen, anodisch-kathodischen und anodischen Wellen gemessen, und ihr Verlauf entsprach dem Zweielektronenaustausch.

Ergebnisse und Diskussion

In den Tabellen 1 und 2 sind die wichtigsten, die Messung der Stabilitätskonstante von Quecksilber(II)-Komplexen nach der Funktion $E_{1/2} = f_1(\text{pH})$ charakterisierende Angaben, die durch Auswertung anodischer Wellen gewonnen wurden, zusammen-

Tabelle 1

Experimentelle Werte der Funktion $E_{1/2} = f_1(\text{pH})$ bzw. $E_{1/2} = f_2(\log A)$ von Quecksilber(II)-Komplexen der EDDP α DA und EDDB α DA durch Auswertung der anodischen Wellen erhalten

$$I = 0,10 (\text{KNO}_3); t = 20^\circ\text{C}$$

EDDP α DA					EDDB α DA			
Nr.	pH	$E_{1/2}$ [mV]	$\log A$	$\log K_{\text{HgA}^{2-}}$	pH	$E_{1/2}$ [mV]	$\log A$	$\log K_{\text{HgA}^{2-}}$
1	3,60	267	9,92	21,44	3,44	288	9,77	20,58
2	4,04	245	8,99	21,23	4,00	252	8,54	20,57
3	4,11	242	8,87	21,25	4,11	244	8,31	20,62
4	4,43	222	8,22	21,29	4,42	228	7,69	20,55
5	4,80	204	7,48	21,16	4,80	204	6,94	20,62
6	5,08	181	6,92	21,40	4,90	201	6,74	20,53
7	5,21	179	6,67	21,22	5,20	184	6,16	20,53
8	5,56	155	5,99	21,37	5,54	171	5,54	20,37
9	6,19	117	4,82	21,50	5,76	155	5,16	20,54
10	6,90	89	3,71	21,36	6,68	116	3,84	20,47
11	6,90	85	3,71	21,50	7,06	101	3,40	20,64
12	7,28	75	3,24	21,37	7,41	95	3,04	20,49
13	7,55	67	2,92	21,33	7,59	90	2,84	20,46
14	7,81	61	2,61	21,23	8,40	66	2,02	20,47

Bezeichnung der angewandten Pufferlösungen: Azetat-Lösung (z. B. 3,60); Britton-Robinson (z. B. 5,21).

Tabelle 2

Experimentelle Werte der Funktion $E_{1/2} = f_1(\text{pH})$ bzw. $E_{1/2} = f_2(\log A)$ von Quecksilber(II)-Komplexen der EDDV α DA und EDDIV α DA durch Auswertung der anodischen Wellen erhalten
 $I = 0,10$ (KNO₃); $t = 20^\circ\text{C}$

EDDV α DA					EDDIV α DA			
Nr.	pH	$E_{1/2}$ [mV]	$\log A$	$\log K_{\text{HgA}^{2-}}$	pH	$E_{1/2}$ [mV]	$\log A$	$\log K_{\text{HgA}^{2-}}$
1	3,67	273	9,33	20,64	2,98	370	10,36	18,30
2	4,02	253	8,61	20,61	3,53	340	9,04	18,04
3	4,40	232	7,84	20,56	3,73	326	8,60	18,09
4	4,79	204	7,06	20,75	3,83	317	8,39	18,18
5	5,10	196	6,46	20,42	4,17	301	7,67	17,98
6	5,18	187	6,30	20,57	4,56	279	6,87	17,97
7	5,54	171	5,58	20,41	4,58	274	6,84	18,14
8	5,91	150	5,00	20,55	4,96	255	6,15	18,08
9	6,04	140	4,78	20,67	5,38	233	5,22	17,90
10	7,00	107	3,53	20,56	6,29	200	4,17	17,99
11	7,44	94	3,05	20,54	6,68	180	3,35	17,87
12	7,56	90	2,93	20,55	7,23	169	3,16	18,05
13	8,38	68	2,09	20,47	7,79	157	2,59	17,90
14	8,96	54	1,51	20,37	8,22	143	2,16	17,95

Bezeichnung der angewandten Pufferlösungen: Azetat-Lösung (z. B. 3,67);
 Britton-Robinson (z. B. 5,10).

gefaßt. Da aus ähnlich durchgeführten Messungen kathodisch und anodisch-kathodischer Wellen hervorgegangene Werte praktisch gleich sind, führen wir sie mit Hinblick auf den Umfang dieses experimentellen Materials nicht an.

Die Abhängigkeit $E_{1/2} = f_1(\text{pH})$ bei EDDV α DA und EDDIV α DA veranschaulicht Abb. 1. Da die Werte für EDDP α DA, EDDB α DA und EDDV α DA sich sehr ähneln, wird der graphische Verlauf der angeführten Abhängigkeit bei diesen Komplexanen durch die für EDDV α DA geltende Kurve repräsentiert. Diese Abhängigkeiten bestehen aus zwei Geradenabschnitten. Ihre Richtungskoeffizienten aus experimentellen Messungen (s. Angaben in Abb. 1) lassen sich sehr gut mit theoretischen Richtungskoeffizienten in Beziehung bringen: $k_3 = -58,2$ mV/pH und $k_4 = -29,1$ mV/pH, die aus der Beziehung (2) für die gegebenen Bedingungen ($t = 20^\circ\text{C}$; Zweielektronenaustausch) resultieren. Der Schnittpunkt dieser Geraden gibt den $\text{p}K_3$ -Wert des studierten Komplexans an. So wurden die folgenden, von anderen Daten unabhängigen, polarographischen $\text{p}K_3$ -Werte bestimmt: $\text{p}K_3\text{-EDDP}\alpha\text{DA} = 6,58$, $\text{p}K_3\text{-EDDB}\alpha\text{DA} = 6,26$, $\text{p}K_3\text{-EDDV}\alpha\text{DA} = 6,34$ und $\text{p}K_3\text{-EDDIV}\alpha\text{DA} = 5,49$, die sehr gut mit den entsprechenden in [3] veröffentlichten potentiometrischen Werten übereinstimmen.

Die Abhängigkeiten $E_{1/2} = f_2(\log A)$ sind bei EDDV α DA und EDDIV α DA (Abb. 1) im gesamten studierten Bereich linear und die experimentell ermittelten Richtungskoeffizienten entsprechen gut der theoretischen Beziehung (3) und bestätigen die Existenz eines einzigen Komplexes vom Typ HgA^{2-} im pH-Bereich $3 \div 9$.

Aus einer Gesamtbewertung der Veränderungen der komplexbildenden Eigenschaften der studierten Komplexe anhand der graphischen Darstellung der Logarithmen der Sta-

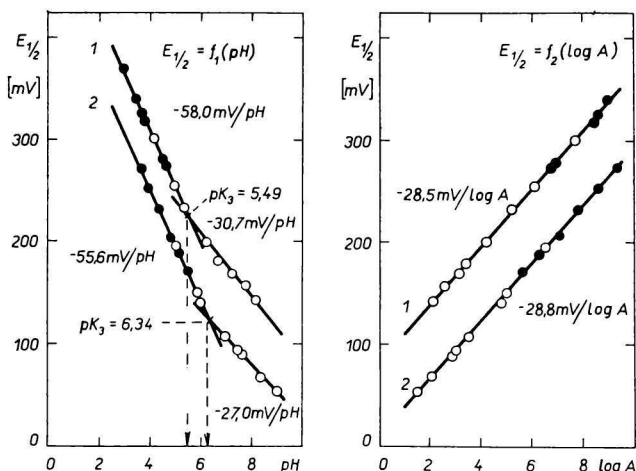


Abb. 1. Funktionen $E_{1/2} = f_1(\text{pH})$ und $E_{1/2} = f_2(\log A)$ von Quecksilber(II)-Komplexen der EDDV α DA und EDDIV α DA (anodische Wellen; $I = 0,10$; $t = 20^\circ\text{C}$).

● Azetat-Pufferlösung; ○ Britton—Robinson-Pufferlösung.

bilitätskonstanten von Quecksilber(II)-Komplexen (Tabelle 3) als Funktion der Zahl der Kohlenstoffatome n_c des Alkyl-Substituenten in α -Stellung zu den Methylkarboxylgruppen in EDTA geht klar ein Absinken der Komplexbildungsfähigkeit mit Verlängerung der Kohlenstoffkette hervor. In der n -Serie der Äthylendiamin- N,N' -(2,2'-dialkan)-

Tabelle 3

Logarithmen der Stabilitätskonstanten der Normalkomplexe der Äthylendiamin- N,N' -(2,2'-dialkan)- N,N' -diessigsäuren

$I = 0,10$ (KNO_3); $t = 20^\circ\text{C}$

Komplexon	EDTA	EDDP α DA	EDDB α DA	EDDV α DA	EDDIV α DA
$\log K_{\text{HgA}^{2-}}$	21,78	21,33	20,53	20,54	18,03

- N,N' -diessigsäuren kommt es dabei, vom Äthyl-Substituenten beginnend, zur Stabilisierung, wobei der maximale Rückgang eine $\log K$ -Einheit beträgt. Dagegen hat eine Isoalkyl-Substitution eine wesentliche Erniedrigung der Stabilität zur Folge und zwar vier Einheiten $\log K$ gegenüber EDTA. Zum Schluß wollen wir anführen, daß alle bestimmten Werte $\log K_{\text{HgA}^{2-}}$ (Tabelle 3) der thermodynamischen Beziehung nach Irving und Rossotti [13] entsprechen, die in unserer Mitteilung [3] zum Vergleich der komplexbildenden Eigenschaften der Komplexe dieses Typs herangezogen wurde.

Literatur

1. Majer J., Kotouček M., Dvořáková E., *Chem. Zvesti* **20**, 242 (1966).
2. Novák V., Kotouček M., Lučanský J., Majer J., *Chem. Zvesti* **21**, 687 (1967).
3. Novák V., Dvořáková E., Svičeková M., Majer J., *Chem. Zvesti* **23**, 861 (1969).
4. Jokl V., *Habilitationsschrift*. Pharmazeutische Fakultät der Komenský-Universität, Bratislava 1963.
5. Heyrovský J., Kůta J., *Základy polarografie. (Grundlagen der Polarographie.)* Verlag der ČSAV, Prag 1962.
6. Tockstein A., *Teoretická polarografie. (Theoretische Polarographie.)* S. 67. Přírodovědecké vydavatelství, Prag 1952.
7. Kolthoff I. M., Lingane J. J., *Polarography*, Vol. 1. Interscience, New York 1952.
8. Kalousek M., Rálek M., *Chem. Listy* **48**, 808 (1954).
9. Vlček A., *Chem. Listy* **48**, 189 (1954).
10. Matyska B., Doležal J., Roubalová D., *Chem. Listy* **49**, 1012 (1955).
11. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **37**, 937 (1954).
12. Stankoviansky S., Königstein J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **27**, 1997 (1962).
13. Irving H., Rossotti H., *Acta Chem. Scand.* **10**, 72 (1956).

Übersetzt von A. Muchová