

1 Einleitung

1.1 Bioanorganische Chemie des Cadmiums

Der menschliche Körper enthält durchschnittlich 0.4 mg Cadmium pro kg (bei Rauchern 0.8 mg/kg). Mit der Nahrung werden täglich ca. 0.03 mg aufgenommen, wobei der tolerierbare Grenzwert bei ca. 0.07 mg liegt [1]. Damit übertrifft das Cadmium hinsichtlich seiner Häufigkeit einige essentielle Elemente um ein Vielfaches; so kommt es z. B. ca. 10mal häufiger vor als das Cobalt. Es reichert sich in den Nieren, der Leber und den Blutgefäßen an und hat im menschlichen Körper eine Halbwertszeit von 10 bis 30 Jahren, d. h. eine viel größere als beispielsweise das Gruppenhomologe Quecksilber [2].

Eine biologische Funktion ist dem Cadmium beim Menschen bis heute nicht zuzuweisen. Bei anderen Säugetieren gibt es jedoch deutliche Hinweise darauf, daß Cadmium ein essentielles Spurenelement darstellt. So wachsen cadmiumarm gefütterte Ziegen und Ratten langsamer als Kontrolltiere [3].

Auf der anderen Seite ist Cadmium ein hochtoxisches Metall. Bei Tieren sind Cancerogenität und Mutagenität von Cadmiumverbindungen zweifelsfrei belegt [4-6]. Die Giftwirkung des Cadmiums scheint in der komplexchemischen Ähnlichkeit zu zwei biologisch sehr wichtigen Metallen begründet zu sein:

- Ca^{2+} mit einem Ionenradius von 1.00 Å (bei Sechsfachkoordination) differiert in seiner Größe nur wenig vom Cd^{2+} (0.95 Å) [7]. Trotz der Unterschiede im sonstigen komplexchemischen Verhalten ist dies wohl der Grund dafür, daß Calcium im Knochengewebe von Cadmium substituiert werden kann.

Durch chronische Cadmiumvergiftung verursachte, äußerst schmerzhaftes Skelettdeformationen und -versprödungen sind als Itai-Itai-Krankheit bekannt und traten in Japan auf, nachdem cadmiumhaltige Abwässer in den fünfziger Jahren auf Reisfelder geleitet worden waren. Die Cadmiumgehalte im anorganischen Teil der Skelette betragen bis über ein Gewichtsprozent; erschwerend kam offenbar eine calciumarme Ernährung hinzu [8].

- Zn^{2+} ist als das leichtere Gruppenhomologe dem Cd^{2+} in seinen elektronischen Verhältnissen ähnlich. So unterscheiden sich z. B. die absoluten Härten nur wenig voneinander: Beide Ionen sind „Grenzfälle“ im Sinne des HSAB-Konzepts (s. u.). Zink ist nach Eisen das zweithäufigste Nicht-Mengenelement im menschlichen Körper (40 mg pro kg) und Bestandteil von über 200 Enzymen [1].

Zinkfinger-Proteine, die zur Aktivierung und Regulation der genetischen Transkription dienen, sind in der Lage, bestimmte DNA-Basensequenzen zu erkennen, an denen sie dann direkt ansetzen. Eine Substitution des Zn^{2+} durch Cd^{2+} könnte hier erheblichen Schaden anrichten und wird als eine Möglichkeit der Krebsentstehung durch Cadmium diskutiert [9].

Darüber hinaus beruht die Giftwirkung des „thiophilen“ Cd^{2+} -Ions allgemein auf der Fähigkeit, in Enzymen SH-Gruppen koordinativ zu blockieren. So ist es nicht weiter verwunderlich, daß lebende Organismen eine Reihe von Peptiden und Proteinen synthetisiert haben, die der Cadmium-Entgiftung dienen und die sich ihrerseits durch einen hohen Anteil von Thiofunktionen auszeichnen.

Alle Wirbeltiere und einige Pilze bilden die seit längerem bekannten Metallothioneine. Die Metallothioneine der Säugetiere sind Proteine, die aus 61 Aminosäuren bestehen. Bei 20 dieser Aminosäuren handelt es sich um Cystein, welches in der Seitenkette eine SH-Gruppe trägt. Bezüglich dieser Aminosäure herrscht eine starke Sequenzhomologie (s. Abbildung 1).

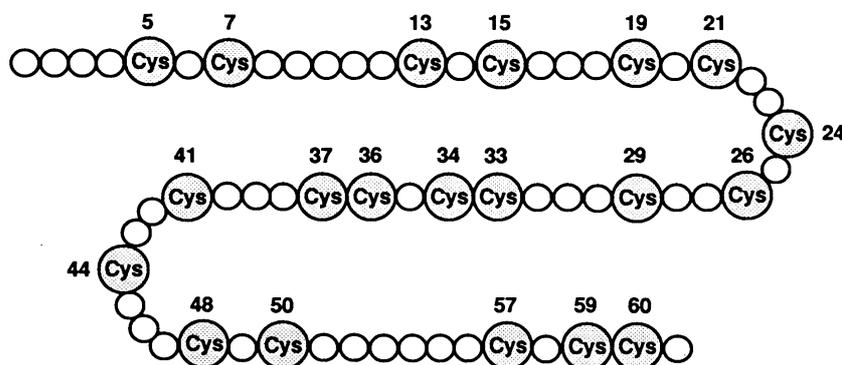


Abb. 1: Typische Cystein-Verteilung in der Aminosäuresequenz von Metallothioneinen [8]

Strukturuntersuchungen an Cd-Metallothionein-Komplexen mittels Röntgenbeugung [10], EXAFS- [11] und ^{113}Cd -NMR-Spektroskopie [12] führten zu übereinstimmenden Ergebnissen. Pro Metallothioneinmolekül werden sieben Cadmiumionen gebunden. Sie sind jeweils vierfach schwefelkoordiniert und bilden zwei verschiedene „Cluster“. Die N-terminale β -Domäne enthält einen zentralen Cd_3S_3 -Ring in Sesselkonformation (s. Abbildung 2).

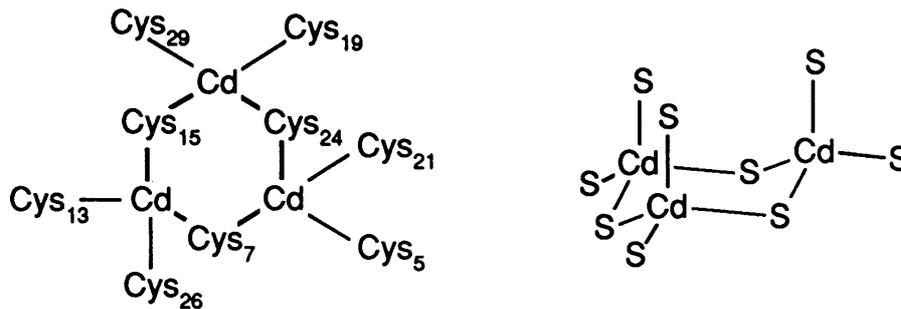


Abb. 2: Bindung der Cysteinat-Reste an das Cd^{2+} in der β -Domäne sowie idealisierte Struktur des „Clusters“ [8]

In der C-terminalen α -Domäne wurde eine $\text{Cd}_4(\mu\text{-SCys})_5$ -Einheit gefunden, die sich formal von adamantanartigen Fragmenten ableiten lässt (s. Abbildung 3).

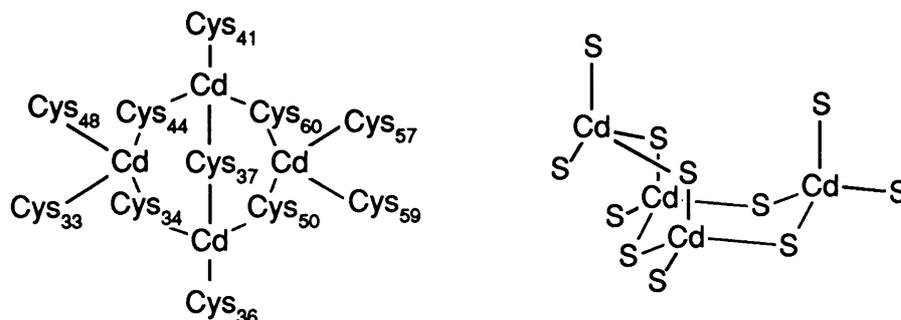


Abb. 3: Bindung der Cysteinat-Reste an die Cd^{2+} -Ionen in der α -Domäne sowie idealisierte Struktur des „Clusters“ [8]

In Pflanzen werden zu den Metallothioneinen funktionsanaloge Moleküle gebildet, die 1985 von Grill, Winnaker und Zenk beschrieben [13] und als Phytochelatine (PC) bezeichnet wurden. Sie bestehen aus einer sich wiederholenden γ -Glutamyl-Cysteinyl-Einheit, die am C-terminalen Ende mit Glycin abschließt. Phytochelatine bestimmter Kettenlänge werden mit PC_n abgekürzt (s. Abbildung 4).

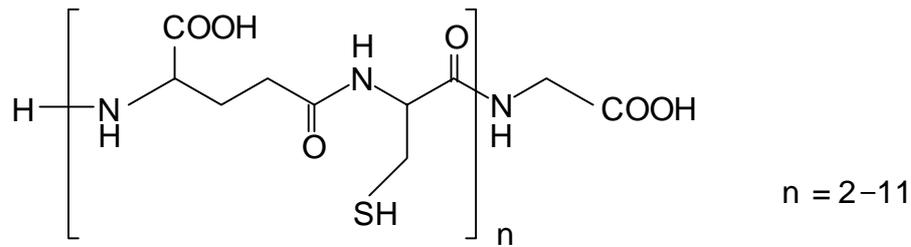


Abb. 4: Aufbau der Phytochelatine (γ -Glu-Cys) $_n$ -Gly

Phytochelatine sind nicht ständig in der Pflanze vorhanden, sondern werden bei Bedarf synthetisiert. Es handelt sich bei ihnen nicht um primäre Gen-Produkte, sondern um enzymatisch synthetisierte Peptide. Die Phytochelatin-Synthase (PCS) ist ein konstitutives Enzym, d. h. sie liegt in einer inaktiven Form ständig in der Pflanzenzelle vor. Gelangen Schwermetallionen in das Cytosol, so geht die PCS in eine aktive Form über und katalysiert die Synthese der Phytochelatine. Hierbei wirkt Cd^{2+} am stärksten aktivierend [14]. Sind alle aktivierenden freien Schwermetallionen komplexiert, so geht die PCS wieder in ihre inaktive Form über, die Synthese der Phytochelatine wird gestoppt. Es handelt sich also um einen selbstregulierenden Prozeß.

Seit längerem ist bekannt, daß Cadmium mit Phytochelatinen keine einheitlichen Komplexe bildet [15]. Kneer konnte aus Zellkulturen von *Rauvolfia serpentina* mittels HPLC drei verschiedene Cd-PC-Komplexe isolieren, die Phytochelatine verschiedener Kettenlänge (PC₂ bis PC₇) in unterschiedlichen Verhältnissen enthielten [16].

In allen drei Komplexen stellen PC₃ und PC₄ den Großteil der Phytochelatine. In einem dieser drei Komplexe konnte ein signifikanter Sulfidgehalt gemessen werden, der 25 % des Gesamtschwefels ausmachte. Die Einlagerung von Sulfid in Cd-PC-Komplexe bedeutet für die Pflanze eine Entlastung ihres Schwefelhaushalts, weil das Verhältnis S : Cd in diesem Komplex nur noch 1.5 : 1 beträgt, gegenüber 2.5-3 : 1 in den beiden anderen Komplexen.

Die Cd-PC-Komplexe befinden sich nicht lange im Cytoplasma [17], sondern werden in die Vakuole transportiert, wo sie dann endgültig verbleiben. In welcher Form sie hier vorliegen, ist bis jetzt nicht geklärt. Bei den hier herrschenden pH-Werten (ca. pH 5) können andere Liganden, z. B. Anionen organischer Säuren wie Malat und Citrat oder anorganische Ionen wie Chlorid, Sulfid und Phosphat, mit den

Phytochelatinen konkurrieren und Komplexe bilden. Der Weg des Cadmiums in der Pflanzenzelle ist in Abbildung 5 dargestellt.

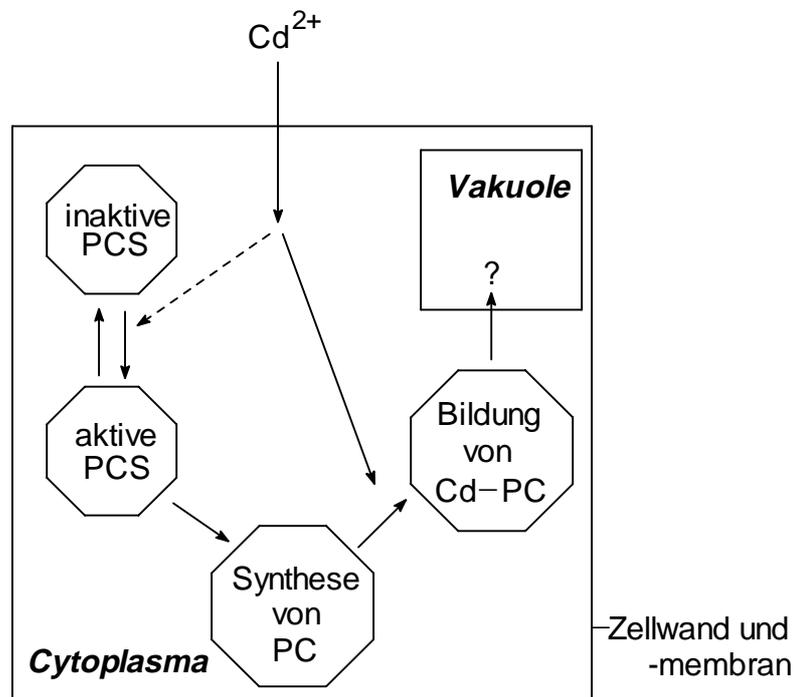


Abb. 5: Der Weg des Cd^{2+} in der Pflanzenzelle

Die Präferenz des Cd^{2+} -Ions für Thiolat-Donoren, die sich auch schon durch die Zusammensetzung der Metallothioneine deutlich wird, ist in seiner Mittelstellung zwischen den harten und weichen Lewis-Säuren begründet. Pearson ordnete das Cadmiumion im Rahmen seines HSAB-Konzeptes zunächst den weichen Lewis-Säuren zu. In der Erweiterung seiner Theorie nimmt Cd^{2+} mit einer absoluten Härte von $\eta = 10.29$ eV jedoch wie Zn^{2+} ($\eta = 10.88$ eV) [18] eine Mittelstellung ein (zum Vergleich Ca^{2+} 19.52, Hg^{2+} 7.7 eV) [19]. Neben den mäßig weichen Thiolat-Schwefelatomen sind dementsprechend in Cadmiumkomplexen oft auch Stickstoffatome gebunden; Komplexe, die ausschließlich sehr weiche (z. B. Thioether) oder sehr harte Liganden (Fluorid) enthalten, sind instabil.

Die Koordinationszahl Sechs ist bei Cadmiumkomplexen mit Abstand die häufigste; als zweite typische Koordinationszahl ist Vier zu nennen. Regulär oktaedrische bzw. tetraedrische Umgebungen werden dabei selten gebildet. Das Cadmiumion neigt in seinen Komplexen zu verzerrten Geometrien, da es als d^{10} -Ion keine Ligandenfeldstabilisierung erfährt.

Mit Thiolaten und Sulfid als Liganden werden häufig, besonders in Ligandmangelsituationen, mehrkernige Komplexe und Koordinationspolymere gebildet [20-22].

1.2 Zielsetzung

Cadmiumionen werden in lebenden Organismen durch spezielle Biomoleküle wie Metallothioneine (bei Menschen und Tieren) und Phytochelatine (bei Pflanzen) gebunden. Während man sich über die Struktur der Cadmium-Metallothionein-Komplexe in den letzten Jahren ein recht genaues Bild verschaffen konnte, ist über die Cadmium-Phytochelatin-Komplexe erheblich weniger bekannt. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindungen konnten bisher nicht erhalten werden, und NMR-Untersuchungen waren aufgrund der komplizierten Spektren wenig aussagekräftig.

Hauptanliegen dieser Arbeit war es, die Zusammensetzungen und Stabilitäten der zwischen Cd^{2+} und dem einfachsten Phytochelatin PC_2 gebildeten Komplexe zu bestimmen. Hierzu wurde eine in unserer Arbeitsgruppe neue Methode etabliert: die Bestimmung von Komplexbildungskonstanten mittels potentiometrischer pH-Titration. Messungen mit den ähnlich strukturierten Liganden Glutathion und *meso*-2,3-Dimercaptobornsteinsäure, die in größeren Mengen leicht verfügbar sind, sollten hierbei vor den Messungen mit PC_2 durchgeführt werden, u. a. um Erfahrungen mit der Versuchsanordnung zu sammeln. Die Einführung dieser Methode bildete den Großteil der experimentellen Arbeiten.

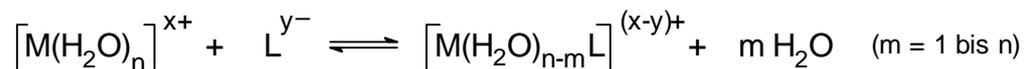
Über die Vorgänge in der Vakuole können hinsichtlich der Cadmium-Phytochelatin-Komplexe bis jetzt nur Vermutungen angestellt werden. Höchstwahrscheinlich dissoziieren die Komplexe. Durch Umsetzungen von Cd^{2+} mit den in der Vakuole dominierenden organischen Liganden sollte versucht werden, eventuelle endgültige Lagerungsformen für die Cadmiumionen zu modellieren.

2 Komplexbildungskonstanten – eine Einführung

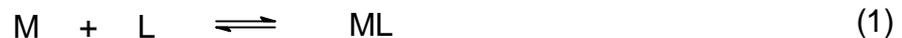
2.1 Definitionen von Komplexbildungs- und Protonierungskonstanten

Komplexbildungskonstanten sind Gleichgewichtskonstanten für Reaktionen zwischen Metallionen und Liganden in Lösungen. Sie lassen sich direkt durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes definieren.

Ein Metallion in wässriger Lösung liegt in der Regel als Aquakomplex vor, in dem bei Komplexbildung Wassermoleküle schrittweise von Ligandmolekülen verdrängt werden. Folgende Formulierung gibt den ersten Substitutionsschritt in einem Aquakomplex wieder:



Zur Vereinfachung der formelmäßigen Wiedergabe verzichtet man auf die Angabe von Ladungen und Hydrathüllen. Dadurch kommt man auf die einfache Form:



Aus Gleichung (1) folgt so nach Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (die Konzentration des Wassers kann als konstant betrachtet werden) die Komplexbildungskonstante K_1 :

$$\frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]} = K_1 \quad (2)$$

Hierin bedeuten $[\text{ML}]$, $[\text{M}]$ und $[\text{L}]$ die molaren Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer.

Die thermodynamisch korrekte Form der Gleichung (2) benutzt Aktivitäten. Bleibt aber die Ionenstärke während der Messung praktisch konstant, so ist die Verwendung von Konzentrationen möglich. Man führt die Bestimmungen von Komplexbildungskonstanten deshalb in Leitsalzlösungen durch (z. B. in 0.1 M KNO_3). Das Leitsalz, das in großem Überschuß zu den Reaktanden vorliegen muß

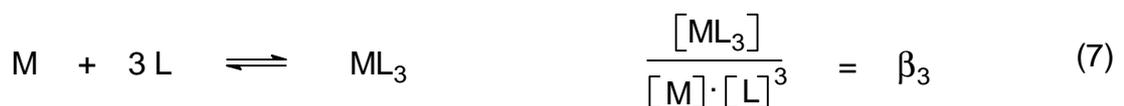
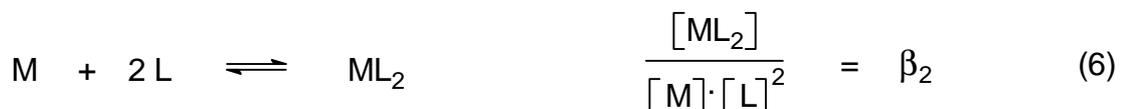
und mit diesen nicht reagieren darf, bestimmt praktisch allein die Ionenstärke der Lösung.

Werden weitere Ligandmoleküle angelagert, ergeben sich K_2 und K_3 wie folgt:



Die sich aus dieser Art von Gleichgewichten ergebenden Konstanten K_1, K_2, \dots, K_n werden als Stufenbildungskonstanten oder als individuelle Stabilitäts- bzw. Komplexbildungskonstanten (*successive* oder *stepwise formation constants*) bezeichnet. Da ihre Zahlenwerte meist groß sind, werden sie üblicherweise logarithmisch angegeben. Je größer $\log K$, desto stabiler ist demnach der gebildete Komplex. Bei schrittweiser Komplexbildung gilt in der Regel: $\log K_1 > \log K_2 > \dots > \log K_n$.

Eine zweite Möglichkeit, die Bildung der oben genannten Komplexe zu beschreiben, führt über folgende Gleichgewichte:



Die hieraus erhaltenen Konstanten $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ werden als Bruttokomplexbildungskonstanten (*overall formation constants*) bezeichnet. Definitionsgemäß ist dabei $\beta_1 = K_1$. Der Zusammenhang zwischen individuellen und Bruttokomplexbildungskonstanten ist gegeben durch:

$$\beta_x = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_x$$

bzw.

$$\log \beta_x = \log K_1 + \log K_2 + \dots + \log K_x$$

Die entsprechende Diskussion von Komplexen mit protonierten Liganden (im einfachsten Fall LMH) soll an anderer Stelle geführt werden (s. Abschnitt 3.4).

Protonierungskonstanten lassen sich als Spezialfall der Komplexbildungskonstanten diskutieren. Ersetzt man in den Gleichungen (2) bis (7) L durch H und M durch L, so gelangt man analog zu den individuellen und Bruttoprotonierungskonstanten (*successive* und *overall protonation constants*):

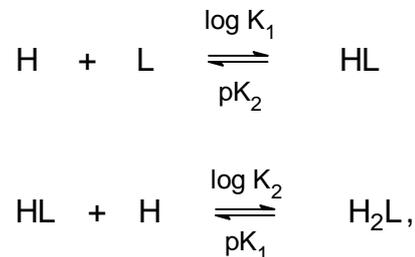


Die individuellen Protonierungskonstanten werden in der Literatur als log K- oder als pK_S-Werte angegeben. Während es sich bei K um eine Bildungskonstante handelt (s. Gleichung 8), ist K_S als Dissoziationskonstante definiert:



Hohe pK_S (und auch log K)-Werte stehen für schwache und niedrige für starke Säuren. So hat z. B. der extrem schwache Protonendonator CH₄ einen log K (bzw. pK_S)-Wert von ca. 46 [23]; starke Säuren hingegen haben log K (bzw. pK_S)-Werte unter 3 (HClO₄ ca. -10).

Aus den unterschiedlichen Definitionen der log K- und pK_S-Werte ergibt sich bei mehrprotonigen Säuren eine entgegengesetzte Numerierung der Protonierungsschritte, z. B. für eine zweiprotonige Säure:



d. h. $\log K_1 = \text{pK}_2$ und $\log K_2 = \text{pK}_1$.

2.2 Protonierungs- und Komplexbildungskonstanten des Testsystems Nickel(II)-Glycin

Für die Arbeit mit Komplexbildungskonstanten ist der Vergleich mit und von Literaturdaten unerlässlich. Das Standardnachschlagewerk für Komplexbildungs- und Protonierungskonstanten ist *Critical Stability Constants* [24]. Es ist nach Liganden geordnet; schlägt man beispielsweise Band 1 auf Seite 1 auf, so findet man die in Tabelle 1 zusammengestellten Angaben.

Tab. 1: Protonierungskonstanten von Glycin und Komplexbildungskonstanten im System Nickel(II)-Glycin

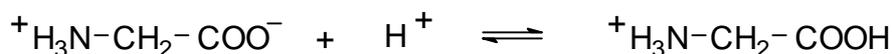
C₂H₅O₂N Aminoacetic acid (glycine) HL

Metal ion	equilibria	log K, 25 °C , I = 0.1
H ⁺	HL/H·L	9.57 ± 0.04
	H ₂ L/HL·H	2.36 ± 0.04
Ni ²⁺	ML/M·L	5.78 ± 0.05
	ML ₂ /M·L ²	10.58 ± 0.07
	ML ₃ /M·L ³	14.0

Die Angabe HL bezieht sich auf den Liganden, so wie er in der Kopfzeile durch seine Summenformel beschrieben ist. Da Glycin in Lösung zwitterionisch vorliegt, gilt der Quotient HL/H·L für folgendes Gleichgewicht:



Möchte man den log K-Wert der Carboxylgruppe bestimmen, so muß man der Glycin-Lösung weitere Protonen hinzufügen. Nur so läßt sich das zugehörige Gleichgewicht:



bestimmen, auf das sich der Quotient $\text{H}_2\text{L}/\text{HL}\cdot\text{H}$ bezieht.

Für Carboxylgruppen findet man im allgemeinen pK_S -Werte zwischen 2 und 5, während die Werte für NH_3^+ -, OH- und SH-Gruppen zwischen 8 und 11 liegen.

Betrachtet man nun in der Tabelle 1 die Werte für die Ni(II)-Glycin-Komplexe, so läßt sich durch die vorangegangenen Ausführungen (s. Abschnitt 2.1) schon aus der Form der Quotienten, z. B. $\text{ML}_2/\text{M}\cdot\text{L}^2$, ersehen, daß es sich nicht um log K- sondern um log β -Werte handelt. Dies ist auch aus der relativen Größe der Werte ersichtlich, die von ML zu ML_3 zunehmen, was bei log K-Werten nur in Ausnahmefällen vorkommt. Als log K-Werte ergeben sich: $\log K_1 = 5.78$ ($= \log \beta_1$), $\log K_2 = 4.80$ und $\log K_3 = 3.42$.

Sieben europäische Laboratorien bestimmten 1987 in einem Ringversuch unabhängig voneinander die Protonierungs- und Komplexbildungskonstanten des Nickel(II)-Glycin-Systems [25]. Es schien deshalb als Testsystem für unsere Meßapparatur und unser Eichverfahren (s. Abschnitt 7.1) besonders gut geeignet. Man findet sonst in der Literatur selten mehrere unabhängige Bestimmungen, bei denen Stärke und Art des Leitelektrolyten sowie die Temperatur exakt übereinstimmen.

Vorgegeben waren eine Leitelektrolytkonzentration von $I = 1.0 \text{ M}$ (NaCl), eine Temperatur von $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$ und eine maximale Konzentration der Reagenzien (NiCl₂ und Glycin) von 0.1 M . Alle anderen Bedingungen (Elektrodentyp, Kalibrierung, Reinheit der Chemikalien, Methode der Berechnung usw.) wurden von den

einzelnen Laboratorien selbst bestimmt. Als Ergebnis dieser Untersuchung ergab sich für die Protonierungskonstanten:

$$\log \beta_1 = 9.63 - 9.67 \text{ und } \log \beta_2 = 12.02 - 12.12$$

und für die Komplexbildungskonstanten :

$$\log \beta_1 = 5.54 - 5.68 \text{ und } \log \beta_2 = 10.24 - 10.48$$

Der von den beteiligten Laboratorien bestimmte pK_w -Wert in 1.0 M NaCl bei 25 °C lag zwischen 13.64 und 13.74.

Nach Optimierung der Bedingungen, wie gründliches Spülen des Systems mit Inertgas (Austreiben von CO_2) vor Meßbeginn und konsequente Einhaltung der Ionenstärke des Leitelektrolyten während der gesamten Titration, wurden mit der eigenen Anlage Meßergebnisse erzielt, die mit denen aus dem Ringversuch übereinstimmten.

Die eigene Bestimmung lieferte für die Protonierungskonstanten:

$$\log \beta_1 = 9.66 \text{ und } \log \beta_2 = 12.07$$

Für die Komplexbildungskonstanten wurden

$$\log \beta_1 = 5.62 \text{ und } \log \beta_2 = 10.32$$

gemessen. Die Meßprotokolle finden sich im Anhang (Seite 102). Der pK_w -Wert wurde zu 13.72 bestimmt.

Man beachte auch die Unterschiede zu den Werten in Tabelle 1, für deren Bestimmung Messungen in einer Leitelektrolytlösung anderer Konzentration (0.1 M) durchgeführt wurden!

2.3 Graphische Darstellung von Komplexbildungskonstanten

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, um Komplexstabilitäten graphisch anschaulich zu machen. In dieser Arbeit sollen Speziesverteilungsdiagramme verwendet werden, in denen die prozentuale Häufigkeit der Komplexe gegen den pH-Wert aufgetragen ist. Das oben diskutierte Beispiel der Ni(II)-Glycin-Komplexe ergibt, unter Verwendung der Werte in Tabelle 1, das in Abbildung 6 gezeigte Bild.

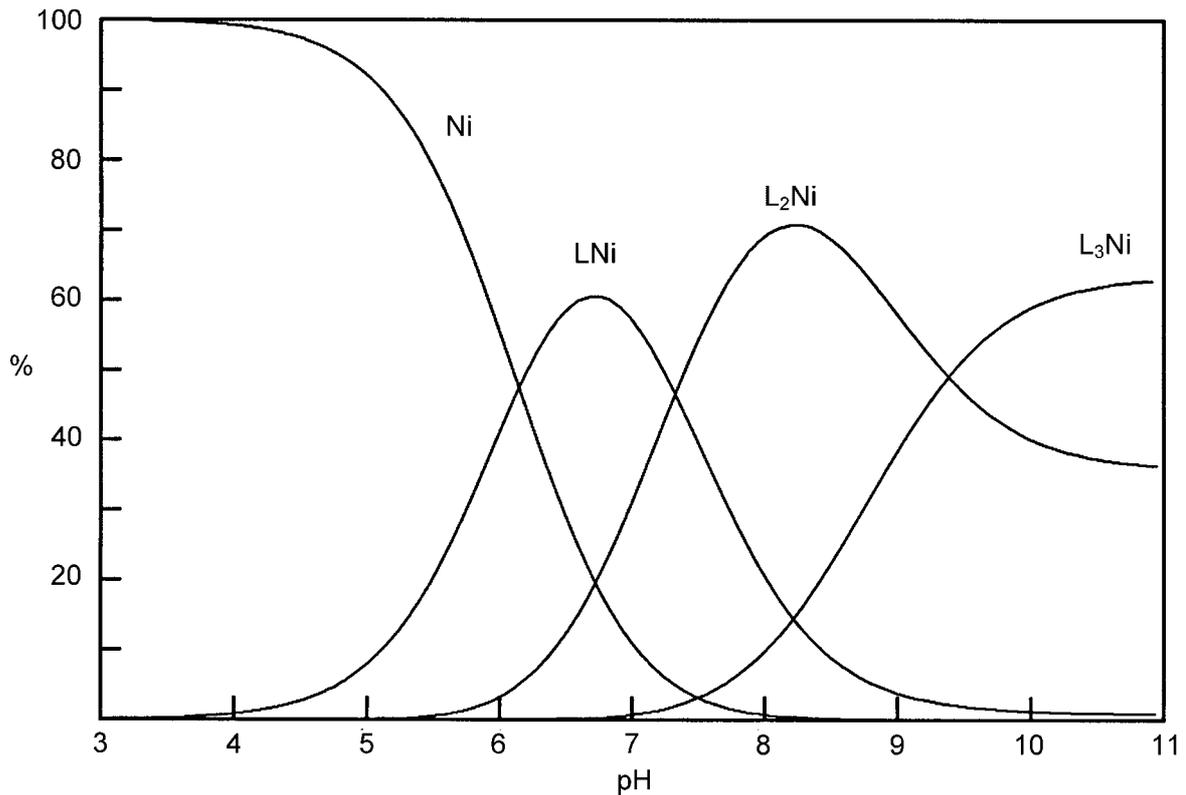


Abb. 6: Speziesverteilungsdiagramm der Nickel(II)-Glycin-Komplexe

Tab. 2: Daten zum Speziesverteilungsdiagramm der Nickel(II)-Glycin-Komplexe (Abb. 6)

Spezies	log β	Max. %	bei pH	L M H
Ni^{2+}	0.00	100.0	3.0	0 1 0
$[\text{LNi}]$	5.78	60.5	6.7	1 1 0
$[\text{L}_2\text{Ni}]^{2-}$	10.58	70.7	8.2	2 1 0
$[\text{L}_3\text{Ni}]^{4-}$	14.00	64.8	11.9	3 1 0

Das Verhältnis Nickel:Glycin in der Lösung beträgt hierbei 1:3. Es ist deutlich zu erkennen, wie der Grad der Komplexbildung mit dem pH-Wert steigt. Aus dem Sauren kommend liegt das Metallion bis pH 4 „unkomplexiert“ vor, dann werden vollständig deprotonierte Ligandmoleküle stufenweise angelagert. Die Abbildung zeigt aus Gründen der Übersichtlichkeit nur Spezies, die Metallionen enthalten; im Gleichgewicht außerdem vorhanden sind LH₂, LH und L. Einige spezielle Daten zur Abbildung 6 finden sich in Tabelle 2. Eingeführt wird hier auch die in der Literatur übliche **Ligand-Metall-Hydrogen**-Schreibweise zur Bezeichnung der auftretenden Spezies (letzte Spalte).

2.4 Bestimmung von Komplexbildungskonstanten

2.4.1 Experimentelle Verfahren

Komplexbildungskonstanten lassen sich mit einer Vielzahl von Methoden bestimmen. Häufig benutzt werden Potentiometrie, Spektrophotometrie, Polarographie, NMR- und kinetische Messungen. Prinzipiell könnte allerdings jede Methode verwendet werden, mit der sich die Konzentration von mindestens einer im Gleichgewicht vorkommenden Spezies messen ließe. Als zusätzliche Informationen werden die Einwaagekonzentrationen des Metallsalzes und des Liganden benötigt. Sofern es sich um protonierbare Liganden handelt, ist auch die Protonenkonzentration von Interesse.

2.4.2 Bestimmung der Komplexbildungskonstante von K⁺ mit 18-Krone-6

Der einfachste Fall von Komplexbildung liegt bei einem 1:1-Komplex zwischen einem Metallion, hier K⁺, und einem nicht protonierbaren Liganden wie 18-Krone-6 vor [26]. Es gilt Gleichung (2).

$$\frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} = K_1 \quad (2)$$

Gibt man ein geeignetes Kaliumsalz und den Ligand in Lösung zusammen, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Metallkomplex, freiem Metall und freiem Liganden ein. Es ergeben sich folgende Massenbilanzgleichungen:

$$C_M = [M] + [ML] \quad (11)$$

$$C_L = [L] + [ML] \quad (12)$$

worin C_M und C_L die molaren Einwaagekonzentration des K^+ -Salzes bzw. von 18-Krone-6 darstellen. $[M]$, $[L]$ und $[ML]$ sind die Gleichgewichtskonzentrationen des unkomplexierten Metallions, des freien Liganden bzw. des Komplexes in Lösung.

Durch Messung der aktuellen K^+ -Konzentration $[M]$ mittels einer kaliumselektiven Elektrode läßt sich mit Gleichung (11) die Größe $[ML]$ errechnen. Mit Gleichung (12) erhält man dann $[L]$, so daß alle Größen zur Bestimmung von K_1 durch Gleichung (2) zugänglich sind. In diesem einfachen Beispiel reicht also im Prinzip ein einziger Meßpunkt aus, um die gewünschte Konstante zu bestimmen.

2.4.3 Potentiometrische Titrationsen

Der Terminus „potentiometrische Titration“ steht hier für ein Verfahren, bei dem mit Hilfe einer Glaselektrode pH-Werte gemessen und aus diesen die Komplexbildungskonstanten bestimmt werden. Diese Methode wird bei Arbeiten mit protonierbaren Liganden am häufigsten verwendet. Auch in der vorliegenden Arbeit wurden Komplexbildungskonstanten ausschließlich über pH-Messungen bestimmt. Im Prinzip wird dabei ähnlich wie in Beispiel 2.4.2 vorgegangen.

Mittels einer ionenselektiven (Glas-)Elektrode wird die Konzentration einer im Gleichgewicht vorkommenden Spezies (H^+) gemessen. Dem hier zur Auswertung benutzten Programm BEST [27] liegt der folgende Algorithmus zugrunde:

$$T_i = \sum_{j=1}^{NS} e_{ij} \beta_j \prod_{k=1}^i [C_k]^{e_{kj}}$$

Er ist als Formulierung der in diesem System etwas komplizierteren Massenbilanzgleichungen zu verstehen. Für jeden Titrationspunkt wird die Konzentration der i -ten Komponente (z. B. des Liganden) durch eine Summation

über die j Spezies (z. B. ML) formuliert, die diese Komponente enthalten ($NS =$ Gesamtzahl der Spezies). Jede Spezies-Konzentration wird dargestellt als Produkt aus Bruttobildungskonstante und Komponent-Konzentrationen $[C_k]$; die stöchiometrischen Koeffizienten e_{ij} erscheinen als Exponenten.

Zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten sind zwei unterschiedliche Messungen nötig. Es werden Lösungen von

a) Ligand und b) Metallion + Ligand

mit Säure auf ca. pH 2.5 eingestellt. Man titriert mit Base schrittweise bis ca. pH 10.5 und notiert als Meßpunkte die Menge an zugegebener Base und den jeweils resultierenden pH-Wert. Bei einfachen Liganden sind für a) und b) je vierzig bis fünfzig Meßpunkte völlig ausreichend. Aus Messung a) erhält man die pK_S -Werte des Liganden, die wenn möglich mit Literaturdaten [24] verglichen werden sollten. Abweichungen von ± 0.1 sind dabei als normal zu betrachten, wenn die Meßbedingungen (Temperatur, Art und Konzentration des Leitsalzes) nicht exakt übereinstimmen. Aus Messung b) lassen sich dann mit Hilfe spezieller Computerprogramme (s. z. B. Abschnitt 2.4.4) die Komplexbildungskonstanten bestimmen.

Aus der Verwendung einer Glaselektrode zur Messung der H^+ -Gleichgewichtskonzentrationen ergeben sich für die Methode zwei Einschränkungen:

- pH-metrische Titrationsen werden fast ausschließlich in wäßrigen Lösungen durchgeführt. Ausnahmsweise sind auch wäßrig-organische Lösungssysteme geeignet.
- Der Ligand muß in wäßriger Lösung protonierbar sein. Komplexbildungskonstanten von z. B. 18-Krone-6 lassen sich so nicht bestimmen.

2.4.4 Auswertung potentiometrischer Titrationsen mit BEST

Das Programm BEST wird in der vorliegenden Arbeit zur Auswertung der potentiometrischen Titrationsdaten herangezogen. Die Frage, die bei der Auswertung als erste beantwortet werden muß, ist die nach den vermutlichen Zusammensetzungen der gebildeten Komplexe. Hier sind die komplexchemischen

Eigenschaften von Metallion und Ligand sowie das gewählte Metall:Ligand-Verhältnis zu berücksichtigen.

Hat man sich für bestimmte Zusammensetzungen der Komplexe als Startset entschieden, so setzt man Schätzwerte für die zugehörigen Komplexbildungskonstanten an und geht damit in das Programm. BEST errechnet mit diesem ersten, in der Regel noch groben Modell eine theoretische Titrationskurve.

Das Programm variiert dann systematisch die Größen der Komplexbildungskonstanten und liefert schließlich eine theoretische Titrationskurve, die mit der experimentell bestimmten möglichst gut übereinstimmen sollte. Als Maß für die Anpassung dient der sogenannte Sigma-Wert σ_{fit} , der sich aus der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt, ähnlich den R-Werten in der Röntgenstrukturanalyse. Zur Bestimmung von σ_{fit} wird im ersten Schritt die Summe der gewichteten Quadrate der Abweichungen zwischen experimenteller und berechneter Titrationskurve über jeden einzelnen Titrationspunkt ermittelt:

$$U = \sum w (\text{pH}_{\text{obs}} - \text{pH}_{\text{calc}})^2$$

$$\text{mit } w = 1/(\text{pH}_{i+1} - \text{pH}_{i-1})^2$$

Der Wichtungsfaktor w verringert den Einfluß der weniger genau zu messenden pH-Werte aus den Bereichen, in denen die Titrationskurve steil ansteigt. Die endgültige Berechnung des Sigma-Wertes erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\sigma_{\text{fit}} = (U/N)^{1/2}$$

$$\text{mit } N = \sum w.$$

Das Startmodell wird durch Hinzufügen und Herausnehmen geeigneter Spezies ständig verbessert. Insbesondere bei komplizierten Systemen lassen sich gegen Ende manchmal verschiedene Modelle verfeinern, wobei man dem einfachsten Modell mit einer guten Anpassung den Vorrang geben sollte.

Als Beispiel soll hier noch einmal das bereits erwähnte System Ni(II)-Glycin betrachtet werden. Titriert man eine Nickel(II)-Glycin-Lösung im molaren Verhältnis Ni:Gly = 1:3, so ist aus komplexchemischer Sicht die Bildung der Komplexe ML, ML₂ und ML₃ am wahrscheinlichsten (Glycin fungiert als zwei-zähliger Chelatligand; die maximale Koordinationszahl von Nickel(II) ist

üblicherweise Sechs). Schon mit diesem Modell läßt sich eine theoretische Titrationskurve erreichen, die sehr nahe an der experimentell bestimmten liegt ($\sigma_{\text{fit}} < 0.01$).

In diesem Fall gelangt man also schnell zu einer Lösung. Sind aber noch verbrückende oder protonierte Liganden im Gleichgewicht zu berücksichtigen, kann sich die Suche nach dem richtigen Modell als wesentlich schwieriger herausstellen. Bei solchen Systemen ist es dann ratsam oder sogar unerlässlich, verschiedene Metall:Ligand-Verhältnisse zu vermessen, um zusätzliche Informationen zu erhalten. In diesen Fällen können auch spektroskopische Daten bei der Auswahl der richtigen Komplexe nützlich sein. Zur Verdeutlichung der Arbeitsweise ist das Vorgehen zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten mit dem Programm BEST in dem Fließdiagramm der Abbildung 7 dargestellt.

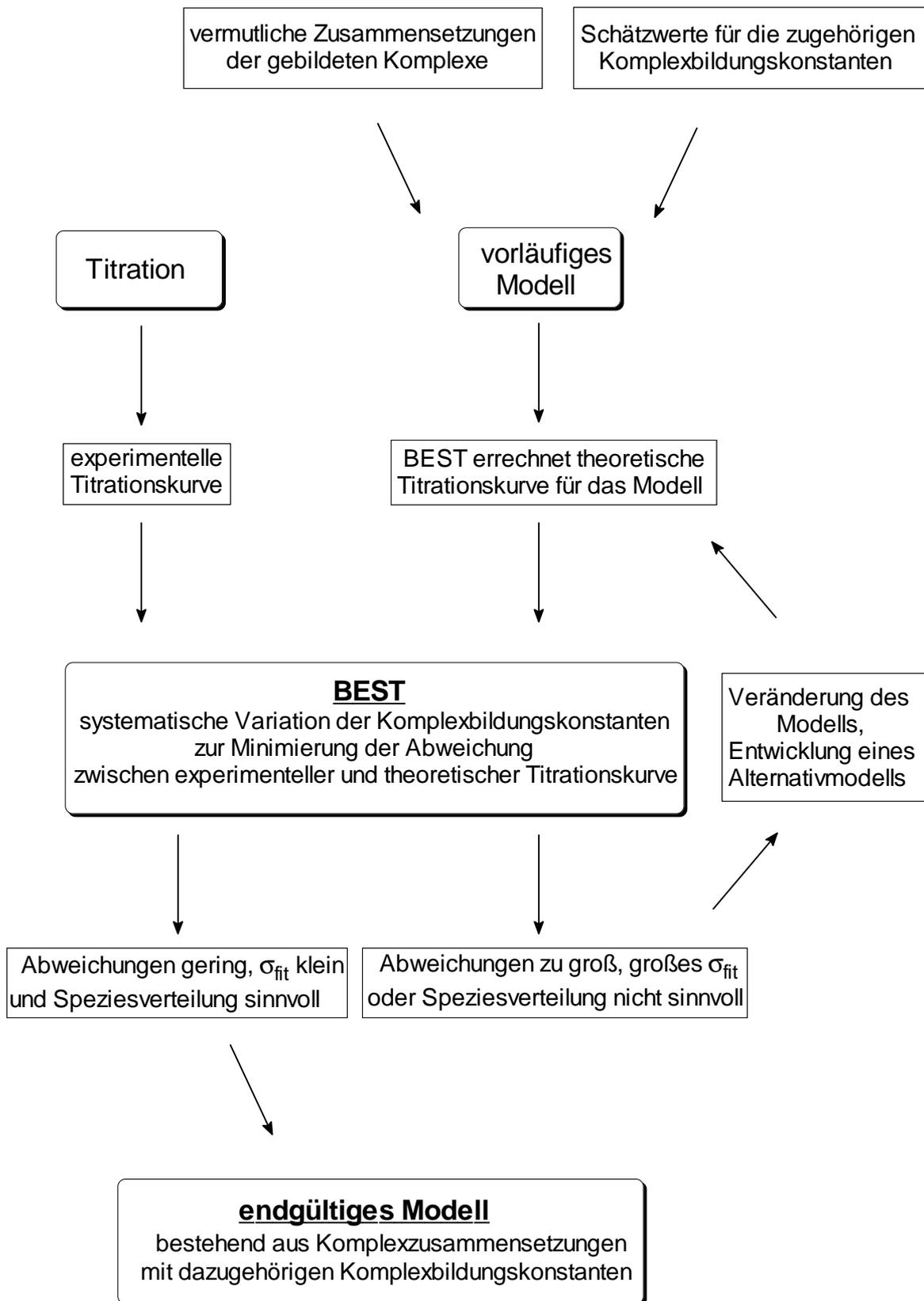
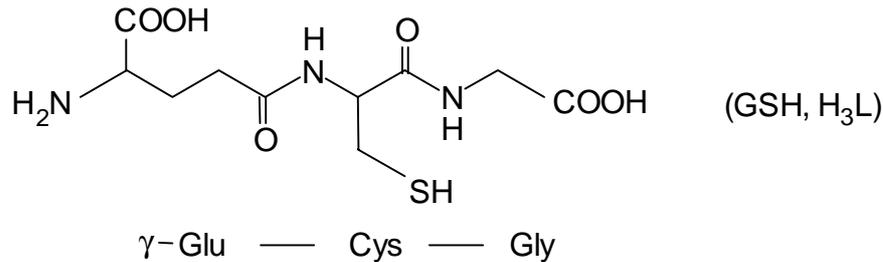


Abb. 7: Ermittlung von Komplexbildungskonstanten mit dem Programm BEST

3 Untersuchungen an dem System Cadmium(II)-Glutathion

3.1 Bioanorganische Chemie und Komplexchemie des Glutathions

Bei Glutathion (GSH) handelt es sich um das Tripeptid γ -Glutamylcysteinylglycin:



Es ist das am häufigsten vorkommende intrazelluläre Nicht-Protein-Thiol bei Tieren und Pflanzen, und es wird angenommen, daß es ein essentieller Bestandteil *aller* lebenden Zellen ist [28]. Seine Konzentration beträgt z. B. in den roten Blutkörperchen 2-3 mmol/l, kann aber in anderen Zellen auch bis auf 10 mmol/l ansteigen [29]. Der γ -Glutamyl-Cyclus ist bereits vollständig aufgeklärt. GSH wird intrazellulär synthetisiert und ist dort auch größtenteils lokalisiert, da sich die den Abbau katalysierende γ -Glutamyltranspeptidase auf der Außenseite der Zellmembranen befindet [30].

Glutathion ist ein biologisches Antioxidans. Es kann durch Oxidation der Cysteinyl-Schwefelatome (Disulfidbildung) dimerisieren:



Diese Reaktion wird durch eine Vielzahl von Metallionen katalysiert (z. B. Cu^{2+} , Fe^{3+}) [31]. Als physiologisches Reduktionsmittel werden dem GSH verschiedene biologische Funktionen zugeschrieben. So schützt es z. B. Zellwände und -organellen vor Oxidation durch Hydroperoxide [32] und sorgt u. a. dafür, daß SH-Gruppen anderer Moleküle in ihrem aktiven (reduzierten) Zustand vorliegen [29]. An der Mobilisierung von Eisen aus dem Speicherprotein Ferritin durch Reduktion des Fe(III) zu Fe(II) könnte GSH beteiligt sein [33].

Es gibt Untersuchungen über Reaktionen von GSH mit *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂] („Cisplatin“) und dessen Hydrolyseprodukten *cis*-[PtCl(H₂O)(NH₃)₂]⁺ und *cis*-[Pt(H₂O)₂(NH₃)₂]²⁺, nach denen GSH durch Koordination an das Platinzentrum die Wirksamkeit der Antitumorverbindung beeinträchtigt [34].

Auch bei der Metallentgiftung scheint Glutathion eine Rolle zu spielen. So ist z. B. die Aufnahme von CH₃Hg⁺ bei Ratten abhängig von der zellulären GSH-Konzentration; in der Toxikologie des Methylquecksilber(II)-Kations könnte also ein CH₃Hg⁺-GSH-Komplex von Bedeutung sein [35].

Glutathion ist ebenfalls die Stammverbindung der Phytochelatine, die bei Schwermetallbelastungen von Pflanzen gebildet werden (s. Kapitel 1 und 4).

Zur Komplexbildung mit Metallionen stehen dem Glutathion – nach entsprechender Deprotonierung – acht Bindungsstellen zur Verfügung: zwei Carboxylatgruppen, eine Thiolatgruppe, eine Aminogruppe und zwei Peptidbindungen mit je einem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom als potentiellen Donoratomen. Von Cadmium als einem „thiophilen“ Element sollte man die stärkste Bindung an das Schwefelatom erwarten. Bei zusätzlicher Koordination an die Amidstickstoffatome der Peptidbindungen würde entweder ein thermodynamisch begünstigter 5-Ring (Glu-Cys) oder ein 6-Ring (Cys-Gly) resultieren. Würden Chelatringe mit den Carbonylsauerstoffen gebildet, entstünde ein 7-Ring (Glu-Cys) oder auf der anderen Seite (Cys-Gly) ein 6-Ring. Dabei sollte die Koordination des Carbonylsauerstoffatoms der Cys-Gly-Amidgruppe begünstigt sein, da er ein stärkerer Elektronenpaardonor ist als die Amidstickstoffatome und die Bildung eines 6-gliedrigen Chelatringes ermöglicht.

Sowohl am C- als auch am N-terminalen Ende der Peptidkette könnten sich durch gleichzeitige Bindung an ein Carboxylatsauerstoffatom und an das Amid- bzw. Aminstickstoffatom 5-gliedrige Chelatringe bilden.

Aufgrund dieser vielfältigen Möglichkeiten des GSH, Metallionen zu komplexieren, existieren Komplexe mit einer großen Anzahl von Koordinationsweisen. Darunter befinden sich protonierte und mehrkernige Komplexe (z. B. mit Mo(V) und Cu(I) [36]). Röntgenstrukturanalytisch charakterisiert worden ist bis jetzt allerdings kein einziger GSH-Metallkomplex, lediglich die Struktur von Na₄[Cu₂(GSSG)₂]·6H₂O, einer Verbindung mit oxidiertem GSH und Cu(II), ist in der Literatur beschrieben [37].

3.2 Bisherige Untersuchungen des Systems Cadmium(II)-Glutathion

3.2.1 NMR-Untersuchungen

Fuhr und Rabenstein [38] untersuchten ^{13}C -NMR-spektroskopisch das Glutathion (GSH) und Metall-Glutathion-Systeme im Bereich pD 1.8 - 13.2. Dabei wurden reine GSH-Lösungen und GSH-Lösungen, die verschiedene Metallionen (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} und Pb^{2+}) enthielten, vermessen. Aus Unterschieden in den chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome konnte auf den Grad der Koordination der diesen Atomen benachbarten Heteroatome geschlossen werden. Für Cadmium wurden Lösungen, die 0.15 molar an Cd^{2+} und 0.3 molar an GSH waren, vermessen. Die wichtigsten Ergebnisse waren:

- Bei pD < 2 gibt es Bindungen des Cd^{2+} an die zwei Carboxylgruppen; eine Koordination an die anderen potentiellen Donoren ist nicht festzustellen.
- Zwischen pD 2 und pD 13.2 findet hauptsächlich Bindung an den Schwefel und an die Aminogruppe und möglicherweise an eine Peptidbindung (Cys–Gly) statt.
- Die Komplexierung von Cd^{2+} stimmt im wesentlichen mit der von Zn^{2+} überein, ist allerdings etwas stärker.

Als hauptsächlich auftretende Spezies wurden $\text{M}(\text{HL})$ und $\text{M}(\text{HL})_2$ angenommen. Auf der Protonierungsstufe HL ist nur noch die Aminogruppe protoniert; das Schwefelatom steht deprotoniert für die Komplexbildung zur Verfügung.

Eine ^{113}Cd -NMR-Untersuchung [39] bestätigte die von Fuhr und Rabenstein vermutete Bildung der 1:1 und 2:1 Komplexe (GSH:Cd).

Die Konzentrationen von Cadmium und Glutathion in diesen Untersuchungen sind ungefähr hundertfach höher als die in den potentiometrischen Titrations verwendeten. Bei diesen hohen Konzentrationen verschieben sich die Speziesverteilungskurven in Richtung niedrigerer pH-Werte, d. h. eine Spezies, deren Häufigkeitsmaximum bei geringen Konzentrationen z. B. bei pH 4 liegt, kann bei höheren Konzentrationen bereits bei pH 3 ihr Maximum besitzen. Ebenfalls wird

die Höhe der Maxima verändert. Weiterhin ist prinzipiell anzumerken, daß in derartig hochkonzentrierten Lösungen, in denen sich zusätzlich auch noch mit dem Grad der Protonierung die Ionenstärke ändert, nur ungefähre pH-Wert-Bestimmungen möglich sind (vgl. Kapitel 7.1.2).

3.2.2 Potentiometrische Untersuchungen

Es existieren in der Literatur zwei Arbeiten über potentiometrische Untersuchungen des Systems Cadmium(II)-Glutathion.

Perrin und Watt [40] untersuchten 1970 die Komplexbildung von Cd^{2+} und Zn^{2+} unter physiologischen Bedingungen (37 °C, $I = 0.15 \text{ M}$). Sie fanden hauptsächlich Spezies mit 1:1- und 2:1-Zusammensetzungen in verschiedenen Protonierungsstufen. Die Art der Kalibrierung ihrer pH-Elektrode (Zweipunkteichung mit pH-Puffern) muß allerdings aus der eigenen Erfahrung als für diese Methode unzureichend betrachtet werden (s. Kapitel 7.1.2).

Williams et al. [41] bestimmten 1976 die Komplexbildungskonstanten von GSH mit Cd^{2+} in 3 M NaClO_4 bei 25 °C. Hier wurden bis auf kleine Unterschiede dieselben Spezies gefunden; lediglich die Existenz einer Spezies M_2L wurde nicht bestätigt. Die Komplexbildungskonstanten liegen in dieser zweiten Untersuchung durchweg höher als in der ersten, was durch die deutlich unterschiedlichen Versuchsbedingungen verursacht sein könnte, da Komplexbildungskonstanten wie pH-Werte von der Temperatur und der Ionenstärke abhängen.

3.3 Eigene potentiometrische Untersuchungen des Systems Cadmium(II)-Glutathion

3.3.1 Bestimmung der log K-Werte von Glutathion

Zu Beginn der Untersuchungen wurden reine GSH-Lösungen titriert, um die log K-Werte des Liganden zu bestimmen. Die Meßbedingungen waren 25 °C und $I = 1.00$ M KNO_3 .

Ausgewertet wurden vier Titrationsen mit insgesamt 198 Meßpunkten. GSH ist ein H_3L -Ligand, d. h. es können zunächst 3 log K-Werte bestimmt werden ($1 \times \text{COOH}$, $1 \times \text{SH}$, $1 \times \text{NH}_3^+$). Nach vorherigem Ansäuern läßt sich auch der log K-Wert der zweiten Carboxylgruppe bestimmen (s. Kapitel 2.2). Für diese Protonierungskonstante ($\log K_4$) wurden nur zwei der vier Titrationsen ausgewertet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Literaturwerte findet man für verschiedene Versuchsbedingungen [42], allerdings nicht für die Ionenstärke 1 M.

Tab. 3: Protonierungskonstanten von Glutathion

gemittelte log K-Werte	gemittelte log β -Werte	log K-Bereiche nach Lit. [42]	Quotient für log K
$\log K_1 = 9.36 (\pm 0.08)^a$	$\log \beta_1 = 9.36$	$\log K_1 = 9.42 - 9.88$	$[\text{HL}^{2-}] / [\text{H}^+][\text{L}^{3-}]^b$
$\log K_2 = 8.62 (\pm 0.04)$	$\log \beta_2 = 17.98$	$\log K_2 = 8.54 - 9.16$	$[\text{H}_2\text{L}^-] / [\text{H}^+][\text{HL}^{2-}]$
$\log K_3 = 3.48 (\pm 0.04)$	$\log \beta_3 = 21.46$	$\log K_3 = 3.40 - 3.82$	$[\text{H}_3\text{L}] / [\text{H}^+][\text{H}_2\text{L}^-]$
$\log K_4 = 2.19 (\pm 0.05)$	$\log \beta_4 = 23.65$	$\log K_4 = 2.05 - 2.60$	$[\text{H}_4\text{L}^+] / [\text{H}^+][\text{H}_3\text{L}]$

^a in Klammern: empirische Streuung:

$$\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

mit n = Zahl der Messungen, x_i = i -ter Meßwert, \bar{x} = Mittelwert der Meßwerte

^b zugehöriges Gleichgewicht: $\text{H}^+ + \text{L}^{3-} \rightleftharpoons \text{HL}^{2-}$

Betrachtet man hierzu das Speziesverteilungsdiagramm, so ergibt sich das in Abbildung 8 dargestellte Bild.

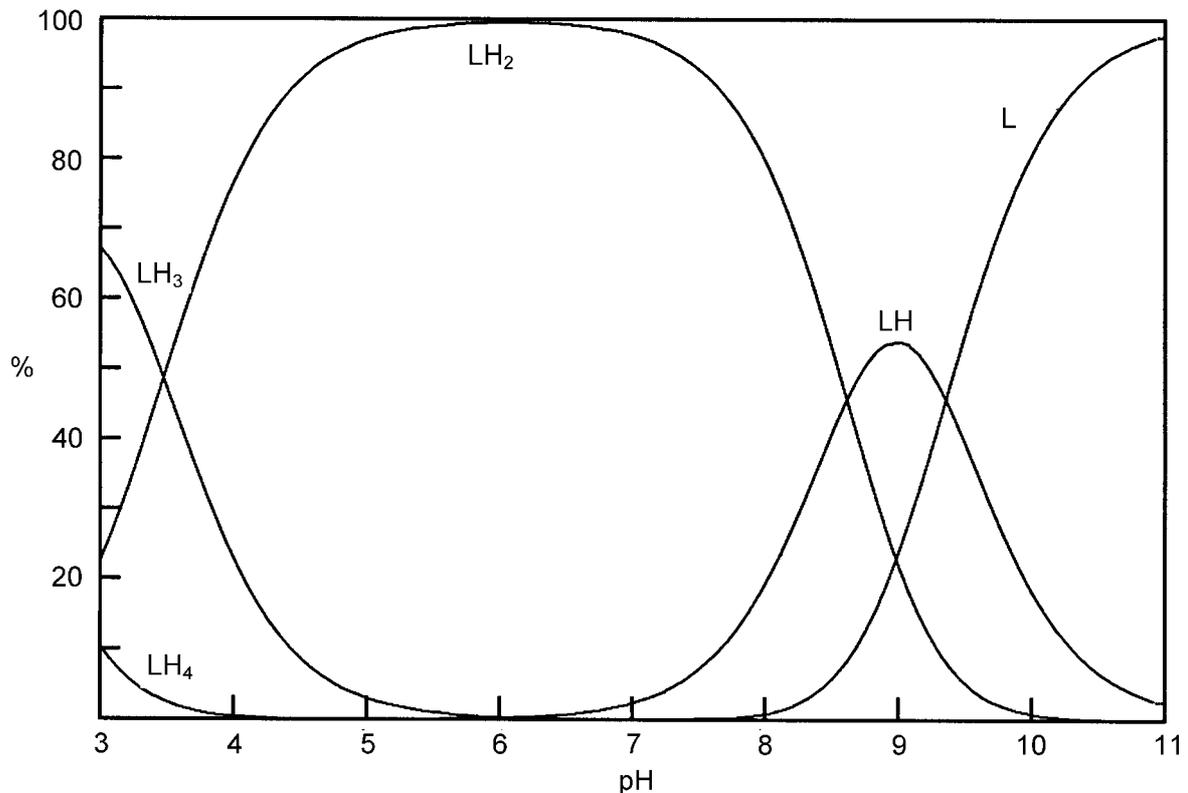


Abb. 8: Speziesverteilungsdiagramm für Glutathion

Bei einem Liganden wie GSH, bei dem pK_s -Werte in derselben Größenordnung auftreten, ist die Frage, in welcher Reihenfolge die funktionellen Gruppen deprotoniert werden, nicht so eindeutig zu beantworten wie z. B. bei Glycin ($pK_1 = 2.36$, $pK_2 = 9.57$) [25], bei dem deutlich getrennt zunächst die COOH-Gruppe und erst dann die NH_3^+ -Gruppe deprotoniert wird. Liegen zwei pK_s -Werte dicht beieinander, handelt es sich um Mischkonstanten, die sich aus der Deprotonierung zweier Gruppen in unterschiedlichen Verhältnissen ergeben. Die in der Tabelle 3 aufgeführten makroskopischen Konstanten und die zugehörigen makroskopischen Gleichgewichte geben hierüber wenig Auskunft. Durch NMR-Untersuchungen [43] sind mikroskopische Konstanten berechenbar, die dann zeigen, welche Gruppen bei einem gegebenen pH-Wert tatsächlich deprotoniert sind.

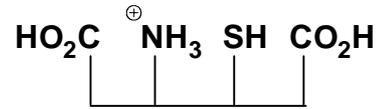
Eine Gegenüberstellung der Makro- und Mikrospezies für das Glutathion ist nachfolgend gezeigt:

Makrospezies

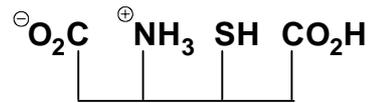
Mikrospezies



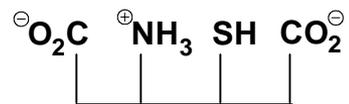
entspricht



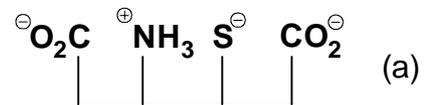
liegt *hauptsächlich* vor als



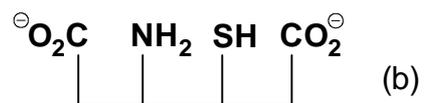
entspricht



liegt vor als



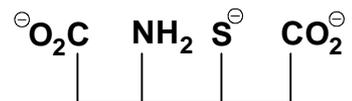
und als



mit einem Verhältnis $a : b \approx 1.75 : 1$



entspricht



3.3.2 Entwicklung des Speziesmodells und Bestimmung der Komplexbildungskonstanten

Zur Bestimmung eines Speziesmodells und der Komplexbildungskonstanten wurden vier Titrations mit insgesamt 217 Meßpunkten ausgewertet (Beispiel-titration im Anhang, s. Seite 106). Dabei wurde ein Verhältnis Ligand-zu-Metall von 2:1 gewählt. Zu Beginn der Auswertungen wurde versucht, die Modelle der bisherigen Veröffentlichungen auf die eigenen Messungen zu übertragen. Diese früheren Ergebnisse konnten dabei nur zum Teil bestätigt werden. Das daraufhin selbst entwickelte Modell der Komplexierung von Cadmium(II) durch GSH ergibt das in Abbildung 9 gezeigte Speziesverteilungsdiagramm.

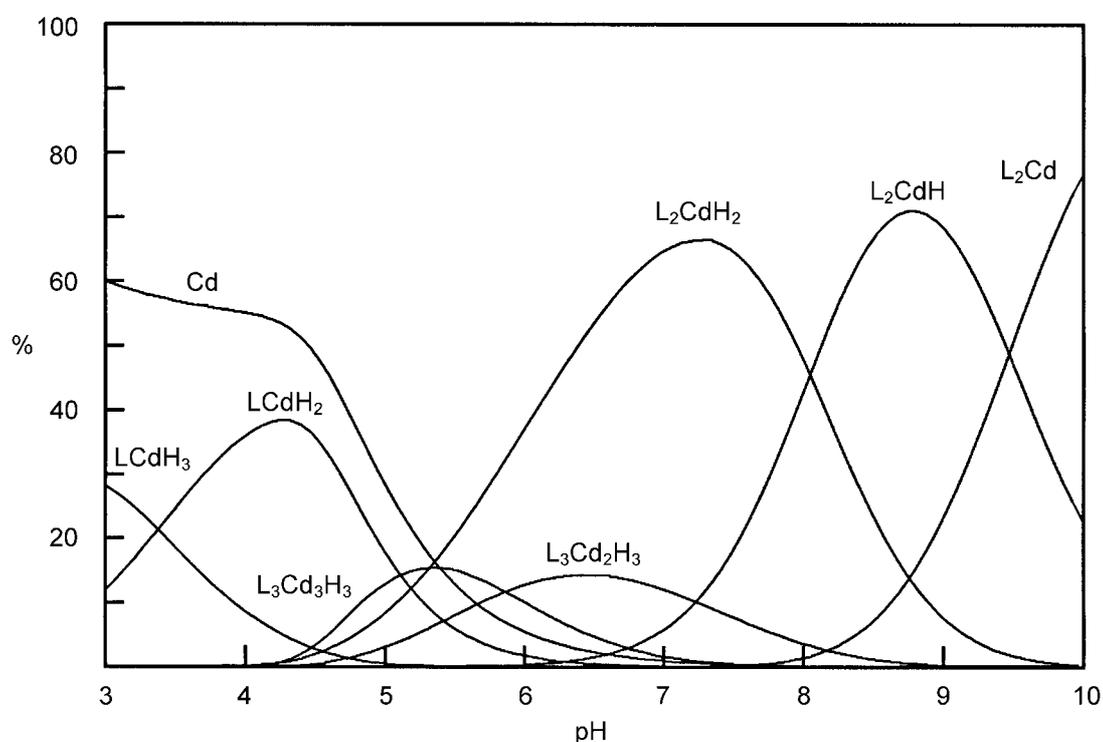


Abb. 9: Speziesverteilungsdiagramm für das System Cadmium(II)-Glutathion

Die Bildung von 2:1-Komplexen, nämlich $[\text{Cd}(\text{HL})_2]^{2-}$, $[\text{Cd}(\text{HL})(\text{L})]^{3-}$ und $[\text{CdL}_2]^{4-}$, das Hauptergebnis aller bisherigen Untersuchungen, ist zu erwarten, wenn der Ligand die Deprotonierungsstufe HL^{2-} erreicht hat. Das Cadmium(II) bindet hier die maximale Zahl an Thiolatschwefelatomen, die bei den gegebenen Konzentrationsverhältnissen in Einkernkomplexen möglich ist, also 2 RS^- . Dieses Modell liefert für den neutralen bis alkalischen Bereich in allen Titrations eine gute Anpassung.

Während in den bisherigen Untersuchungen [40, 41] neben diesen 2:1-Spezies noch 1:1-Spezies, nämlich $[\text{Cd}(\text{HL})]$ und $[\text{Cd}(\text{L})]^-$ angepaßt werden konnten, ist dies in der vorliegenden Arbeit nicht der Fall. Eine vernünftige Anpassung ist im schwach sauren Bereich ohne die mehrkernigen Komplexe $[\text{Cd}_3(\text{HL})_3]$ und $[\text{Cd}_2(\text{HL})_3]^{2-}$ nicht möglich.

Im stark sauren Bereich ist eine Komplexierung durch Carboxylat zu erwarten. Das einfachste Modell, daß eine hinreichende Übereinstimmung zwischen theoretischem und experimentell bestimmtem Kurvenverlauf zeigt, enthält in diesem pH-Bereich die kationischen Spezies $[\text{Cd}(\text{H}_3\text{L})]^{2+}$ und $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})]^+$. Die dazu berechneten Stabilitätskonstanten sind, wie auch die Literaturwerte für die übereinstimmend gefundenen Komplexe, in Tabelle 4 angegeben.

Tab. 4: Bruttokomplexbildungskonstanten für das System Cadmium(II)-Glutathion

Spezies	(LMH)	log β -Werte	Lit [40]	Lit [41]
$[\text{Cd}(\text{H}_3\text{L})]^{2+}$	(113)	23.84 (± 0.06) ^a	–	–
$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})]^+$	(112)	20.46 (± 0.14)	–	–
$[\text{Cd}_3(\text{HL})_3]$	(333)	53.21 (± 0.25)	–	–
$[\text{Cd}_2(\text{HL})_3]^{2-}$	(323)	49.31 (± 0.12)	–	–
$[\text{Cd}(\text{HL})_2]^{2-}$	(212)	30.79 (± 0.14)	30.45 (± 0.04)	33.03 (± 0.04)
$[\text{Cd}(\text{HL})(\text{L})]^{3-}$	(211)	22.74 (± 0.16)	22.81 (± 0.04)	25.09 (± 0.05)
$[\text{CdL}_2]^{4-}$	(210)	13.27 (± 0.20)	13.39 (± 0.05)	15.35 (± 0.06)

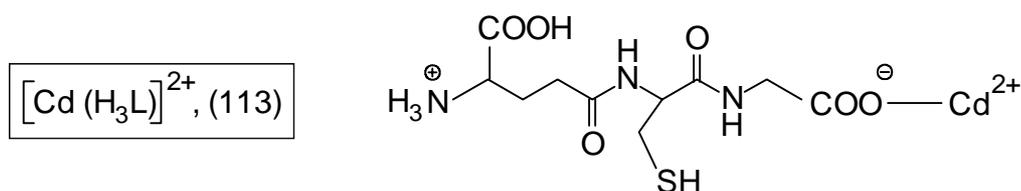
^a in Klammern: empirische Streuung (s. Seite 24)

3.3.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse stimmen mit den bisher durchgeführten Untersuchungen am System Cadmium(II)-GSH nur teilweise überein. Im Folgenden werden Strukturvorschläge für die einzelnen Komplexe gemacht und diskutiert. Dabei beschränken sich die Abbildungen darauf, einen Ausschnitt aus der Koordination zu zeigen. Eine vollständige Koordinationssphäre am Cadmium wird durch weitere Donoren des Peptidliganden oder durch Wasser oder Nitrat erreicht. Da alle

Titrationen aus dem Sauren kommend bis ca. pH 10.5 geführt wurden, soll auch die Beschreibung der verfeinerten Spezies in dieser Richtung stattfinden.

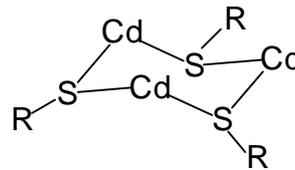
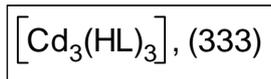
Bei den ersten im stark sauren Bereich auftretenden Spezies $[\text{Cd}(\text{H}_3\text{L})]^{2+}$ (113) und $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})]^+$ (112) ist Cadmium von Carboxylat koordiniert. Wegen der positiven Ladung am γ -Glu-Ende des Glutathion ist es wahrscheinlich, daß, anders als bei Abwesenheit von Metallionen (s. Mikrospezies H_3L , Seite 26), die Carboxylgruppe am C-terminalen Ende zuerst deprotoniert wird und der Komplexbildung zur Verfügung steht:



Es handelt sich hierbei um das einfachste Modell, mit dem in diesem pH-Bereich eine gute Anpassung zu erzielen ist. Ein Modell mit den Spezies $[\text{Cd}(\text{H}_3\text{L})]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{H}_3\text{L})(\text{H}_2\text{L})]^+$ und $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})_2]$ für den stark sauren Bereich verbessert die Anpassung zwar geringfügig, benötigt aber auch eine Spezies mehr.

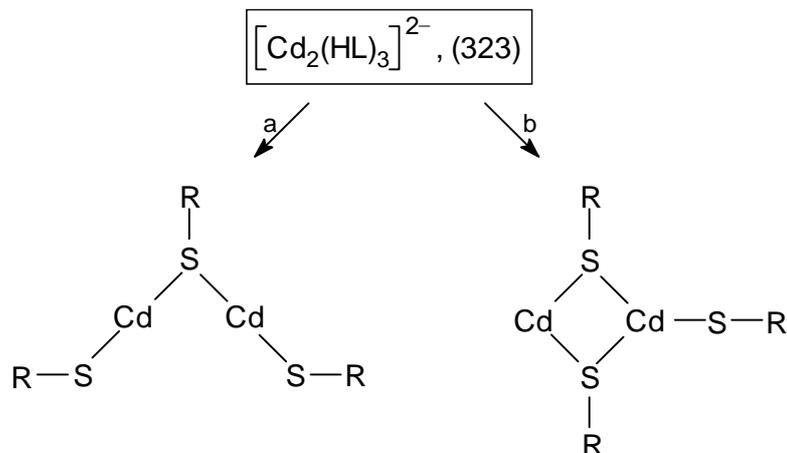
Für die Spezies $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})]^+$ (112) ist die Bindung des Peptids an das Cd^{2+} über eine der beiden Carboxylatgruppen vorstellbar. Das Häufigkeitsmaximum dieser Spezies beträgt 40.8 % (bezogen auf den Liganden) und liegt bei pH 4.2. Ab diesem pH-Wert beginnen sich die Spezies $[\text{Cd}_3(\text{HL})_3]$ (333), $[\text{Cd}_2(\text{HL})_3]^{2-}$ (323) und $[\text{Cd}(\text{HL})_2]^{2-}$ (212), zu bilden. Sie enthalten den Liganden ausschließlich in der Deprotonierungsstufe HL^{2-} , die von besonderem Interesse ist, da sie bereits Thiolat enthält; bei Abwesenheit von Metall bildet sich HL^{2-} erst ab pH 7 (s. Abbildung 6). Da für die Bindungsbildung mit den Cadmiumionen das Thiolat die entscheidende Rolle spielt, wird der Ligand im Folgenden nur noch als R-S dargestellt.

Spezies $[\text{Cd}_3(\text{HL})_3]$ (333) enthält pro Cadmiumion nur ein Ligandmolekül HL^{2-} , das in dieser Mangelsituation als Brückenligand fungieren wird. Die Anpassung an die Meßdaten ist mit einem Trimeren $[\text{Cd}_3(\text{HL})_3]$ (333) wesentlich besser als mit einer dimeren Spezies $[\text{Cd}_2(\text{HL})_2]$ (222), weshalb diesmal nicht dem einfacheren Modell der Vorzug gegeben wurde. Als mögliche zentrale Baugruppe könnte man sich einen Cd_3S_3 -Sechsring vorstellen:



Für ein solches Ringsystem gibt es ein anderes Beispiel aus der bioanorganischen Chemie. So wird im β -"Cluster" der in Säugetierorganismen vorkommenden Metallothioneine ein Cd_3S_3 -Sessel gebildet (s. Kapitel 1.1). Auch aus der anorganischen Thiolatchemie sind solche Sechsringe bekannt, zwar nicht als isolierte Einheiten, aber als Strukturfragmente, z. B. in den adamantanartigen Komplexen $[\text{M}_4(\text{SR})_{10}]^{2-}$, die von vielen Elementen der 3d-Reihe gebildet werden.

Bei weiterer pH-Wert-Erhöhung ist Thiolat in zunehmend größeren Mengen verfügbar. Ab einem Verhältnis von 1.5 HL^{2-} pro Cd^{2+} folgt die erste Spezies mit terminal gebundenem Schwefel: $[\text{Cd}_2(\text{HL})_3]^{2-}$ (323). Hier sind die folgenden Koordinationsweisen am wahrscheinlichsten:



Die unsymmetrische Verteilung der Thiolatliganden im rechten Bild (b) mag etwas ungewohnt erscheinen, aber in Lösungen finden schnelle Austauschprozesse statt, weshalb die obige Formel als eine Art "Momentaufnahme" betrachtet werden muß. Im zeitlichen Mittel partizipieren beide Cd^{2+} -Ionen gleichermaßen von den terminalen Liganden. In Festkörpern wurden solche Anordnungen bisher nicht gefunden. Dort scheinen, wohl aus Packungsgründen, symmetrischere Formen bevorzugt. Beispiele für den zentralen Cd_2S_2 -Vierring sind aus der Literatur allerdings wohlbekannt [44].

Im Gleichgewicht mit den beiden zuletzt genannten Spezies stehen ab pH 4 einkernige Komplexe mit zwei Thiolatschwefelatomen pro Cadmium, die sich z. B. linear am Cadmium anordnen könnten. Der erste Vertreter ist $[\text{Cd}(\text{HL})_2]^{2-}$ (212):

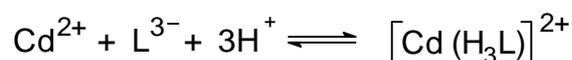


Die Liganden werden bei weiterer Laugenzugabe sukzessive deprotoniert, und es folgen so die Komplexe $[\text{Cd}(\text{HL})(\text{L})]^{3-}$ (211) und $[\text{Cd}(\text{L})_2]^{4-}$ (210).

3.4 Bildungskonstanten von Komplexen mit protonierten Liganden

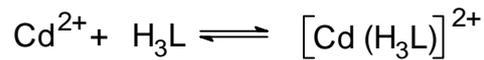
Die Bildungskonstanten von Komplexen mit protonierten Liganden werden wie in Tabelle 4 als $\log \beta$ -Werte angegeben. In dieser Form sind sie sehr groß und kaum miteinander vergleichbar. Sie beinhalten neben der eigentlichen Komplexbildung zwischen Metall und protoniertem Ligand auch die jeweiligen Protonierungskonstanten des Liganden. Um besser vergleichbare Werte zu erhalten, ist es sinnvoll, von den $\log \beta$ -Werten die Protonierungskonstanten der in ihnen enthaltenen protonierten Liganden abzuziehen.

Als Beispiel sollen einige Konstanten der Tabelle 4 (Seite 28) dienen; die zugehörigen Protonierungskonstanten stammen aus Tabelle 3 (Seite 24). Betrachtet man als erstes die im stark Säuren gebildete Spezies (113), in der das Cd^{2+} -Ion carboxylatkoordiniert vorliegt, so ergibt sich:



$$\log \beta_{113} = 23.84$$

Dies wäre für eine reine Komplexbildungskonstante ein recht großer Wert. Hat man von diesem Wert allerdings die Protonierungskonstante des Liganden H_3L (für das Gleichgewicht $3\text{H}^+ + \text{L}^{3-} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{L}$) abgezogen, so resultiert für die auf Cadmium bezogene Konstante:

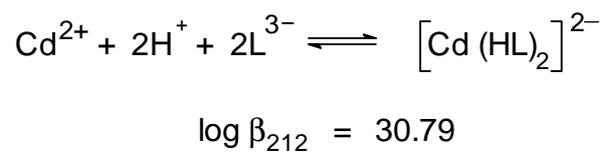


$$\begin{aligned} \log K_{\text{Cd}(\text{H}_3\text{L})}^{\text{Cd}} &= \log \beta_{113} - \log \beta_{(\text{H}_3\text{L})} \\ &= 23.84 - 21.46 \end{aligned}$$

$\log K_{\text{Cd}(\text{H}_3\text{L})}^{\text{Cd}} = 2.38$

Ein Wert, der in einer für Übergangsmetall-Carboxylatkomplexe typischen Größenordnung liegt.

Sind mehrere Ligandmoleküle an der Komplexbildung einer einkernigen Spezies beteiligt (wie z. B. bei (212)) ergibt sich:



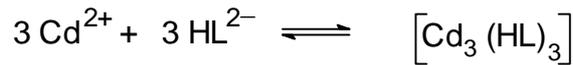
Bezogen auf das Cadmiumion ergibt sich aus dieser Bruttokonstante:

$$\text{Cd}^{2+} + 2\text{HL}^{2-} \rightleftharpoons [\text{Cd}(\text{HL})_2]^{2-}$$

$$\begin{aligned} \log K_{\text{Cd}(\text{HL})_2}^{\text{Cd}} &= \log \beta_{212} - 2 \cdot \log \beta_{(\text{HL})} \\ &= 30.79 - 2 \cdot 9.36 \end{aligned}$$

$\log K_{\text{Cd}(\text{HL})_2}^{\text{Cd}} = 12.07$

Bei mehrkernigen Komplexen geht man ganz analog vor. So ergibt sich z. B. für die Spezies (333) nach Abzug der drei Protonierungskonstanten:



$$\log \beta_{\text{Cd}_3(\text{HL})_3}^{\text{Cd}} = 25.13$$

Im Gegensatz zu den beiden vorherigen Beispielen bezieht sich der Wert hier allerdings auf die Bildung eines dreikernigen Komplexes, weshalb man noch durch die Anzahl der im Komplex enthaltenen Metallatome teilt:

$$\log K_{\text{Cd}_3(\text{HL})_3}^{\text{Cd}} = \log \beta_{\text{Cd}_3(\text{HL})_3}^{\text{Cd}} : 3$$

$\log K_{\text{Cd}_3(\text{HL})_3}^{\text{Cd}} = 8.41$
--

Erst jetzt hat man durch die drei eingerahmten Ergebnisse Werte erhalten, die sich direkt miteinander vergleichen lassen. Bedauerlicherweise findet man in den meisten Publikationen nur die wenig aussagekräftigen $\log \beta$ -Werte, wie sie in Tabelle 4 (Seite 28) erscheinen. In der vorliegenden Arbeit soll deshalb wie in Tabelle 5 eine weitere Spalte eingefügt werden, die gemäß den drei Beispielrechnungen die Werte enthält, die sich darauf beziehen, wie fest die *einzelnen* Cadmiumionen in den jeweiligen Komplexen gebunden werden.

Tab. 5: Komplexbildungskonstanten für das System Cadmium(II)-Glutathion

Spezies	(LMH)	$\log \beta$ -Werte	$\log K^{\text{Cd}}$
$[\text{Cd}(\text{H}_3\text{L})]^{2+}$	(113)	23.84 (± 0.06) ^a	2.38
$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})]^+$	(112)	20.46 (± 0.14)	2.48
$[\text{Cd}_3(\text{HL})_3]$	(333)	53.21 (± 0.25)	8.41 ^b
$[\text{Cd}_2(\text{HL})_3]^{2-}$	(323)	49.31 (± 0.12)	10.62 ^b
$[\text{Cd}(\text{HL})_2]^{2-}$	(212)	30.79 (± 0.14)	12.07
$[\text{Cd}(\text{HL})(\text{L})]^{3-}$	(211)	22.74 (± 0.16)	13.38
$[\text{CdL}_2]^{4-}$	(210)	13.27 (± 0.20)	13.27

^a in Klammern: empirische Streuung (s. Seite 24)

^b bei mehrkernigen Komplexen: Wert pro Cd^{2+} -Ion.

Betrachtet man die Werte der letzten Spalte, so erkennt man sehr schön, wie die Größe der Konstanten mit den in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Koordinationsweisen einhergeht.

- In Spezies (113) und (112) ist das Cadmiumion carboxylatkoordiniert; hierfür findet man typische, vergleichsweise niedrige Werte für die Komplexbildungskonstanten.
- In Spezies (333) ist der Übergang zur Schwefelkoordination vollzogen (zwei μ_2 -verbrückende Thiolatschwefelatome an jedem Cadmiumion); es resultiert ein deutlich größerer Wert für die Komplexbildungskonstante.
- In Spezies (323) ist neben den μ_2 -verbrückenden auch noch ein terminal gebundenes Thiolatschwefelatom an der Koordination beteiligt; die Komplexbildungskonstante steigt erneut deutlich an.
- In den Spezies (212), (211) und (210) liegt Koordination durch mindestens zwei terminal gebundene Thiolatschwefelatome pro Cadmiumion vor. Die Tatsache, daß die Konstante $\log \beta^{\text{Cd}}$ von Spezies (212) zu Spezies (211) noch deutlich ansteigt, könnte als Indiz dafür gewertet werden, daß bei (211) neben dem Schwefel noch weitere Ligandatome in die Koordination miteinbezogen werden. Beim Übergang von Spezies (211) zu Spezies (210) würde sich dieser Argumentation folgend die Koordinationsweise der Liganden nicht ändern.

3.5 Titrationsen mit einer cadmiumselektiven Elektrode

Durch Messungen mit einer Cd-ISE (ion selective electrode) ist man in der Lage, die Konzentration von unkomplexiertem Cadmium zu bestimmen. Das daneben vorliegende komplexierte Cadmium wird nicht detektiert.

Eine solche Untersuchung schien für den sauren Bereich angebracht. Komplexierung durch den neutralen Liganden, hier H_3L , ist zwar keineswegs unbekannt, aber die durch das verfeinerte Modell ermittelte Komplexbildung bei niedrigen pH-Werten ist doch ungewöhnlich stark.

Die Cd-ISE-Messungen bestätigten das aus potentiometrischen Titrations erhaltene Modell, weil sie einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf für das unkomplexierte Cadmium ergaben.

Die Cd-ISE-Kurve in Abbildung 10 ergibt sich direkt aus der Messung und die Marker sind als Meßpunkte zu betrachten. Dies gilt nicht für die Kurve, die die potentiometrische Titration darstellt. Hierfür wurden die Mittelwerte der Komplexbildungskonstanten (Tabelle 4, Seite 28) in das Programm BEST gegeben, das dann die Konzentration an freiem Cadmium errechnet, und zwar bei der Gesamtkonzentration, die auch im Cd-ISE-Experiment verwendet wurde (es ist zu beachten, daß das Speziesverteilungsdiagramm abhängig von der Konzentration ist). Experimentelle Einzelheiten zur Eichung der cadmiumselektiven Elektrode finden sich in Kapitel 7.1.5.

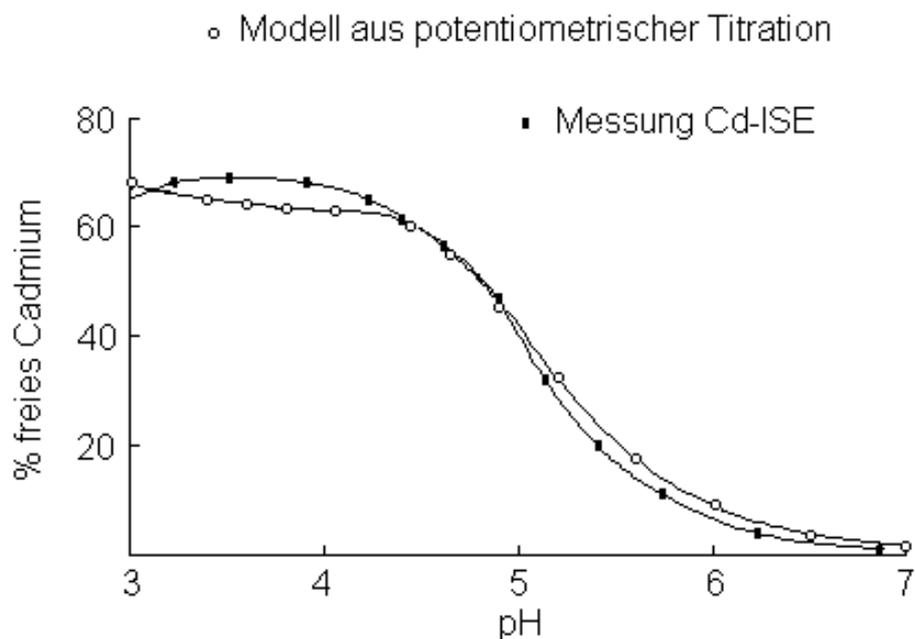
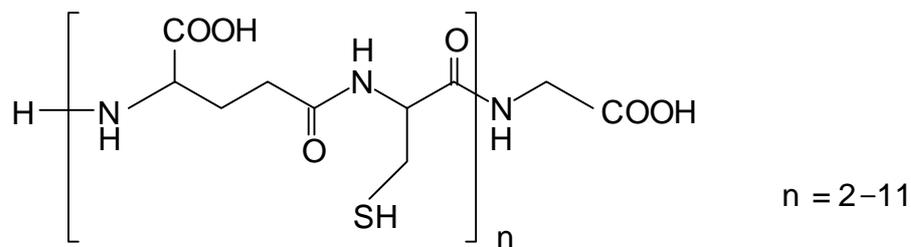


Abb. 10: Unkomplexiertes Cd(II) im System Cd(II)-GSH (Verhältnis 1:2)

4 Untersuchungen an dem System Cadmium(II)-PC₂

4.1 Bioanorganische Chemie und Biochemie der Phytochelatine

Die Synthese von Phytochelatinen (PC) konnte in allen photosynthetisch aktiven Pflanzen beobachtet werden, die bisher darauf untersucht worden sind. Dabei handelt es sich um über 200 Arten, von Algen bis zu hochentwickelten Blütenpflanzen. Es muß sich bei der Bildung von Phytochelatinen um eine grundlegende Stoffwechselreaktion handeln, weil sie auch schon von einzelligen Algen gezeigt wird, die seit mehr als 400 Millionen Jahren existieren [45]. Die Phytochelatine besitzen die folgende chemische Struktur:

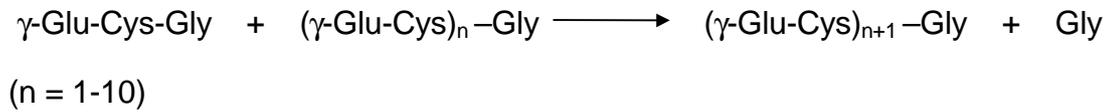


Manche Pflanzen enthalten am C-terminalen Ende anstelle von Glycin β -Alanin, Serin oder Glutaminsäure. Für diese Produkte wurde der Name iso-Phytochelatine vorgeschlagen [46].

Neben Cd^{2+} induzieren z. B. auch Kationen von Quecksilber, Silber, Gold, Bismut und Blei die Bildung der Phytochelatine; aber auch Anionen wie Selenat und Arsenat sind dazu befähigt [14] (über die schwermetallinduzierte Bildung s. Kapitel 1.1).

Phytochelatine haben anscheinend ähnliche Aufgaben, wie sie bei Säugetieren von den Metallothioneinen erfüllt werden [47]. Sie spielen eine Rolle bei der Entgiftung aber auch bei der Homöostase von Metallionen. Essentielle Schwermetalle wie Zink, Kupfer und Nickel werden wahrscheinlich in PC-Komplexen gespeichert und bei Bedarf auf Akzeptoren, z. B. auf die Apoformen von Metalloenzymen, übertragen.

Die Stammverbindung der Phytochelatine ist das Tripeptid Glutathion (γ -Glu-Cys-Gly, GSH; s. Kapitel 3.1). Von ihr gehen die Biosynthese des niedrigsten Phytochelatins (PC_2) und die nachfolgenden Kettenverlängerungen aus:



Dabei wird die Energie für die enzymatische Bildung der Phytochelatine nicht aus der Hydrolyse energiereicher Verbindungen (wie z. B. ATP) gewonnen, sondern direkt aus der Komplexbildung des Reaktionsproduktes mit Schwermetallionen.

Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit der Phytochelatinbildung ergeben das in Abbildung 11 gezeigte Bild.

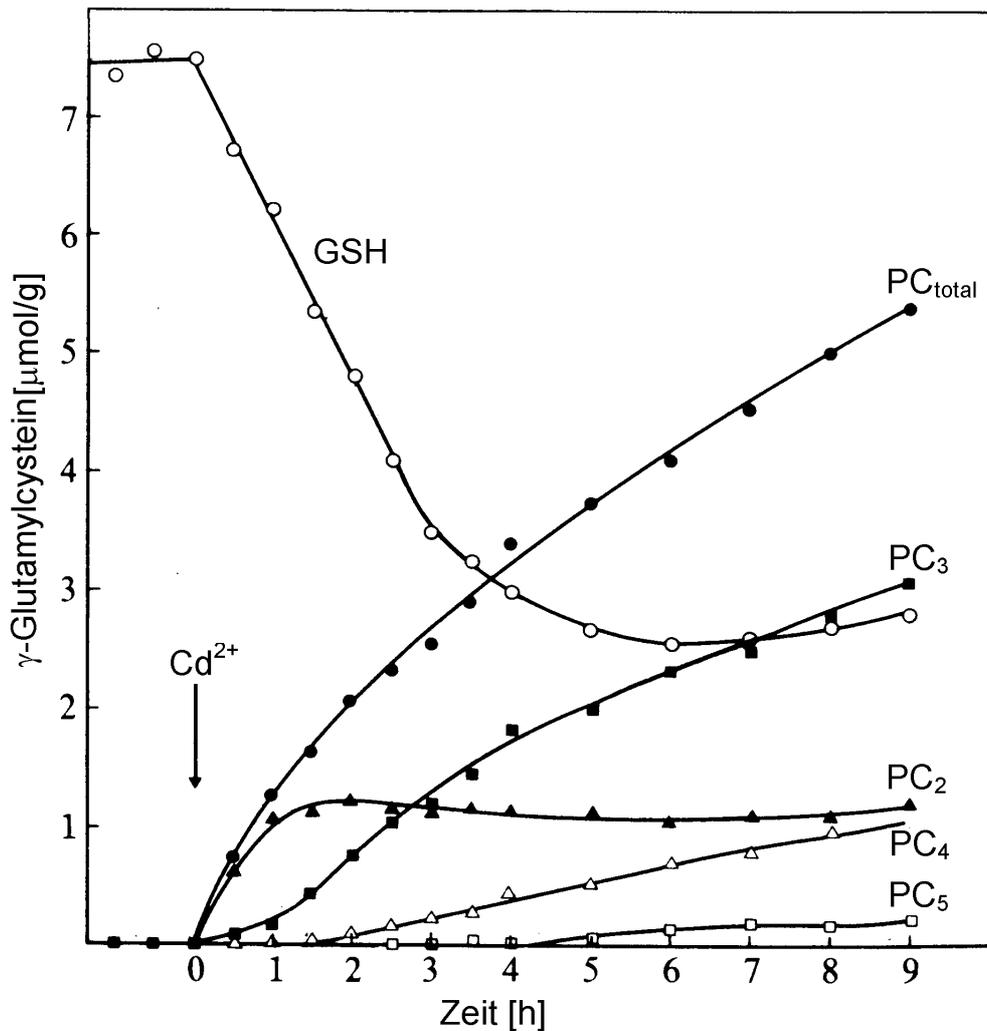


Abb. 11: Zeitabhängigkeit der Phytochelatinbildung (aus Lit. [47])

Gelangt z. B. Cd^{2+} in die Zelle, so wird praktisch sofort PC_2 gebildet, wodurch eine deutliche Abnahme der Glutathion-Konzentration festzustellen ist. Die länger-kettigen Phytochelatine werden dann mit zeitlicher Verzögerung gebildet. Nach 3 Stunden ist die Konzentration von Glutathion auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes gefallen. Es haben sich in der Reihenfolge ihrer Konzentrationen PC_3 , PC_2 und PC_4 gebildet. Diese 3 Phytochelatine erreichen zusammen jetzt die aktuelle GSH-Konzentration und binden in nativen Cd-PC-Komplexen den Großteil der in die Zelle eingedrungenen Schwermetallionen.

4.2 Bisherige Untersuchungen an Cd-PC-Komplexen

Die seit der Entdeckung der Phytochelatine 1985 vorgenommenen Untersuchungen an Cd-PC-Komplexen vermitteln uns heute ein recht genaues Bild der prinzipiellen Zusammensetzung dieser Verbindungen.

Strukturelle Untersuchungen liegen allerdings bislang kaum vor, da sich Cd-Komplexe, auch mit Phytochelatinen einheitlicher Größe, nicht kristallin gewinnen ließen. 1991 wurde durch unsere Arbeitsgruppe eine Cd-EXAFS-Untersuchung an einem Cd-PC-Isolat aus *Rauvolfia serpentina* vorgenommen [48]. Als Ergebnis dieser Untersuchung ließ sich erstmals ein Strukturvorschlag für Cd-PC-Komplexe präsentieren.

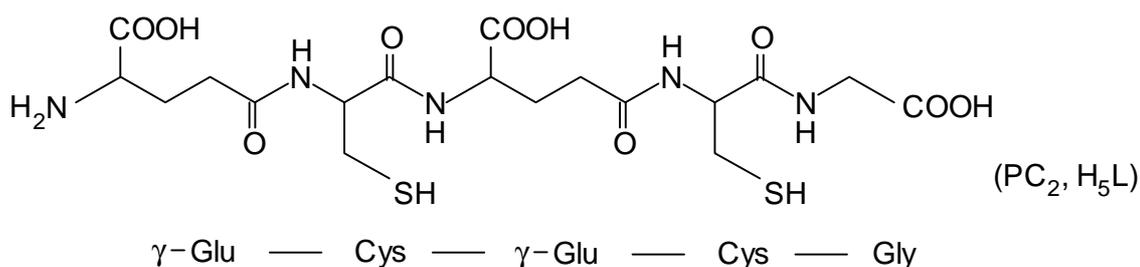
Die gemessene Cd-S-Bindungslänge von 2.52 Å stimmt mit der in vierfach schwefelkoordinierten Modellkomplexen exakt überein. Die Beteiligung von Carboxylat an der Metallbindung konnte ausgeschlossen werden, da im Bereich typischer Cd-O-Bindungsabstände von 2.2 - 2.3 Å kein Signal gefunden wurde. Auch eine „Cluster“-bildung ist wegen fehlender Cd-Cd-Abstände im Bereich von 3.4 - 4.5 Å auszuschließen.

Das in den Isolaten vorkommende, relativ hohe S : Cd-Verhältnis von 3.8:1 ist allerdings für native Komplexe untypisch und dürfte ein Artefakt der Aufarbeitung des Rohmaterials sein.

Bei Cd-PC-Komplexen besteht eine Abhängigkeit zwischen ihrer Molmasse und der Ionenstärke der Lösung [47]. Bei niedrigen Ionenstärken ($< 0.3 \text{ M}$) bilden sich Aggregate. Unsere potentiometrischen Messungen wurden deshalb in einer hohen Leitelektrolytkonzentration von 1 M KNO_3 durchgeführt.

4.3 Elementaranalyse und Bestimmung der pK_S -Werte von PC_2

Das für die Untersuchungen verwendete PC_2 wurde uns aus der Arbeitsgruppe Zenk von der Ludwig Maximilians Universität München zur Verfügung gestellt. Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Dr. Ralf Kneer. Bei PC_2 handelt es sich um das Pentapeptid γ -Glutamylcysteinyl- γ -glutamylcysteinylglycin:



Aus einer angesäuerten, wässrigen Lösung des PC_2 lassen sich sechs pK_S -Werte bestimmen ($3 \times \text{COOH}$, $2 \times \text{SH}$, $1 \times \text{NH}_3^+$). Für diese ergaben sich nach der ersten Messung überraschenderweise keine sinnvollen Größen. Die Menge an gemessenen Protonen ließ darauf schließen, daß das „ PC_2 “ bereits von vornherein vollständig protoniert war. Erkundigungen bei Herrn Kneer ergaben, daß die Phytochelatine mittels HPLC getrennt worden waren, wobei als Laufmittel eine verdünnte Trifluoressigsäurelösung diente. Es lag daher nicht, wie zunächst angenommen, das PC_2 selbst, sondern dessen Trifluoracetat vor. Das Ergebnis der Elementaranalyse (Tabelle 6) bestätigt dies.

Tab. 6: Elementaranalyse des PC_2 -Trifluoracetats ($\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_{12}\text{S}_3$)

M = 653.17	%C	%H	%F	%N	%S
berechnet :	36.77	4.63	8.73	10.72	9.81
gefunden :	36.80	4.95	8.90	10.75	9.59

Die Elementaranalyse wurden vom Mikroanalytischen Labor Beller in Göttingen durchgeführt.

Das bei den nachfolgenden Titrationsen stets vorhandene Trifluoracetat-Ion beeinträchtigt die Meßergebnisse nicht, da es nur eine vernachlässigbar geringe Neigung hat, mit Cadmium(II) Komplexe zu bilden und Protonen zu binden (pK_S-Wert der Trifluoressigsäure: -0.2 [24]). Zur Bestimmung der pK_S-Werte des PC₂ wurden fünf Titrationsen mit insgesamt 336 Meßpunkten ausgewertet. Nach Mittelung der Konstanten ergeben sich die in Tabelle 7 aufgeführten Werte.

Tab. 7: Protonierungskonstanten des PC₂

gemittelte pK _S -Werte	gemittelte log β-Werte	Quotient
pK ₆ = 10.04 (±0.12) ^a	log β ₁ = 10.04	[H ⁺] [L ⁵⁻] / [HL ⁴⁻]
pK ₅ = 9.03 (±0.03)	log β ₂ = 19.07	[H ⁺] [HL ⁴⁻] / [H ₂ L ³⁻]
pK ₄ = 8.75 (±0.09)	log β ₃ = 27.82	[H ⁺] [H ₂ L ³⁻] / [H ₃ L ²⁻]
pK ₃ = 4.01 (±0.07)	log β ₄ = 31.83	[H ⁺] [H ₃ L ²⁻] / [H ₄ L ⁻]
pK ₂ = 3.18 (±0.03)	log β ₅ = 35.01	[H ⁺] [H ₄ L ⁻] / [H ₅ L]
pK ₁ = 2.39 (±0.05)	log β ₆ = 37.40	[H ⁺] [H ₅ L] / [H ₆ L ⁺]

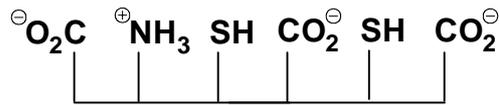
^a in Klammern: empirische Streuung (s. Seite 24)

Berechnet man hierzu das Speziesverteilungsdiagramm, so ergibt sich das in Abbildung 12 dargestellte Bild.

Das Problem der Mikro- und Makrokonstanten, das sich auch hier stellt, wurde in Kapitel 3.3.1 ausführlich diskutiert. Die Frage nach der Reihenfolge, in der die unterschiedlichen funktionellen Gruppen deprotoniert werden, läßt sich näherungsweise allerdings beantworten:

- pK₁-pK₃: Deprotonierung der drei Carboxylgruppen
- pK₄ und pK₅: Deprotonierung der zwei Thiolgruppen
- pK₆: Deprotonierung der Ammoniumgruppe.

Es finden je drei Deprotonierungen im Sauren und im Alkalischen statt. Bei H₃L²⁻ (= LH₃ im Speziesverteilungsdiagramm) sind alle Deprotonierungsschritte, die im Sauren stattfinden können, vollzogen. Es handelt sich um folgende Mikrospezies:



Der große Existenzbereich dieser Spezies ergibt sich daraus, daß die nächste Deprotonierung erst im Alkalischen stattfindet.

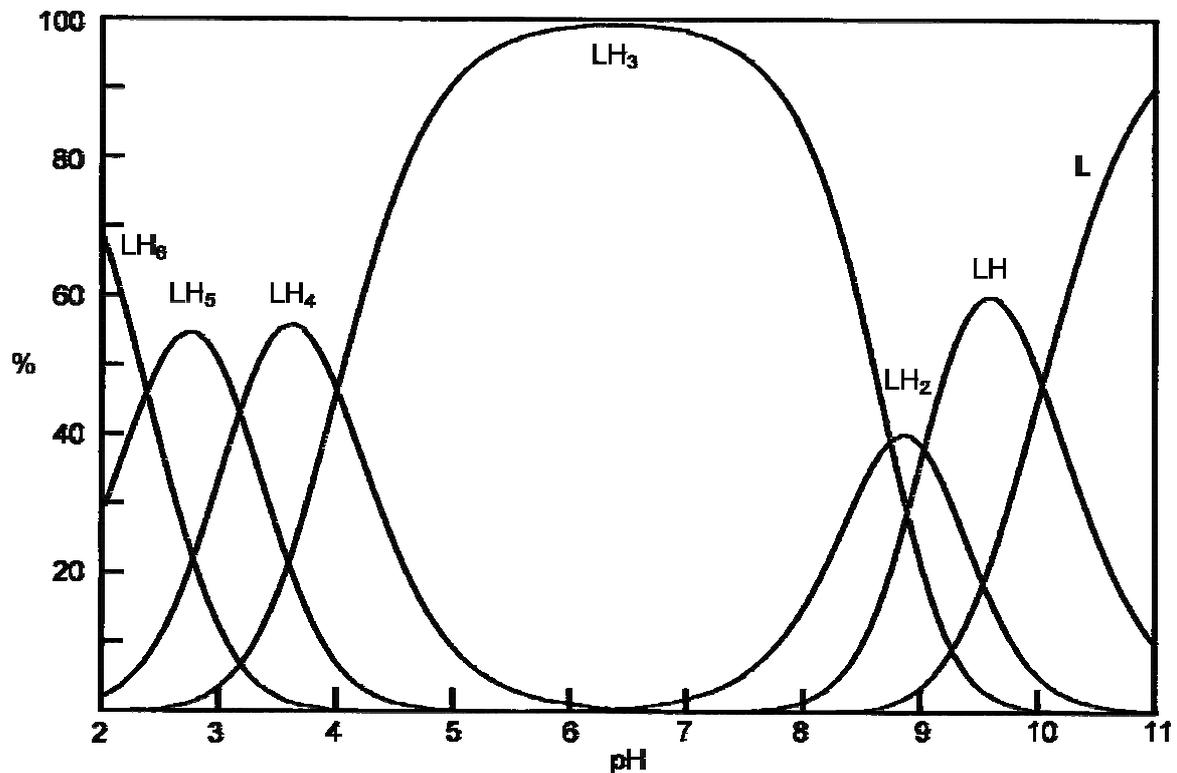


Abb.12: Speziesverteilungsdiagramm des PC₂

4.4 Ermittlung der Speziesmodelle und Bestimmung der Komplexbildungskonstanten des Systems Cadmium(II)-PC₂

4.4.1 Cadmium(II) und PC₂ im molaren Verhältnis 1:1

Das Cd:PC₂-Verhältnis von 1:1 liegt noch etwas über dem höchsten in nativen Komplexen gefundenen. Messungen in diesem Verhältnis wurden durchgeführt, um möglichst viele Informationen über das System zu erhalten, die für die Auswertungen bei anderen Molverhältnissen nützlich sein könnten. Die Lösungen dürfen bei äquimolarem Verhältnis maximal jeweils 1.2 mmolar an Cd²⁺ und PC₂ sein, da es bei höheren Konzentrationen im pH-Bereich 4-5 zur Bildung eines

Niederschlag kommt, der potentiometrische Messungen unmöglich macht. Es wurden zwei Titrationskurven mit insgesamt 186 Meßpunkten ausgewertet (Beispiel Titration siehe Seite 112 im Anhang).

Die Bildung von Komplexen mit der Zusammensetzung 1:1 (Metall:Ligand) über den gesamten pH-Bereich scheint von vornherein unwahrscheinlich. Bei einem niedrigen Cd:S-Verhältnis (1:2) ist das zusätzliche Auftreten von Oligomeren, also von zumindest zweikernigen Komplexen, zu erwarten. Es ließen sich allerdings in allen Kombinationen zwischen ein- und zweikernigen Spezies keine guten Anpassungen erzielen. Erst durch die Einbeziehung von dreikernigen Komplexen gelangt man zu einem zufriedenstellenden Modell.

Das endgültige Modell, das die Titrationskurven von Cadmium und PC₂ im Verhältnis 1:1 erklärt, besteht sowohl aus 1:1- als auch aus 2:2- und 3:3-Spezies, deren Stabilitätskonstanten in Tabelle 8 aufgeführt sind.

Tab. 8: Komplexspezies und deren Bildungskonstanten im System Cadmium(II)-PC₂ (Verhältnis 1:1)

Spezies	(LMH)	Log β-Werte	log K ^{Cd}
[Cd(H ₆ L)] ³⁺	(116)	40.57 (±0.19) ^a	3.17
[Cd(H ₅ L)] ²⁺	(115)	37.71 (±0.18)	2.70
[Cd ₃ (H ₂ L) ₃] ³⁻	(336)	86.92 (±0.08)	9.90
[Cd ₃ (H ₂ L) ₂ (HL)] ⁴⁻	(335)	82.44 (±0.04)	11.42
[Cd ₃ (H ₂ L)(HL) ₂] ⁵⁻	(334)	77.44 (±0.02)	12.76
[Cd ₂ (HL) ₂] ⁴⁻	(222)	45.62 (±0.06)	12.77
[Cd ₂ (HL)(L)] ⁵⁻	(221)	36.72 (±0.11)	13.34
[CdL] ³⁻	(110)	11.74 (±0.08)	11.74

^a in Klammern: empirische Streuung (s. Seite 24)

Das Speziesverteilungsdiagramm hierzu ergibt das in Abbildung 13 dargestellte Bild.

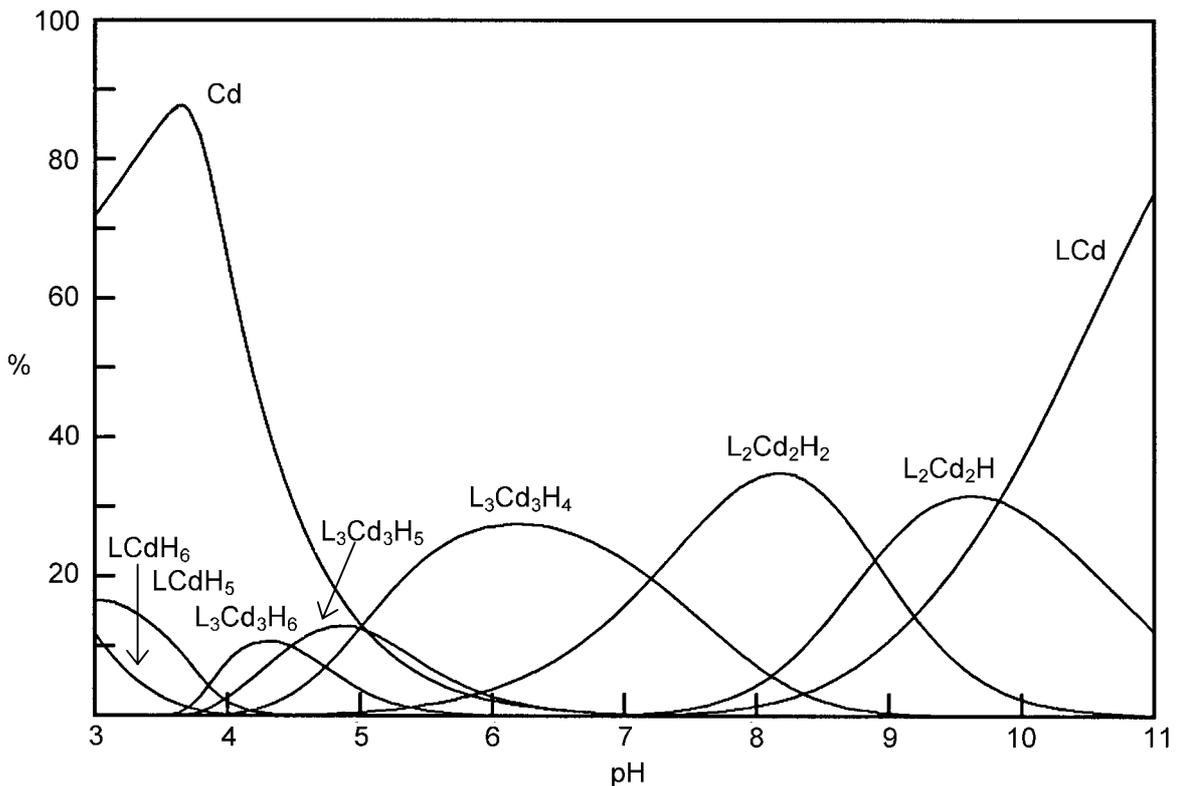
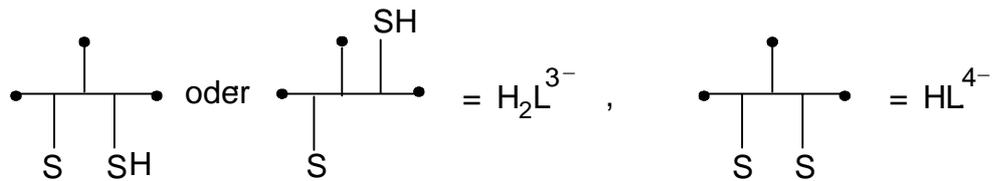


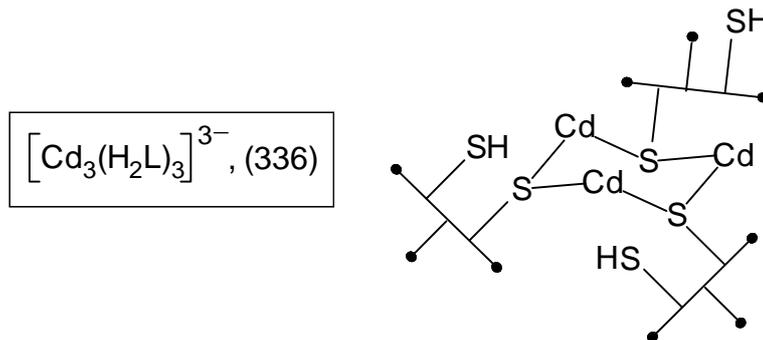
Abb. 13: Speziesverteilungsdiagramm des Systems Cadmium(II)-PC₂ (1:1)

Ein überraschendes Ergebnis ist, wie auch beim Glutathion, die Komplexbildung des Cadmiumions im stark sauren Bereich durch hochprotonierte Ligandspezies, hier sogar durch den vollständig protonierten Liganden. H_6L^+ kann koordinative Bindungen wahrscheinlich nur noch durch die freien Elektronenpaare der Amidgruppen herstellen; Bindungen über die freien Elektronenpaare der Carboxylgruppen wären sehr ungewöhnlich. Das Peptidmolekül muß sich, wie Modelle zeigen, um das Metallion „wickeln“. In der Spezies (115) dagegen ist „normale“ Carboxylatkoordination zu erwarten. Die beiden Spezies (115) und (116) werden bei allen untersuchten Cd:PC₂-Verhältnissen im stark sauren Bereich (bis ca. pH 4) gefunden.

Die Spezies $[Cd_3(H_2L)_3]^{3-}$ (336) wird aus drei Cadmiumionen und drei Ligandmolekülen der Protonierungsstufe H_2L^{3-} , die bereits ein Thiolat zur Verfügung stellt, gebildet und könnte den bereits beim Glutathion diskutierten Cd_3S_3 -Sechsring enthalten. Der Ligand in den Protonierungsstufen H_2L^{3-} und HL^{4-} wird im folgenden aus Gründen der Übersichtlichkeit in vereinfachter Form dargestellt, wobei die ausgefüllten Kreise die drei Carboxylatgruppen symbolisieren sollen:



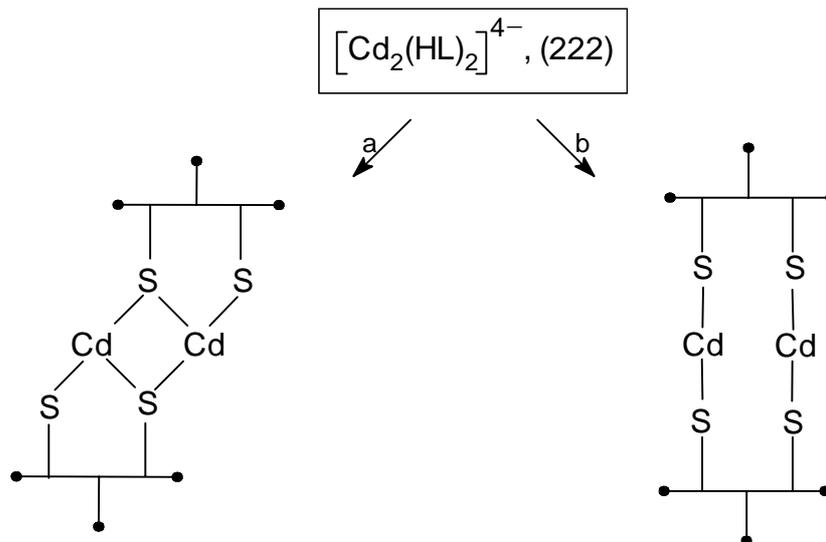
Mit dieser Schreibweise würde sich für die Spezies (336) das folgende schematische Bild der Koordinationsweise ergeben:



Die Cadmiumkoordination muß man sich durch Sauerstoffatome, primär von den Carboxylatgruppen, ergänzt denken. Es ist vernünftig, bei einer solchen Ligandsituation ($\text{Cd}:\text{S}^- = 1:1$) davon auszugehen, daß die Thiolatschwefelatome gegenüber einem „thiophilen“ Ion wie Cd^{2+} verbrückend wirken. Der Vorzug der dreikernigen Spezies im Gegensatz zu der $\text{Cd}_2(\mu\text{-S})_2$ -Anordnung wird deutlich, wenn man in den entsprechenden Anpassungen die Abweichungen zwischen gemessener und berechneter Titrationskurve betrachtet.

Die Liganden dürften zunächst unter Beibehaltung der Cd_3S_3 -Sechsring-anordnung weiter deprotoniert werden. Dabei wird die zweite Thiolfunktion des Ligandmoleküls zum Thiolat, das dann endständig an ein Cadmiumion des Sechsringes koordinieren könnte. Dies würde die deutliche Zunahme der $\log K^{\text{Cd}}$ -Werte in der Reihe $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{L})_3]^{3-}$ bis $[\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})_2]^{5-}$ erklären (s. Tabelle 8).

Liegt der Ligand nur noch in der Protonierungsstufe HL^{4-} vor, werden die dreikernigen Einheiten zugunsten des Zweikernkomplexes $[\text{Cd}_2(\text{HL})_2]^{4-}$ abgebaut. Eine effektive Ausnutzung der Thiolate als Bindungspartner für die Cadmiumionen würde sich in folgenden Anordnungen ergeben:



Ist der Ligand vollständig deprotoniert, so bricht auch diese Einheit auseinander, und man erzielt gute Anpassungen mit der Spezies $[\text{CdL}]^{3-}$ (110), in der außer den beiden Thiolatschwefelatomen nun auch die Aminogruppe des Liganden an der Koordination beteiligt sein kann.

4.4.2 Cadmium(II) und PC₂ im molaren Verhältnis 2:3

Dieses Verhältnis entspricht etwa dem, das in nativen Cd-PC-Komplexen gefunden wird. Es wurden zwei Messungen mit insgesamt 205 Meßpunkten ausgewertet (Beispieltitration s. Seite 115 im Anhang). Die ermittelten Komplexspezies und ihre Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Im sauren Bereich liegen fünf Spezies vor, die auch beim Metall-zu-Ligand-Verhältnis 1:1 verfeinert werden konnten. Die Spezies (116), (115) und (336) werden sogar bei allen Titrationsverhältnissen gefunden. Dies ist nicht verwunderlich, da man am Beginn jeder Titration durch wenig deprotonierte Ligandmoleküle praktisch ein höheres Metall-zu-Ligand-Verhältnis „vortäuscht“. Außerdem finden sich hier wie auch bei dem Verhältnis 1:1 die beiden Spezies (335) und (334).

Tab. 9: Komplexspezies und deren Bildungskonstanten im System Cadmium(II)-PC₂ (Verhältnis 2:3)

Spezies	(LMH)	Log β-Werte	log K ^{Cd}
[Cd(H ₆ L)] ³⁺	(116)	40.10 (±0.39) ^a	2.70
[Cd(H ₅ L)] ²⁺	(115)	37.17 (±0.34)	2.16
[Cd ₃ (H ₂ L) ₃] ³⁻	(336)	87.04 (±0.17)	9.94
[Cd ₃ (H ₂ L) ₂ (HL)] ⁴⁻	(335)	82.26 (±0.08)	11.36
[Cd ₃ (H ₂ L)(HL) ₂] ⁵⁻	(334)	77.45 (±0.24)	12.77
[Cd ₂ (H ₂ L)(HL) ₂] ⁷⁻	(324)	71.78 (±0.21)	16.32
[Cd ₂ (HL) ₃] ⁸⁻	(323)	63.14 (±0.21)	16.51
[Cd ₂ (HL) ₂ (L)] ⁹⁻	(322)	53.75 (±0.23)	16.84
[Cd ₂ (HL)(L) ₂] ¹⁰⁻	(321)	44.14 (±0.21)	17.05
[Cd ₂ L ₃] ¹¹⁻	(320)	33.03 (±0.16)	16.52

^a in Klammern: empirische Streuung (s. Seite 24)

Das dazugehörige Speziesverteilungsdiagramm ergibt das in Abbildung 14 dargestellte Bild.

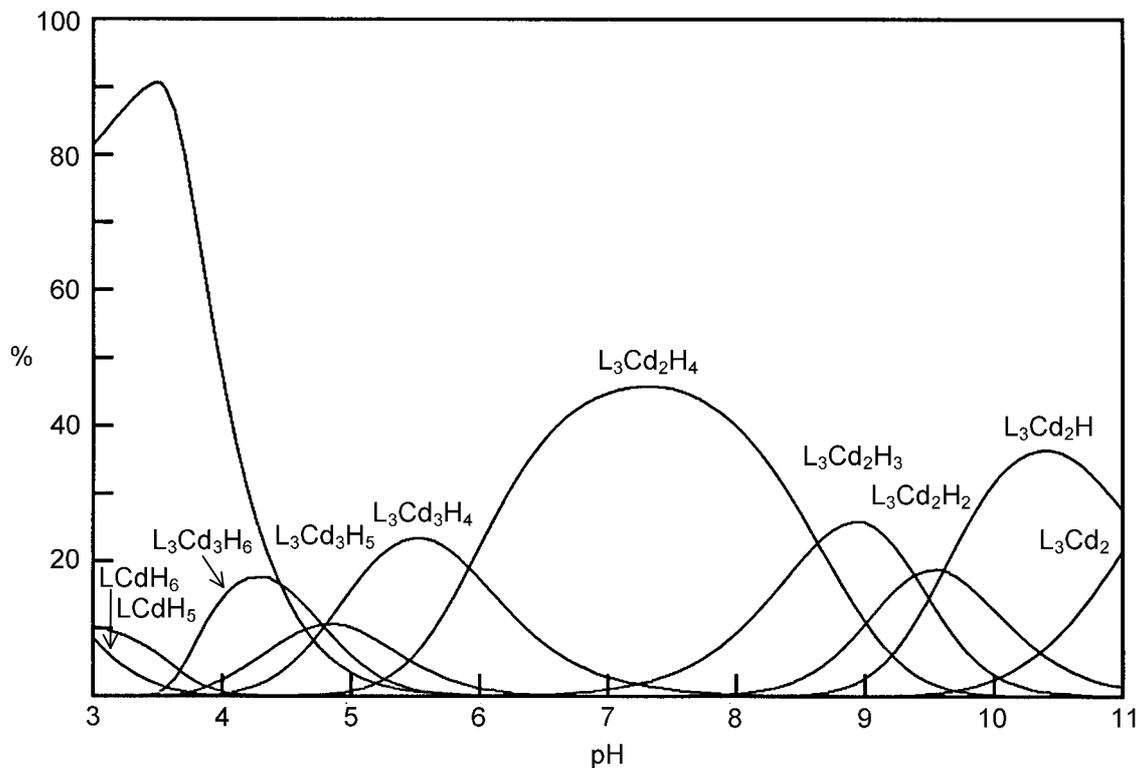
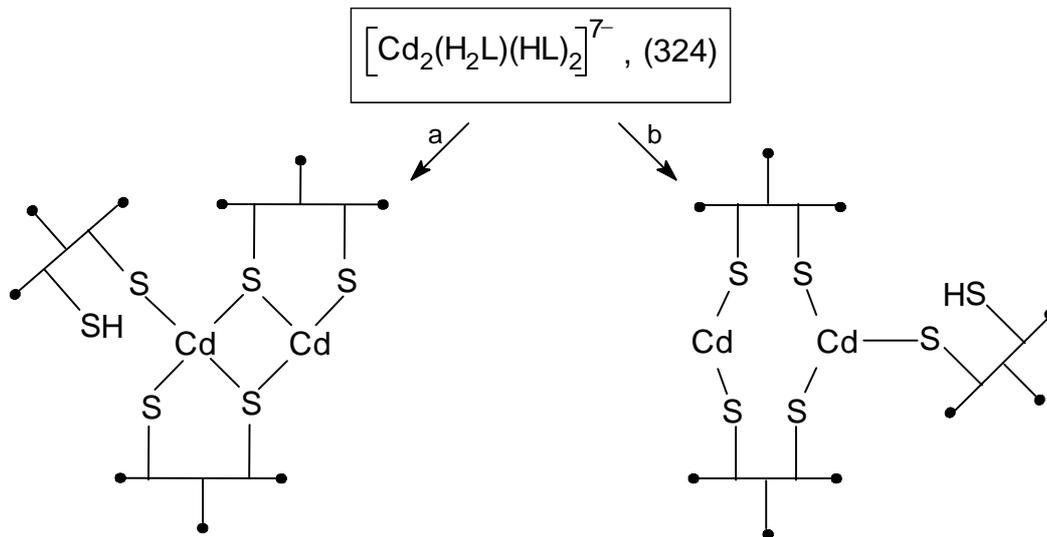
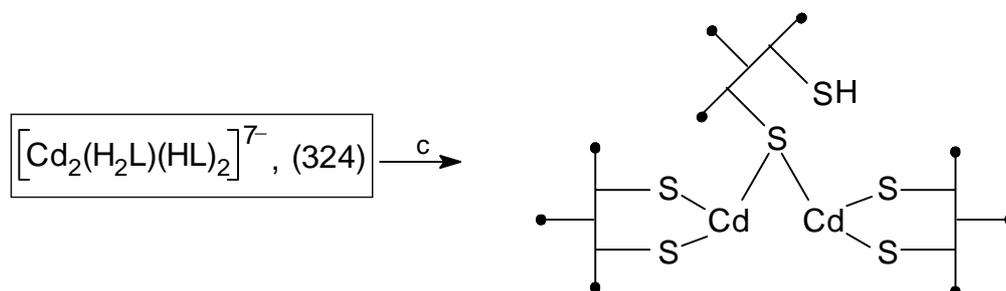


Abb. 14: Speziesverteilungsdiagramm des Systems Cadmium(II)-PC₂ (2:3)

Ab pH 5 beginnt sich dann aber eine neue Spezies zu bilden, deren Zusammensetzung dem vorgegebenen Cd(II):PC₂-Verhältnis von 2:3 entspricht. Diese Spezies, [Cd₂(H₂L)(HL)₂]⁷⁻ (324), stellt sich als die dominierende Spezies um pH 7 dar; bei pH 7.4 finden sich fast 90 % des eingesetzten Cadmiums in diesem Komplex wieder. Es sind mehrere Mikrospezies denkbar, u. a.:

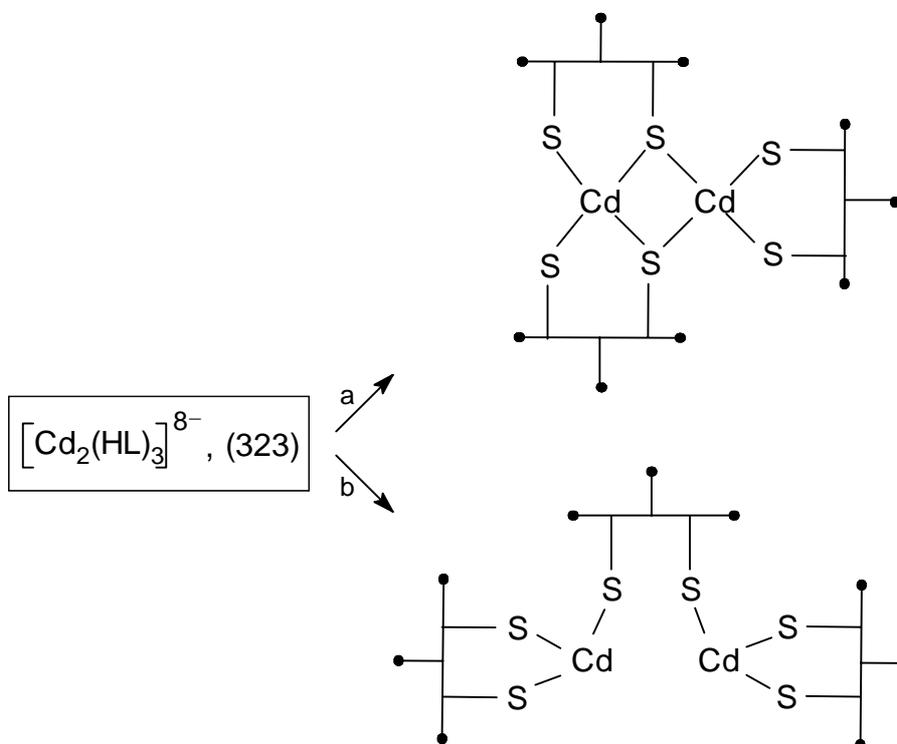


[Cd₂(H₂L)(HL)₂]⁷⁻ (324) lässt sich von der Spezies [Cd₂(HL)₂]⁴⁻ (222), die sich bei dem Cd(II):PC₂-Verhältnis 1:1 bildet, ableiten: Man addiert ein Ligandmolekül H₂L³⁻ und gelangt so zu den Mikrospezies a und b (vergleiche Seite 45). Die Entscheidung für eine bestimmte Mikrospezies wäre nur aufgrund von zusätzlichen spektroskopischen Daten zu treffen, die hier nicht vorliegen. Außer diesen beiden unsymmetrischen Formen bietet sich die symmetrische Koordinationsweise c an:



Die im alkalischen pH-Bereich folgenden Spezies besitzen, wie zu erwarten, das in der Titration vorgegebene Cd(II):PC₂-Verhältnis von 2:3; nur so sind die Cadmiumionen in der Lage, eine möglichst große Anzahl von Thiolatschwefel-
atomen zu binden. Von den verschiedenen denkbaren Mikroformen der Spezies

$[\text{Cd}_2(\text{HL})_3]^{8-}$ (323) erscheinen a unter diesem Aspekt und b möglicherweise aus sterischen Gründen am günstigsten:



Dieser zweikernige Komplex wird dann über die Spezies (322) und (321) bis zu (320) vollständig deprotoniert. Die Komplexbildungskonstanten ($\log K^{\text{Cd}}$) der fünf (32n)-Spezies ($n = 0 - 4$) unterscheiden sich nur wenig voneinander und sind mit Werten von 16.32-17.05 schon als relativ groß, allerdings noch nicht als extrem hoch, einzustufen.

4.4.3 Cadmium(II) und PC_2 im molaren Verhältnis 1:2

Zur Vervollständigung der Messungen wurde auch das System mit dem Cd(II):PC_2 -Verhältnis von 1:2 untersucht. Dem entspricht ein Verhältnis Cd:S von 1:4, das über dem der nativen Cd-PC -Komplexe liegt. Allgemein mußte festgestellt werden, daß hierbei aufgrund der Vielzahl denkbarer Komplexe und der Größe der sich ergebenden Konstanten die Methode an ihre Grenzen stößt. Dies allerdings nur, weil Modelle, die im mittleren pH-Bereich einkernige Komplexe enthielten, keine guten Anpassungen ergaben. Rechnet man alternativ mit zweikernigen Komplexen, so sind wegen der größeren Anzahl von Ligandmolekülen pro Komplex mehr

Protonierungsstufen der Spezies zu berücksichtigen. Die Modelle bestehen dann aus relativ vielen Spezies. Eine große Anzahl von Spezies, die sich zudem nur geringfügig in ihren Protonierungsgraden unterscheiden, führt aber zu mehreren Modellen mit sehr ähnlichem Sigma-Kriterium. Man hat dann ohne zusätzliche Informationen über das System Schwierigkeiten, einem Modell den Vorzug zu geben. Als endgültiges Modell für das Cd(II):PC₂-Verhältnis von 1:2 wurde die in Tabelle 10 aufgeführte Spezieskombination gewählt.

Tab. 10: Komplexspezies und deren Bildungskonstanten im System Cadmium(II)-PC₂ (Verhältnis 1:2)

Spezies	(LMH)	log β-Werte	log K ^{Cd}
[Cd(H ₆ L)] ³⁺	(116)	40.23 (±0.17) ^a	2.83
[Cd(H ₅ L)] ²⁺	(115)	37.26 (±0.11)	2.25
[Cd ₃ (H ₂ L) ₃] ³⁻	(336)	86.98 (±0.11)	9.92
[Cd ₂ (H ₂ L) ₄] ⁸⁻	(428)	108.83 (±0.33)	16.28
[Cd ₂ (H ₂ L) ₃ (HL)] ⁹⁻	(427)	102.40 (±0.27)	17.58
[Cd ₂ (H ₂ L) ₂ (HL) ₂] ¹⁰⁻	(426)	95.48 (±0.39)	18.63
[Cd ₂ (H ₂ L)(HL) ₃] ¹¹⁻	(425)	87.74 (±0.45)	19.28
[Cd(HL) ₂] ⁶⁻	(212)	37.73 (±0.24)	17.65
[Cd(HL)(L)] ⁷⁻	(211)	28.50 (±0.23)	18.53
[CdL ₂] ⁸⁻	(210)	18.02 (±0.25)	17.97

^a in Klammern: empirische Streuung (s. Seite 24)

Um dieses Modell zu entwickeln, wurden 3 Titrationsen mit insgesamt 286 Messpunkten ausgewertet. Es ergeben sich im Vergleich zu den vorherigen Titrationsen bei einigen Komplexbildungskonstanten größere Werte für die empirische Streuung. Die Werte, die für diese Konstanten ermittelt wurden, variieren also zwischen den einzelnen Titrationsen stärker als gewöhnlich. Auch dies zeigt die Schwierigkeiten bei der Auswertung an. Die Verteilung der Spezies über den pH-Meßbereich ergibt das in Abbildung 15 gezeigte Bild.

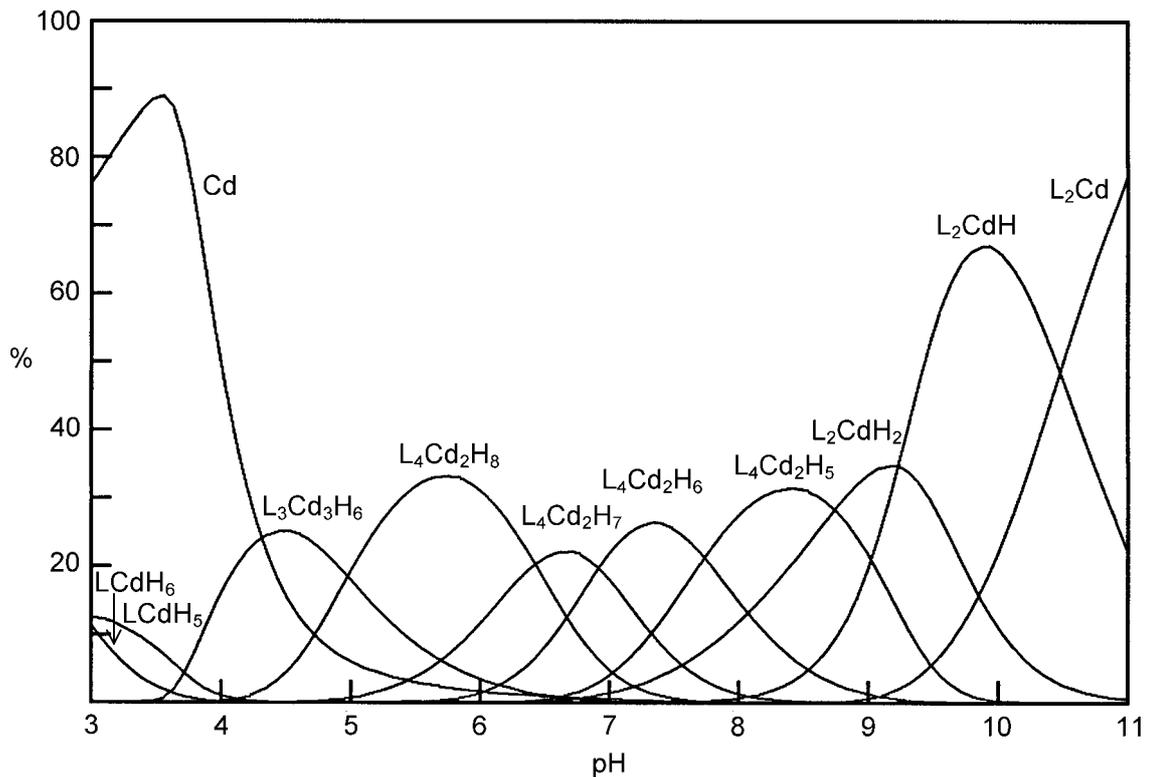
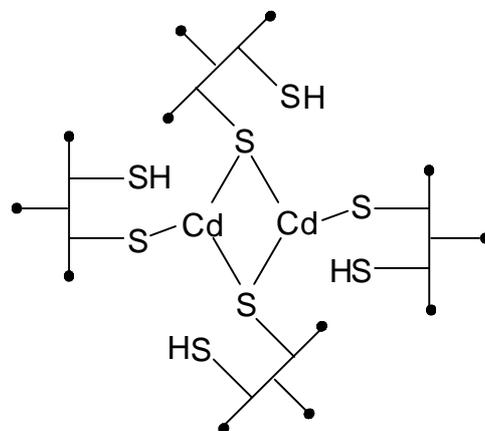
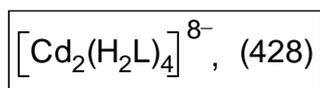
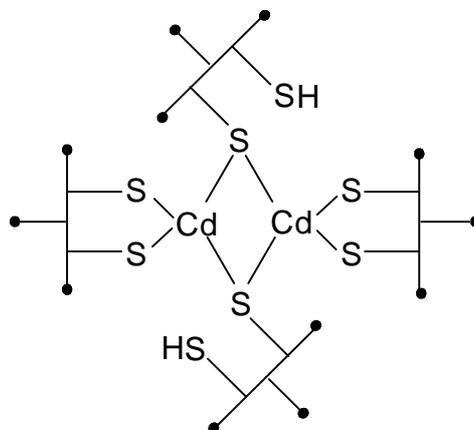
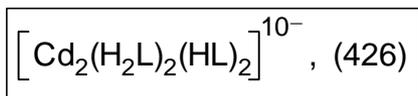


Abb. 15 : Speziesverteilungsdiagramm des System Cadmium(II)-PC₂ (1:2)

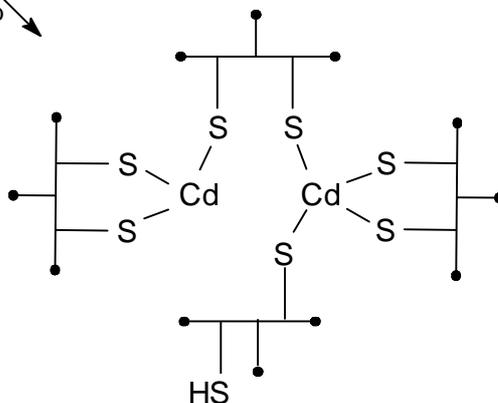
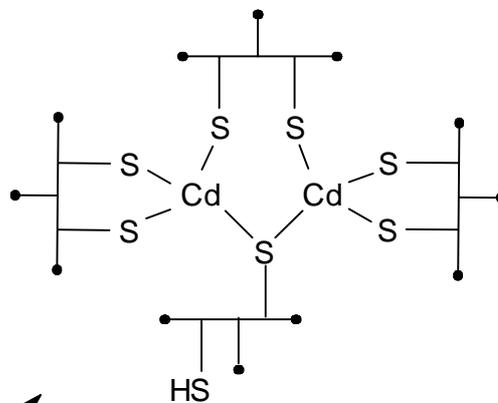
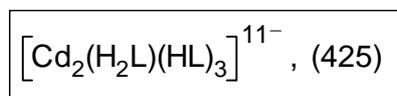
Es werden zu Beginn der Titrations die Spezies (116), (115) und (336) gebildet, die schon bei den beiden anderen Titrationsverhältnissen verfeinert werden konnten. Bei weiterer Deprotonierung sind für jedes Cadmiumion zwei Ligandmoleküle der Protonierungsstufe H_2L^{3-} vorhanden. Erwartet wurde daher die Bildung des einkernigen Komplexes $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})_2]^{4-}$ (214). Dieser ließ sich aber in keiner Titration mit einem zufriedenstellenden Sigma-Wert verfeinern. Statt dessen wurde ein zweikerniger Komplex der Zusammensetzung $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})_4]^{8-}$ (428) gefunden, für den sich folgende Koordinationsweise anbieten würde:



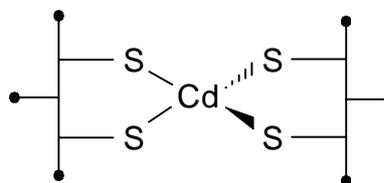
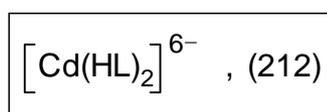
Die zentrale Einheit dieses Komplexes wäre also wieder ein Cd_2S_2 -Vierring. Bei weiterer Deprotonierung könnte dieser bis zur Spezies $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{HL})_2]^{10-}$ (426) erhalten bleiben:



Steigt der pH-Wert weiter an, so würde diese Anordnung nicht bestehen bleiben. Für die Spezies $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{L})(\text{HL})_3]^{11-}$ (425) wären dann zwei Mikrospezies in Anlehnung an die Spezies $[\text{Cd}_2(\text{HL})_3]^{8-}$ (323) (s. Seite 48) denkbar. Da die Liganden sterisch anspruchsvoll sind, könnte neben einer symmetrischen (a) auch eine unsymmetrische Verteilung der Ligandmoleküle (b) resultieren:



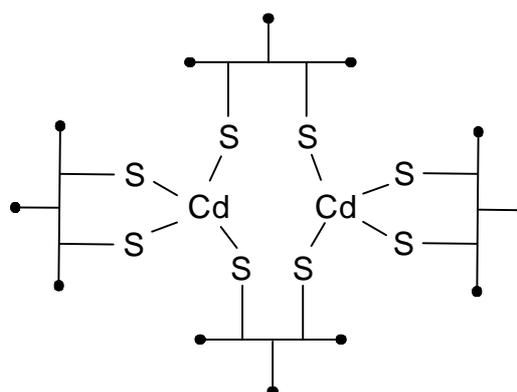
Im nächsten Deprotonierungsschritt sind pro Cadmiumion vier Thiolatschwefelatome vorhanden. Dementsprechend werden jetzt einkernige Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Cd}(\text{HL})_2]^{6-}$ (212) gebildet. Diese enthalten ausschließlich terminal koordinierte Schwefelatome (vgl. auch die auf Seite 38 diskutierten Cd-EXAFS-Ergebnisse):



Diese Anordnung dürfte dann bei der nachfolgenden Deprotonierung der NH_3^+ -Gruppen in den Spezies $[\text{Cd}(\text{HL})(\text{L})]^{7-}$ (211) und $[\text{CdL}_2]^{8-}$ (210) erhalten bleiben.

Das vorgestellte Modell für das Cd:PC₂-Verhältnis von 1:2 ist das einfachste, mit dem eine gute Anpassung zu erzielen ist. Ein mögliches Alternativmodell soll hier allerdings noch erwähnt werden. Statt der einkernigen Komplexe könnte auch die zweikernige Einheit bis zum Titrationsende erhalten bleiben. Es würden sich dann die Spezies $[\text{Cd}_2(\text{HL})_4]^{12-}$ (424), $[\text{Cd}_2(\text{HL})_3(\text{L})]^{13-}$ (423), $[\text{Cd}_2(\text{HL})_2(\text{L})_2]^{14-}$ (422) und $[\text{Cd}_2(\text{HL})(\text{L})_3]^{15-}$ (421) bilden, denen der folgende prinzipielle Aufbau gemeinsam sein sollte:

Grundgerüst der Spezies (424)-(421)



Dieses Modell enthält eine Spezies mehr, erreicht damit aber auch bessere Sigma-Werte. Allerdings ist eine solche Gerüststruktur für Cadmium-Dithiolat-Komplexe bisher unbekannt. Inwieweit konformative Vorgaben der PC₂-Liganden diese Struktur begünstigen könnten, läßt sich z. Z. nicht beurteilen.

4.5 Titrations mit einer cadmiumselektiven Elektrode

Die Komplexierung von Metallionen durch deprotonierbare Liganden nimmt üblicherweise stetig mit dem pH-Wert zu. In allen Titrations von Cd(II) mit PC₂ wurde im sauren Bereich die Spezies [Cd(H₆L)]³⁺ gefunden, die den Liganden in der protonierten Form H₆L⁺ enthält. Dies führt dazu, daß die Konzentration an unkomplexierten Cadmiumionen im stark Sauren abnimmt und daher im mäßig Sauren ein Maximum durchläuft.

Dieses ungewöhnliche Ergebnis wurde durch Messungen mit einer cadmium-ionenselektiven Elektrode (Cd-ISE) überprüft. Hierdurch konnte das aus den pH-Titrations errechnete Modell qualitativ eindeutig bestätigt werden.

Die Cd-ISE-Kurve in Abbildung 16 ergibt sich direkt aus der Messung, und die Marker sind hier Meßpunkte. Dies gilt nicht für die Kurve, die die potentiometrische Titration darstellt. Hierfür wurden die Komplexbildungskonstanten bei der Konzentration, die auch im Cd-ISE-Experiment verwendet wurde, in das Programm BEST gegeben. BEST errechnete dann für ausgewählte pH-Werte die Konzentration an freiem Cadmium (es ist zu beachten, daß das Speziesverteilungsdiagramm abhängig von der Konzentration ist!). Experimentelle Einzelheiten zur Eichung der cadmiumselektiven Elektrode finden sich in Kapitel 7.1.5.

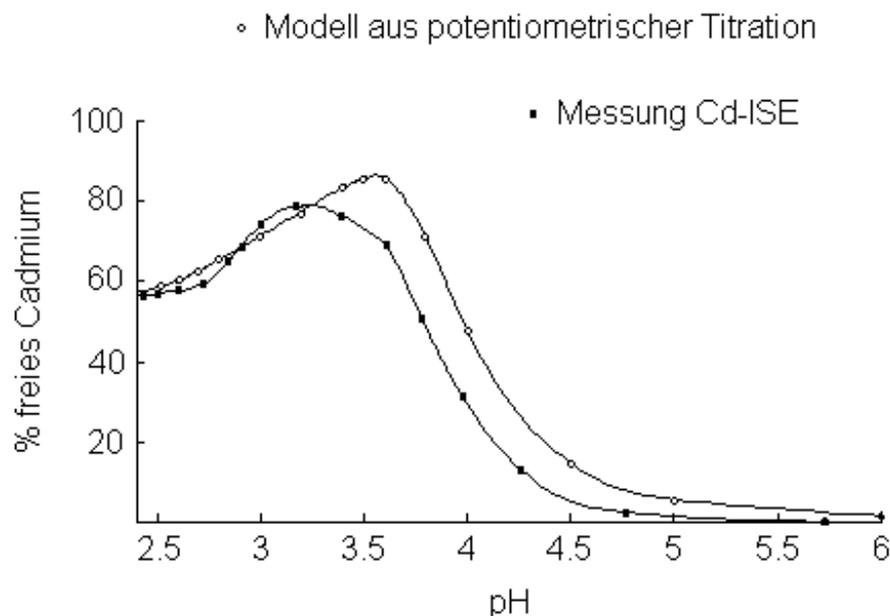


Abb. 16: Unkomplexiertes Cd(II) im System Cd(II)-PC₂ (Verhältnis 1:2)

4.6 Bindung von Cd(II)-Ionen durch PC₂ bei physiologischen pH-Werten

Die Cd(II)-Konzentration in stark cadmiumbelasteten, frischen Pflanzenzellen liegt typischerweise bei 0.5 mM [49]. Die Stabilitätskonstanten der Cd(II)-PC₂-Komplexe, die bei dieser Konzentration und bei pH 7 in den verschiedenen Titrationsverhältnissen dominieren, sind in Tabelle 11 zusammengestellt. pH-Werte um 7.0 finden sich im Cytoplasma von Pflanzenzellen und sind daher physiologisch relevant.

Die Cadmiumionen können mit PC₂ um pH 7 in jedem untersuchten Metall-zu-Ligand-Verhältnis recht stabile Komplexe bilden, die durchweg mehrkernig sind. Dabei steigt die Stabilität der Komplexe mit der Anzahl der zur Verfügung stehenden Thiolatschwefelatome an.

Tab. 11: Komplexspezies und deren Bildungskonstanten im System Cadmium(II)-PC₂ bei pH 7.0

Cd:PC ₂ -Verhältnis	dominierende Spezies bei pH 7	log K ^{Cd}
1 : 1	[Cd ₃ (H ₂ L)(HL) ₂] ⁵⁻ (334) [Cd ₂ (HL) ₂] ⁴⁻ (222)	12.76 12.77
2 : 3	[Cd ₂ (H ₂ L)(HL) ₂] ⁷⁻ (324)	16.32
1 : 2	[Cd ₂ (H ₂ L) ₃ (HL)] ⁹⁻ (427) [Cd ₂ (H ₂ L) ₂ (HL) ₂] ¹⁰⁻ (426)	17.57 18.63

Die in Pflanzen gebildeten Cd(II)-PC-Komplexe enthalten als PC-Anteil hauptsächlich PC₃ und PC₄. Diese hätten mit der Methode der potentiometrischen Titration, wegen der großen Zahl möglicher und einander ähnlicher Spezies, nicht sinnvoll untersucht werden können; allein für PC₃ müsste man bereits acht pK-Werte bestimmen.

Schon die Bildung des PC₂ bringt aber gegenüber Glutathion aus biologischer Sicht Vorteile bezüglich der Bindung von Cd(II)-Ionen. Dies ist aus Abbildung 17 ersichtlich.

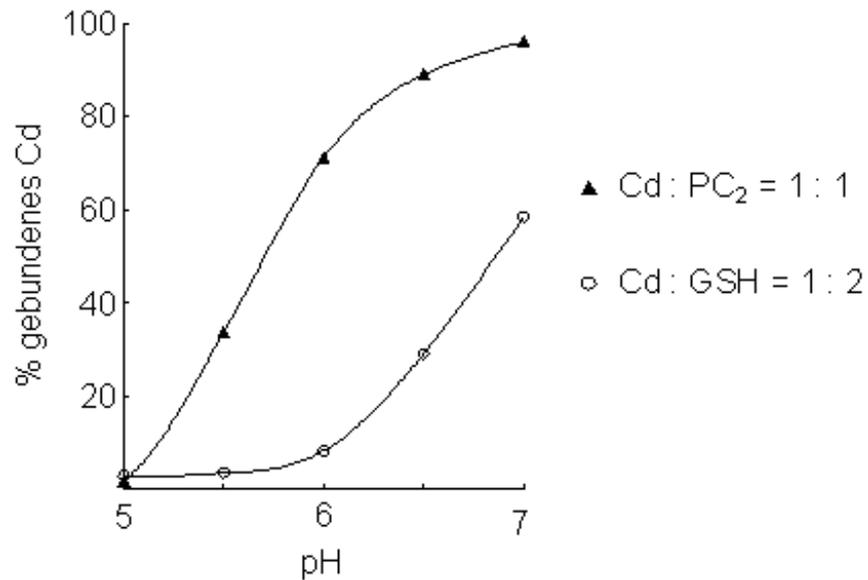


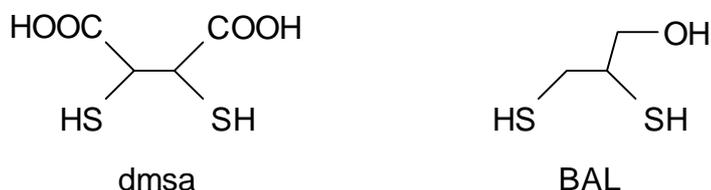
Abb. 17: Bindung von Cd(II)-Ionen durch PC₂ und durch eine entsprechende Menge Glutathion (GSH) im Vergleich. Es wurde eine Cd(II)-Konzentration von 0.05 mM angenommen, die einer mittelstarken Cadmiumbelastung einer Pflanzenzelle entspricht.

Es ist anzunehmen, daß dieser Effekt durch die Bildung höherer Phytochelatine noch erheblich verstärkt wird. Biochemische und spektroskopische Untersuchungen stützen qualitativ diese Annahme [50].

5 Untersuchungen an dem System Cadmium(II)-*meso*-2,3-Dimercaptobernsteinsäure (dmsa)

5.1 Bioanorganische Chemie und Komplexchemie der dmsa

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der *meso*-2,3-Dimercaptobernsteinsäure (dmsa) mit effektiven Chelattherapeutika wie etwa 2,3-Dimercapto-1-propanol (British Anti-Lewisite, BAL) sind Komplexbildungskonstanten bereits mit einigen Metallionen bestimmt worden.



Dazu gehören u. a. Bi(III), welches einen sehr stabilen Bis(H₄dmsa)-Komplex bildet, sowie Zn(II) und Pb(II) [51]. Es existieren auch zwei Untersuchungen an dem System Cd(II)-dmsa [52, 53], deren Ergebnisse im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

In Deutschland gibt es kein Fertigarzneimittel, das 2,3-Dimercaptobernsteinsäure enthält (Stand „Rote Liste 1996“). Klinische Anwendungen zur Behandlung von Schwermetallvergiftungen hat *meso*-dmsa in der früheren Sowjetunion (seit 1958) und in China (seit 1965) gefunden. In den USA wurde es 1991 zur Behandlung von Bleivergiftungen als Arzneimittel zugelassen. Außerdem gilt *meso*-dmsa als geeignetes Antidot bei akuten und chronischen Vergiftungen durch anorganische sowie metallorganische Quecksilberverbindungen [53]. Bei der medizinischen Behandlung eines Falls von Quecksilbervergiftung, der 1997 traurige Berühmtheit erlangte, wurde hauptsächlich dmsa eingesetzt [54]: Eine amerikanische Chemieprofessorin starb zehn Monate nachdem sie einige Tropfen Dimethylquecksilber auf ihre Latex-Schutzhandschuhe verschüttet hatte. Die Diagnose wurde erst fünf Monate nach dem Unfall beim Auftreten der typischen Symptome gestellt, und die dann eingeleitete Therapie kam zu spät, um der Patientin helfen zu können.

In der Nuklearmedizin finden dmsa-Komplexe mit $^{186}\text{Re(V)}$, sowie mit $^{99\text{m}}\text{Tc(V)}$ Anwendung [55], weil sie sich in bestimmten Tumoren anreichern. Es handelt sich dabei um β - bzw. γ -Strahlung emittierende Komplexe, die sowohl zur Diagnose als auch zur Therapie benutzt werden können.

Röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden konnten bis jetzt nur zwei Komplexverbindungen der dmsa. Bei der einen handelt es sich um die in der Nuklearmedizin verwendete Rheniumverbindung $(\text{NEt}_4)[\text{ReO}(\text{H}_2\text{dmsa})_2] \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$. Die andere, $[(\text{PhHg})_2(\text{H}_2\text{dmsa})] \cdot 2\text{thf}$, wurde kürzlich in unserer Arbeitsgruppe dargestellt [56]; hier werden zwei Phenylquecksilbereinheiten in einer *anti*-Konformation durch die beiden Thiolatschwefelatome eines H_2dmsa -Moleküls koordiniert. Bemerkenswert ist bei beiden Verbindungen das Vorliegen von (komplexierten) Thiolatschwefelatomen neben nicht deprotonierten Carboxylgruppen, obwohl letztere im freien dmsa erheblich saurer als die SH-Gruppen sind (s. u.). Darüber hinaus konnten Strukturen von Cadmium- und Technetium-komplexen des dmsa-Dimethylesters bestimmt werden [57, 58].

5.2 Bestimmung der pK_S -Werte von dmsa

Zur Bestimmung der vier pK_S -Werte der dmsa ($2 \times \text{COOH}$, $2 \times \text{SH}$) wurden fünf Titrationsen mit insgesamt 285 Meßpunkten ausgewertet. Alle Messungen wurden bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer Ionenstärke $I = 1.0 \text{ M}$ (KNO_3) durchgeführt. Nach Mittelung der Konstanten aus den Einzelmessungen ergeben sich die in Tabelle 12 aufgeführten Werte.

Tab. 12: Protonierungskonstanten des dmsa

gemittelte pK_S -Werte	gemittelte $\log \beta$ -Werte	pK_S -Werte nach Lit. [51] ^b	Quotient
$\text{pK}_4 = 11.70 (\pm 0.13)^{\text{a}}$	$\log \beta_1 = 11.70$	$\text{pK}_4 = 11.50$	$[\text{H}^+][\text{L}^{4-}] / [\text{HL}^{3-}]$
$\text{pK}_3 = 9.29 (\pm 0.05)$	$\log \beta_2 = 20.99$	$\text{pK}_3 = 9.62$	$[\text{H}^+][\text{HL}^{3-}] / [\text{H}_2\text{L}^{2-}]$
$\text{pK}_2 = 3.42 (\pm 0.03)$	$\log \beta_3 = 24.41$	$\text{pK}_2 = 3.45$	$[\text{H}^+][\text{H}_2\text{L}^{2-}] / [\text{H}_3\text{L}^-]$
$\text{pK}_1 = 2.38 (\pm 0.04)$	$\log \beta_4 = 26.79$	$\text{pK}_1 = 2.17$	$[\text{H}^+][\text{H}_3\text{L}^-] / [\text{H}_4\text{L}]$

^a in Klammern: empirische Streuung (s. Seite 24)

^b gemessen in 0.1 M KNO_3 bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Betrachtet man hierzu das Speziesverteilungsdiagramm, so ergibt sich das in Abbildung 18 dargestellte Bild. Die beiden Carboxylgruppen werden im Säuren deprotoniert, deutlich getrennt von den beiden Thiolgruppen, deren Deprotonierung ab pH 7 beginnt.

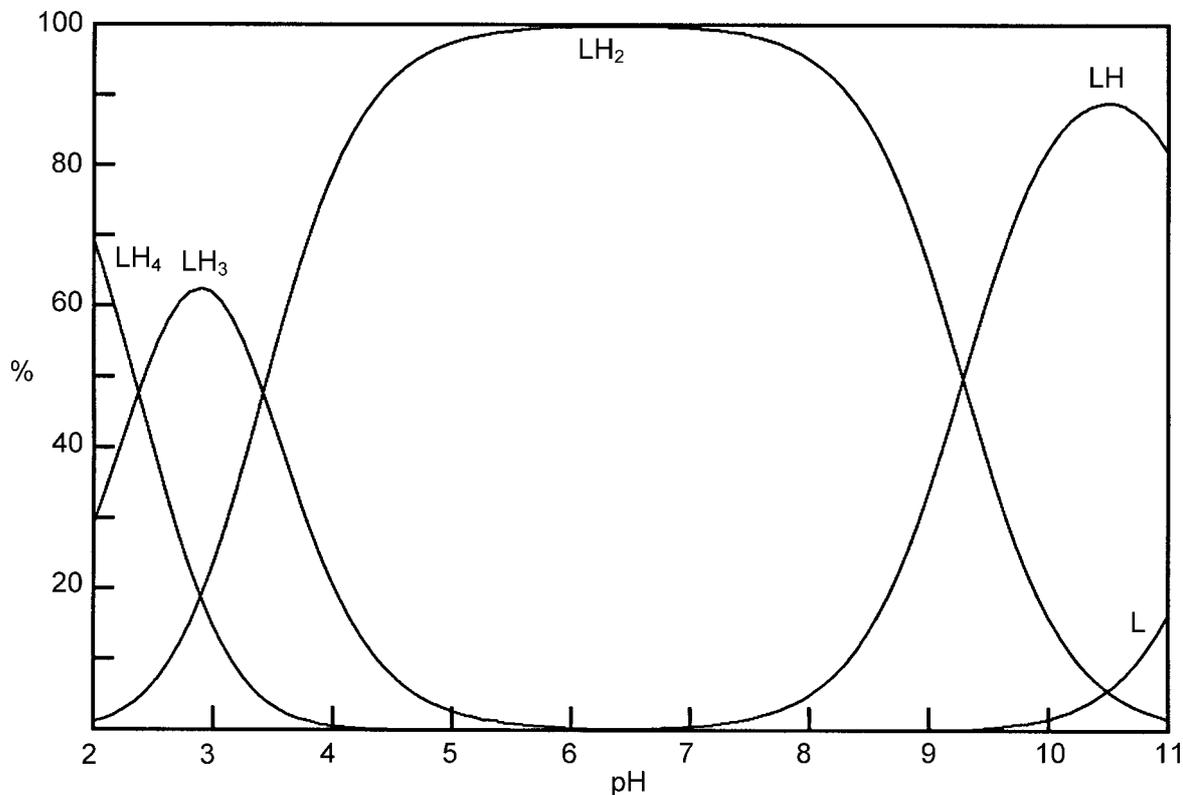


Abb. 18: Speziesverteilungsdiagramm der dmsa

5.3 Bestimmung der Komplexbildungskonstanten im System Cadmium(II)-dmsa

Zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten des Systems Cd(II)-dmsa wurden insgesamt fünf Titrationsversuche, und zwar mit den Verhältnissen 1:2 (drei Titrationsversuche), 1:3 und 1:4 (je ein Titrationsversuch), mit zusammen 295 Meßpunkten ausgewertet. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Die Titrationsversuche wurden im pH-Bereich 7.0-11.3 durchgeführt, da unterhalb von pH 7 unlösliche Cd-dmsa-Spezies gebildet werden, die potentiometrische Messungen verhindern. Das sich ergebende Speziesverteilungsdiagramm für ein Cd(II):dmsa-Verhältnis von 1:2 ist in Abbildung 19 dargestellt.

Tab. 13: Komplexbildungskonstanten für das Systems Cadmium(II)-dmsa

Spezies	(LMH)	log β -Werte	log K^{Cd}
$[\text{Cd}(\text{HL})]^-$	(111)	20.52 (± 0.18) ^a	8.82
$[\text{Cd}(\text{L})]^{2-}$	(110)	13.06 (± 0.12)	13.06
$[\text{Cd}(\text{HL})(\text{L})]^{5-}$	(211)	26.70 (± 0.21)	15.00
$[\text{Cd}(\text{L})_2]^{6-}$	(210)	17.49 (± 0.08)	17.49
$[\text{Cd}(\text{HL})_2(\text{L})]^{8-}$	(312)	41.45 (± 0.21)	18.50
$[\text{Cd}(\text{HL})(\text{L})_2]^{9-}$	(311)	32.22 (± 0.05)	20.52
$[\text{Cd}(\text{L})_3]^{10-}$	(310)	$\sim 20.7^{\text{b}}$	~ 20.7

^a in Klammern: empirische Streuung (s. Seite 24)

^b wird nur bei einem Cd(II):dmsa-Verhältnis 1:4 gefunden

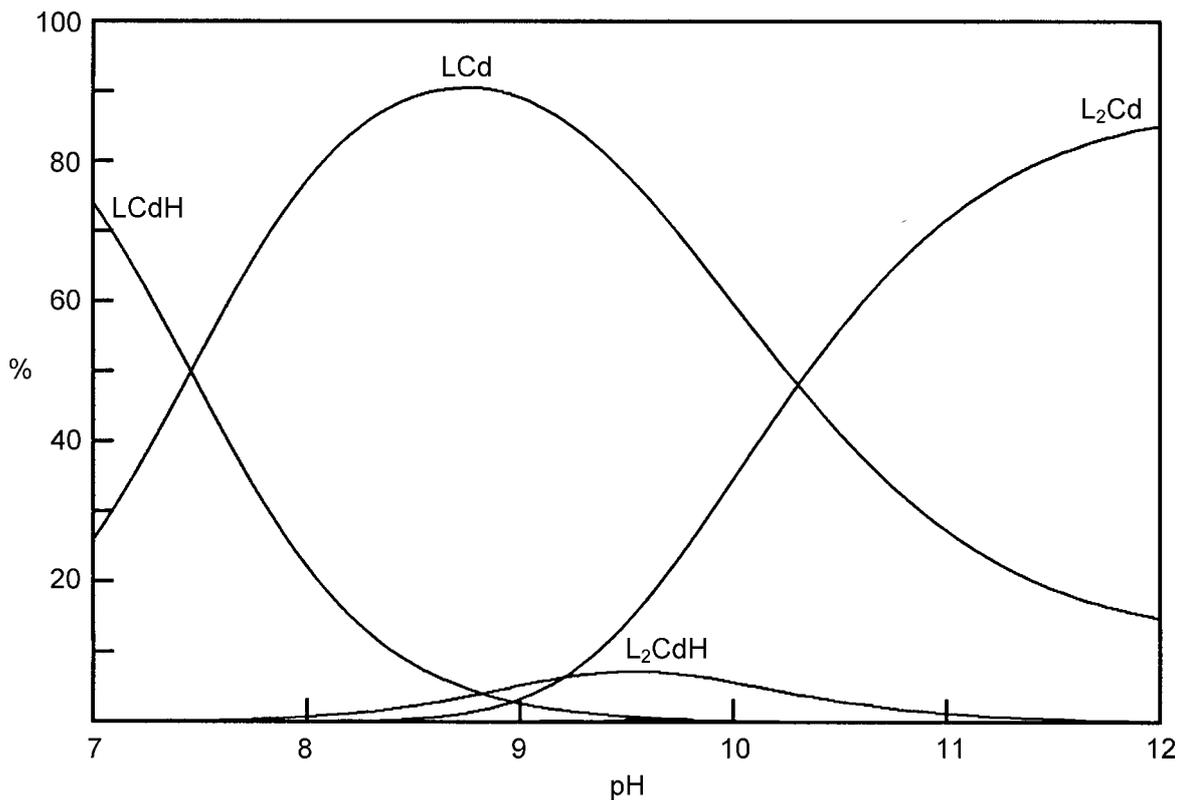


Abb. 19: Speziesverteilungsdiagramm des Systems Cd(II):dmsa (1:2)

Vom dmsa unkomplezierte Cd^{2+} -Ionen sind bei diesen pH-Werten nicht mehr vorhanden. Die starke Präsenz der Spezies $[\text{Cd}(\text{L})]^{2-}$ (110), besonders bei hohen pH-Werten (bei pH 10.9 werden noch 30% des eingesetzten Cd^{2+} so gebunden)

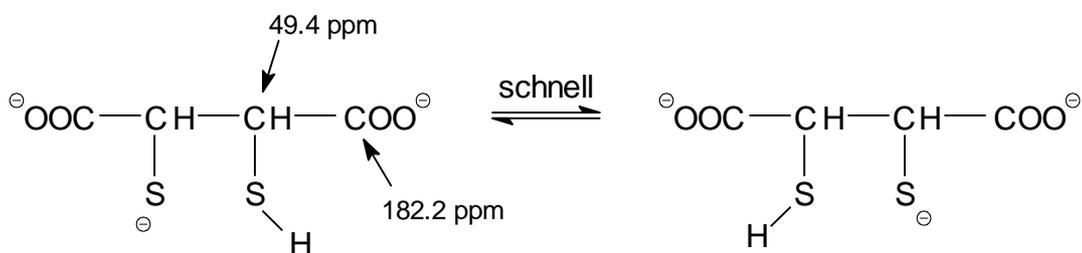
mag verwundern, weil es sich um eine bezüglich der dmsa koordinativ ungesättigte Spezies handelt. Vergleicht man jedoch die Komplexstabilitäten der Spezies (110) und (210) mit denen ähnlicher Spezies in anderen Systemen, so fällt der eher geringe Anstieg der Komplexbildungskonstante von 13.06 auf 17.49 auf (vgl. z. B. Tabelle 2, Seite 13). Der Grund hierfür dürfte in der starken Anhäufung negativer Ladung in dem vergleichsweise kleinen Komplex (210), einem Hexaanion, liegen.

Die Annahme, daß sich statt (110) die dimere Spezies (220) bildet, führt zu ähnlichen Ergebnissen bei den Verfeinerungen, bringt aber weder bessere Sigma-Werte noch ein Modell mit weniger Spezies. Das einfachste Modell, das eine gute Anpassung ermöglicht ist also das in Tabelle 13 vorgestellte, wobei die Spezies (312), (311) und (310) nur bei höheren Cd(II):dmsa-Verhältnissen (1:3 und 1:4) verfeinert werden können.

5.4 Ergänzende NMR-Untersuchungen

Es wurden pH-Wert-abhängige NMR-Spektren gemessen. Die ^{13}C -NMR-Untersuchungen bestätigen qualitativ das durch die potentiometrischen Titrations gewonnene Bild über die Speziesverteilung im System Cd(II)-dmsa.

Unkomplexiertes, mit LiOH dreifach deprotoniertes dmsa zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum (Lösungsmittel: D_2O) zwei Signale. Wie zu erwarten, findet also offenbar ein auf der NMR-Zeitskala schneller Wechsel des sauren Protons zwischen den beiden S-Atomen statt:



Mißt man bei einem ähnlichen pH-Wert in Anwesenheit von Cadmiumionen ($\text{Cd}^{2+}:\text{dmsa}^{3.5-} = 1:2$), so erhält man zwei Signale für die CH-Gruppen. Diese sind beide stark verbreitert und liegen bei 49.5 ppm und 52.7 ppm.

Senkt man den pH-Wert ab, so wird das Signal bei 49.5 ppm intensiver und schärfer; das Maximum verschiebt sich bis zu 48.5 ppm bei pH ~7. Es handelt sich hier um das Signal des freien Liganden, dessen Position eine Abhängigkeit vom Grad der Protonierung zeigt.

Das Signal bei 52.7 ppm wird von den CH-Gruppen des koordinierten Liganden verursacht. Stellt man einen pH-Wert von ~11.5 ein, so ist auch dieses Signal scharf (und auf 53.5 ppm verschoben). Das Signal des freien Liganden ist jetzt nahezu verschwunden und liegt bei 49.8 ppm.

5.5 Vergleich mit früheren potentiometrischen Untersuchungen des Systems Cadmium(II)-dmsa

Die in der Literatur beschriebenen potentiometrischen Titrations am System Cadmium(II)-dmsa [52, 53] unterscheiden sich hinsichtlich der Versuchsbedingungen deutlich von der hier durchgeführten Bestimmung der Komplexbildungskonstanten.

Unterhalb von pH 7 bilden Cd(II) und dmsa in wäßriger Lösung schwerlösliche Verbindungen, die potentiometrische Messungen in diesem pH-Bereich unmöglich machen. Durch Zugabe eines geeigneten zweiten Liganden, dessen Komplexbildungskonstanten mit Cd(II) bekannt sind, wird die Ausfällung verhindert, und es sollen Bestimmungen der Cd(II)-dmsa-Komplexbildungskonstanten durch Titrations im pH-Bereich 3-11 möglich werden. Die Wirkung des zweiten Liganden soll darin bestehen, durch Konkurrenz um das Cd²⁺ die Konzentration des schwerlöslichen Komplexes soweit zu erniedrigen, daß er in dem kritischen pH-Bereich nicht mehr ausfällt [59]. Dabei muß der Ligand so gewählt werden, daß die Bildung ternärer Komplexe unterbleibt.

Diese Methode des sogenannten „competing ligand“ wurde bereits in den 40er Jahren von Bjerrum etabliert [60]. Mit ihr war es u. a. möglich, sehr große Komplexbildungskonstanten zu messen. Hierbei hat man das Problem, daß sich ein extrem stabiler Komplex schon zu Titrationsbeginn im sauren Bereich vollständig bildet und dieser während der Titration keine weitere Deprotonierung erfährt. Gleichgewichte, in die die Konzentration von H⁺ eingeht, bilden aber die

rechnerische Grundlage zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten. Durch die Einführung eines geeigneten zweiten Liganden können solche Gleichgewichte in den Titrationsbereich gebracht werden.

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen sind in Tabelle 14 im Vergleich zu den eigenen zusammengestellt. Es fällt auf, daß die Werte für die Spezies (110) und (111) aus [52] und [53] gut übereinstimmen und wesentlich höher liegen als die von uns bestimmten. Sehr ungewöhnlich ist die Verfeinerung von 2:1-Spezies (dmsa:Cd) in Lit. [53], da die Komponenten in einem Verhältnis 1:1 eingesetzt wurden!

Tab. 14: Vergleich der Protonierungs- und Komplexbildungskonstanten der bisherigen und der eigenen Untersuchungen des Systems Cd(II)-dmsa

	Lit. [52]		Lit. [53]		diese Arbeit	
<i>Meßbedingungen</i>	37 °C I = 0.15 (NaCl) Hilfsligand: DTPA ^a Cd:dmsa:DTPA=1:1:1		25 °C I = 0.1 (KNO ₃) Hilfsligand: Edta Cd:dmsa:Edta=1:1:1		25 °C I = 1.0 (KNO ₃) ohne Hilfsligand Cd:dmsa=1:2–1:4	
<i>Protonierungskonstanten dmsa</i>	(LMH)	log β	Nicht angegeben		(LMH)	log β
	(101)	12.00			(101)	11.70
	(102)	21.42			(102)	20.99
	(103)	24.93			(103)	24.41
	(104)	27.38			(104)	26.70
<i>Komplexbildungskonstanten</i>	(LMH)	log β	(LMH)	log β	(LMH)	log β
	(110)	17.11	(110)	16.60	(110)	13.06
	(111)	23.50	(111)	22.80	(111)	20.52
	(113)	28.73	(210)	22.10	(210)	17.49
			(211)	32.20	(211)	26.70
					(311)	32.22
					(312)	41.45

^a Diethylentriaminpentaessigsäure

Es ist auch kritisch anzumerken, daß die verwendeten Protonierungskonstanten weder für dmsa noch für Edta angegeben wurden. Unterzieht man diese Arbeit [53] nun einer weiteren Prüfung, so kommt man zu überraschenden Ergebnissen.

Setzt man nämlich Literaturwerte für die fehlenden Protonierungskonstanten [61, 62] und die ermittelten Komplexbildungskonstanten ein, so ergibt sich das in Abbildung 20 dargestellte Speziesverteilungsdiagramm.

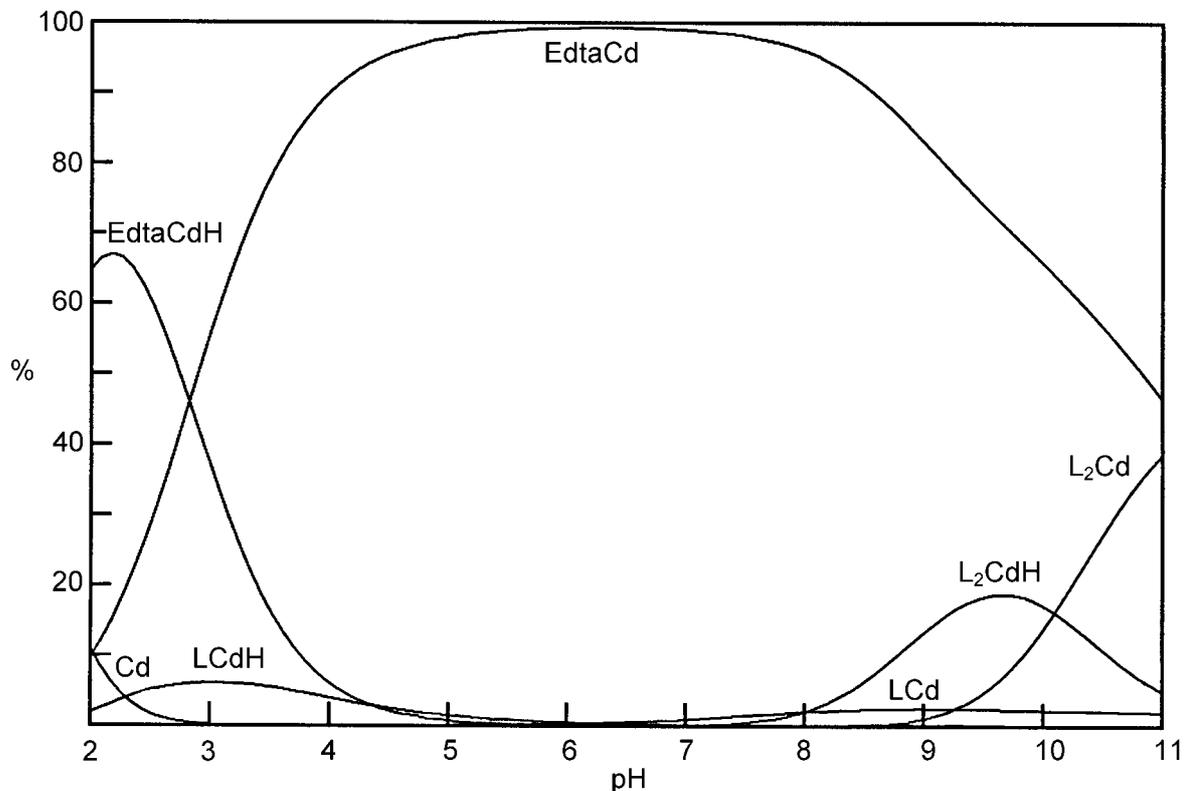


Abb. 20: Speziesverteilungsdiagramm des Systems Cd(II)-Edta-dmsa (1:1:1), ermittelt auf der Basis von Daten aus Lit. [53], L = dmsa

Das Speziesverteilungsdiagramm wird dominiert durch die Cd(II)-Edta-Spezies. Im Vergleich zur eigenen Untersuchung fällt die geringe Präsenz der Spezies 110 auf (Maximum 2.4% bei pH 8.9), die so schwach auftritt, daß man sie ohne nennenswerte Verschlechterung des Sigma-Wertes aus der Verfeinerung herausnehmen müßte.

Eine Gefahr bei der Verwendung eines zweiten Liganden ist die Bildung ternärer Komplexe. Prüft man hier diese Möglichkeit, so gelangt man sehr schnell zu einem wesentlich einfacheren und schlüssigeren Modell für das System Cd(II)-Edta-dmsa. In Umkehrung des Verfahrens zur Stabilitätskonstantenbestimmung wurde der komplette Satz an Konstanten dazu benutzt, eine Titrationskurve zu berechnen. Mit dieser Titrationskurve lassen sich nun alternative Modelle testen. Verwendet man statt der vier Cd(II)-dmsa-Spezies aus Lit. [53] nur zwei gemischte Komplexe (Cd:Edta:dmsa = 1:1:1 in zwei Protonierungsstufen), gelangt man zu

einer ebenso guten Anpassung. Das Ergebnis der kritischen Überprüfung des Cd(II)-Edta-dmsa-Systems ist in Abbildung 21 und Tabelle 15 dargestellt.

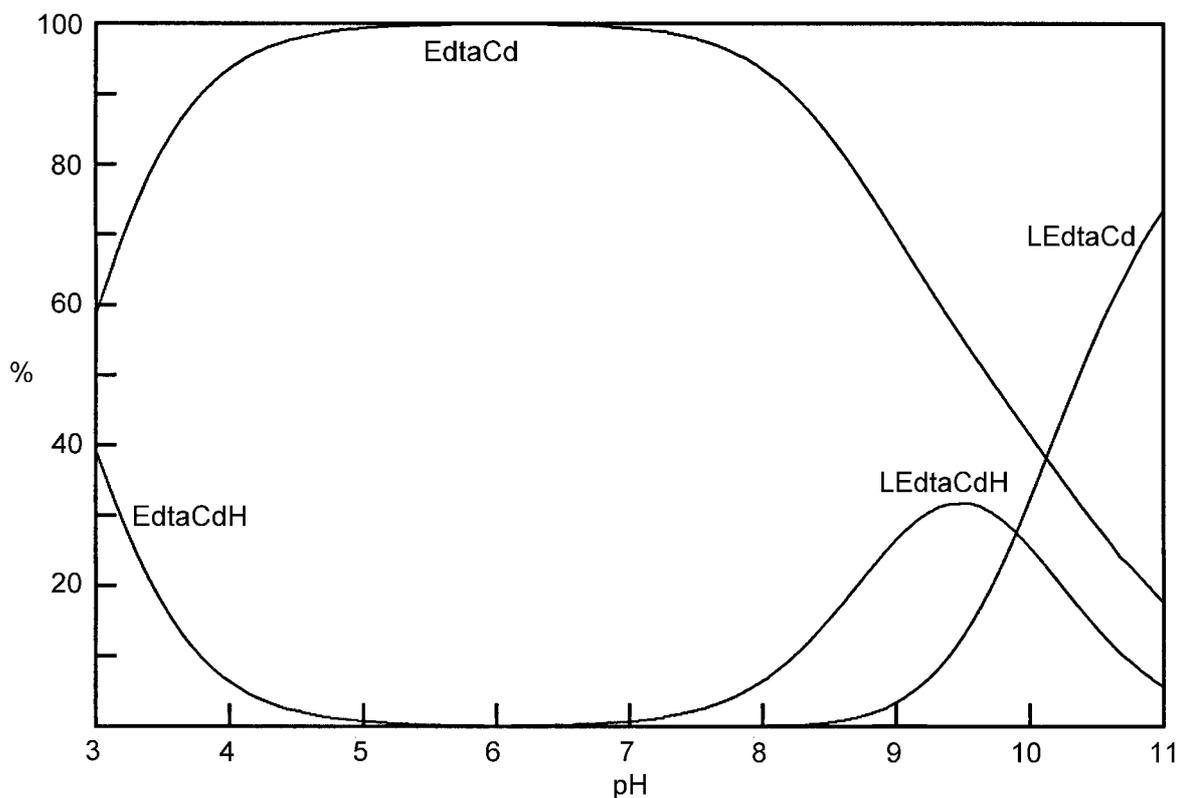


Abb. 21: Speziesverteilungsdiagramm des Systems Cd(II)-Edta-dmsa (1:1:1) unter Berücksichtigung ternärer Komplexe, L = dmsa

Tab. 15: Theoretisch bestimmte Komplexbildungskonstanten der ternären Komplexe für das System Cadmium(II)-Edta-dmsa(L)

Spezies	(L Edta CdH)	log β -Werte	log K^{Cd}
$[\text{CdEdta}(\text{HL})]^{5-}$	(1111)	~31.0	~19.2
$[\text{CdEdta}(\text{L})]^{6-}$	(1110)	~21.1	~21.1

Eine entsprechende Überprüfung der Konstanten aus Lit. [52] führte nicht zu einem solchen Ergebnis. Die drei 1:1-Komplexe (Cd:dmsa) besitzen hier allerdings ebenfalls wesentlich größere Stabilitätskonstanten als die von uns verfeinerten. Grund hierfür könnten die deutlich anderen Versuchsbedingungen sein (37 °C, I = 0.15 M NaCl).

6 Synthese und Kristallstrukturen von Cadmiumcitrat-Hydraten

6.1 Mögliche Liganden für Cadmiumionen in der pflanzlichen Vakuole

Cadmiumionen, die sich nach dem Passieren von Zellwand und -membran einer pflanzlichen Zelle im Cytoplasma befinden, werden dort von Phytochelatinen komplexiert und in die Vakuole transportiert. Bei den Vakuolen handelt es sich um Kompartimente, die mit wässriger Lösung gefüllt sind und von einer 7.5 nm „dicken“ Membran (Tonoplast) umgeben sind. Sie können in älteren Zellen bis zu 90% des Zellvolumens einnehmen. Vakuolen dienen u. a. der Aufnahme von „Abfallprodukten“ und anderen gelösten Stoffen, die sich während der Lebenszeit der Zelle anhäufen und immer stärker konzentrieren. Manchmal kristallisieren gelöste Substanzen in den Vakuolen aus [63].

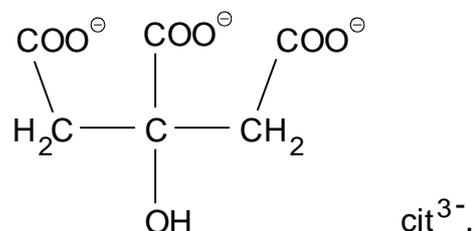
Wegen ihres hohen Gehaltes an Hydrolasen wird vermutet, daß der Vakuole eine wichtige Funktion beim Abbau organischer Makromoleküle zukommt [64]. Die Phytochelatine könnten hier also hydrolysiert und die entstehenden Aminosäuren zwischengelagert werden. Das würde bedeuten, daß die Cadmiumionen in der Vakuole auf andere Liganden zur endgültigen Lagerung übergehen.

Quantitativ betrachtet sind Salze die wichtigsten in der Vakuole gelösten Substanzen, wobei neben den anorganischen Ionen vor allem organische Anionen wie Malat und Citrat gefunden werden [65]. Bei den in den Vakuolen herrschenden pH-Werten liegen sie als malat^{2-} bzw. Hcit^{2-} und cit^{3-} vor.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Umsetzungen von Cadmium(II) mit Äpfel- und Citronensäure durchgeführt, um Modelle für die Bindung der Cadmiumionen in der Vakuole zu erhalten. Die Umsetzungen mit Äpfelsäure lieferten ausschließlich amorphe Produkte, die nicht weiter untersucht wurden. Bei den Umsetzungen mit Citronensäure fielen zwei Kristallsorten an, deren Darstellung und Kristallstrukturen im folgenden beschrieben werden.

6.2 Synthese von $[\text{Cd}_3(\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1) und $[\text{Cd}_3(\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2)

Die Titelverbindungen enthalten Citronensäure in der dreifach deprotonierten Form, für die im folgenden die Bezeichnung „Citrat“ verwendet wird:



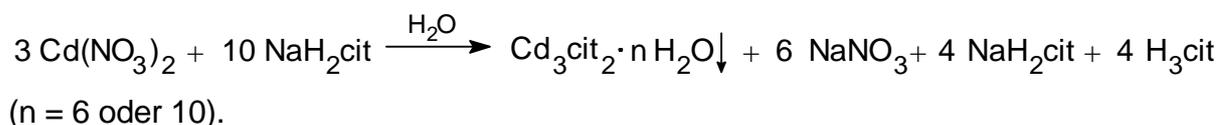
Für die Darstellung der Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse verwendet wurden, wurde die Methode der Gelkristallisation eingesetzt (s. z. B. Lit.[66]). Hierzu wurde eine 0.5 M wäßrige $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit Tetramethoxysilan versetzt und in Reagenzgläser gefüllt. Innerhalb weniger Stunden bildete sich dann ein Gel, das mit einer wäßrigen 0.5 M Na_2Hcit -Lösung überschichtet wurde.

Nach wenigen Tagen waren in den Ansätzen drei verschiedene Kristallsorten entstanden, von denen zwei für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren:

- tiefer im Gel isoliert gewachsene, kompakte Kristalle, die wie die Röntgenstrukturanalyse zeigte die Zusammensetzung $\text{Cd}_3\text{cit}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) aufwiesen;
- Nadelplättchen, die kurz unterhalb der Grenzfläche Gel/Lösung entstanden; hier handelte es sich um das Decahydrat $\text{Cd}_3\text{cit}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2).

Zusätzlich wuchs bei einigen Ansätzen auf der Grenzfläche Gel/Lösung noch ein weiteres, mikrokristallines Cadmiumcitrat-hydrat in Form von Dendriten. Diese Verbindung konnte nicht näher charakterisiert werden.

Die Kristalle des Deca- und des Hexahydrates ließen sich auch aus wäßrigen Lösungen mit einem Überschuß an NaH_2cit in guten Ausbeuten darstellen (s. Experimentelles):



6.3 Festkörperstruktur von $[\text{Cd}_3(\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1)

Die Verbindung $[\text{Cd}_3(\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Sie bildet eine Schichtstruktur aus (s. Abbildung 22).

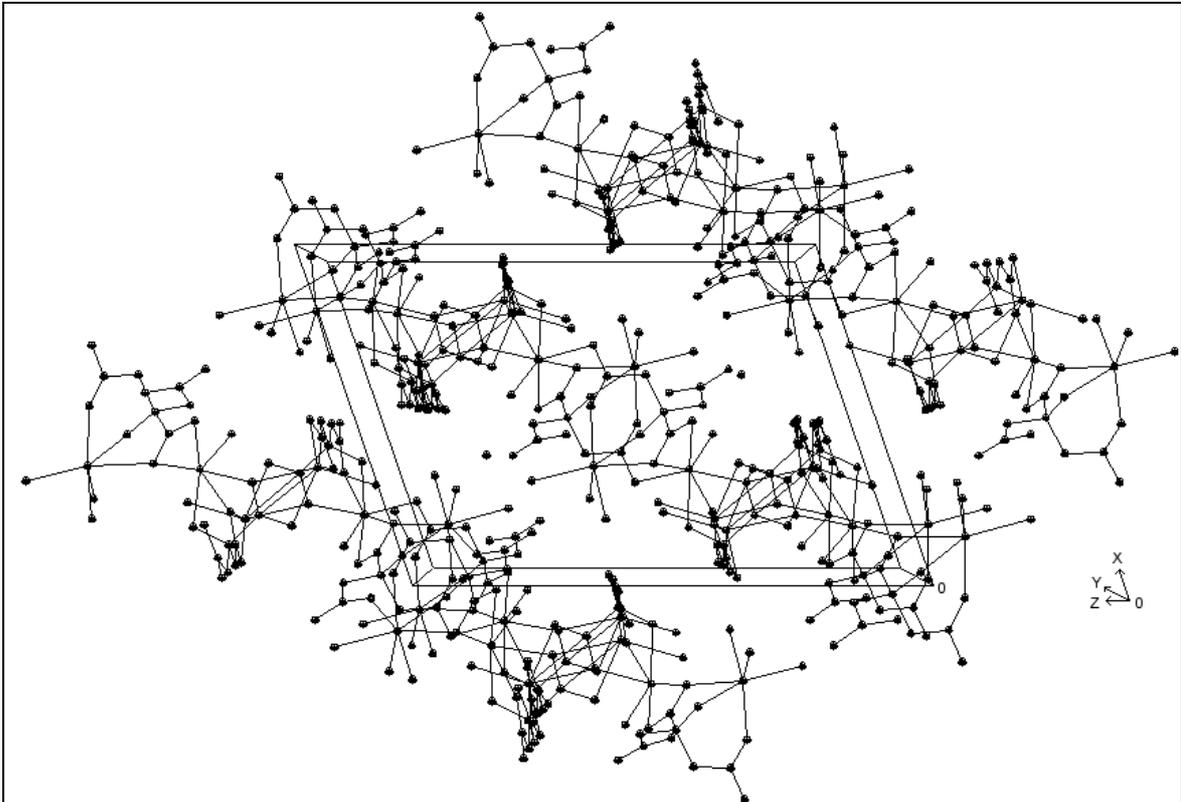


Abb. 22: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cd}_3(\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1) (Blick entlang der Schichten)

Zwischen den Schichten wirken Wasserstoffbrücken. Die Cadmiumionen sind acht- $\{\text{Cd}(1)\}$ bzw. siebenfach $\{\text{Cd}(2), \text{Cd}(3)\}$ von Sauerstoffatomen koordiniert, wobei drei der fünf komplexgebundenen Wassermoleküle an $\text{Cd}(3)$ koordinieren und jeweils eines an $\text{Cd}(1)$ und $\text{Cd}(2)$. Die vollständigen Koordinationssphären der Cadmiumionen sind in Abbildung 23 gezeigt. Ihre Verzerrungen sind ungewöhnlich stark, selbst wenn man berücksichtigt, daß $\text{Cd}(\text{II})$ allgemein zu irregulären Koordinationsumgebungen neigt.

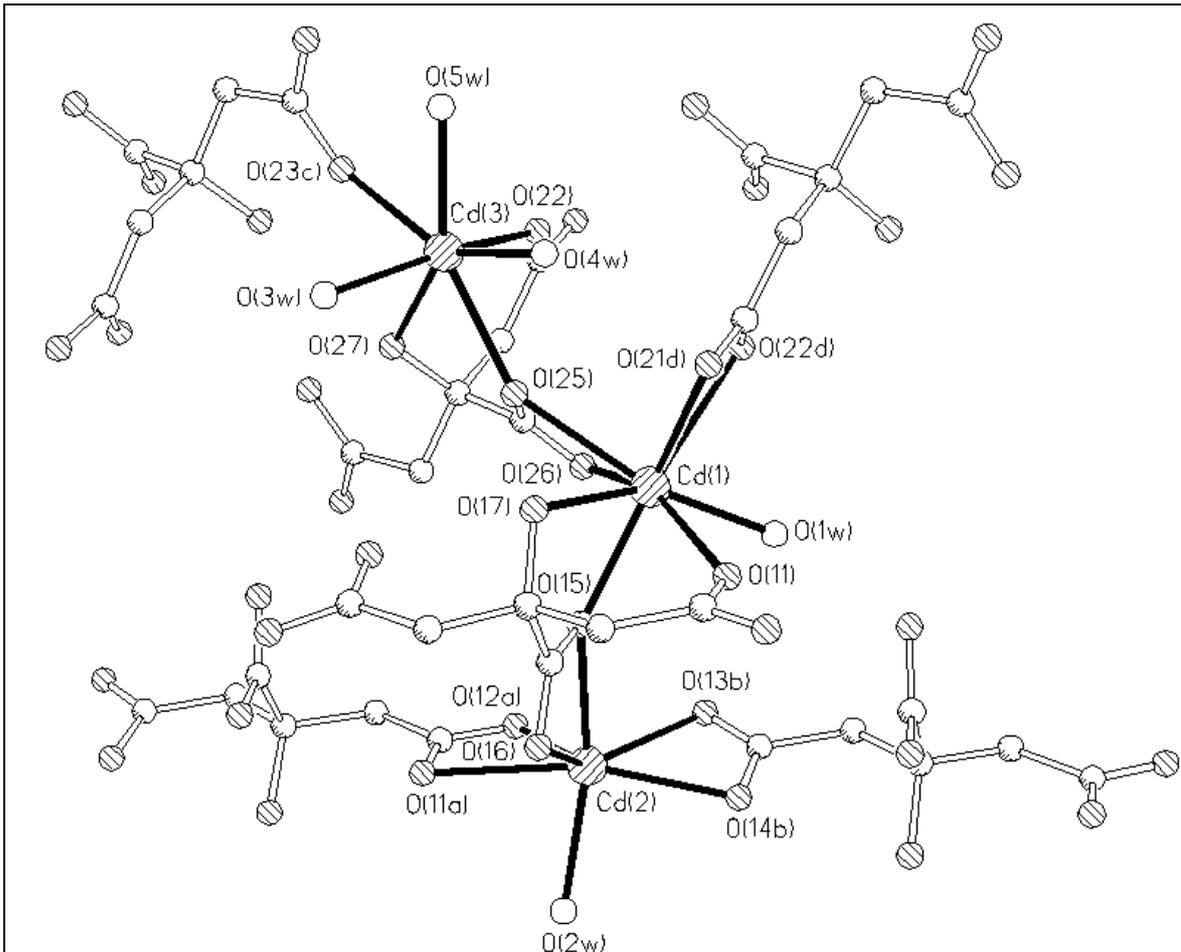


Abb. 23: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[Cd_3(cit)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O$ (**1**); die Cadmium-Koordination ist hervorgehoben

Tab. 16: Cadmium-Sauerstoff-Bindungslängen [\AA] in $[Cd_3(cit)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O$ (**1**)

Cd(1)		Cd(2)		Cd(3)	
Cd(1)-O(11)	2.412(3)	Cd(2)-O(11a) ^b	2.583(3)	Cd(3)-O(22)	2.301(3)
Cd(1)-O(15)	2.334(3)	Cd(2)-O(12a)	2.271(3)	Cd(3)-O(23c) ^d	2.499(3)
Cd(1)-O(17)	2.424(3)	Cd(2)-O(13b) ^c	2.333(3)	Cd(3)-O(25)	2.400(3)
Cd(1)-O(21d) ^a	2.269(3)	Cd(2)-O(14b)	2.418(3)	Cd(3)-O(27)	2.349(3)
Cd(1)-O(22d)	2.763(3)	Cd(2)-O(15)	2.466(3)	Cd(3)-O(3w)	2.284(3)
Cd(1)-O(25)	2.546(3)	Cd(2)-O(16)	2.334(3)	Cd(3)-O(4w)	2.294(3)
Cd(1)-O(26)	2.366(3)	Cd(2)-O(2w)	2.259(4)	Cd(3)-O(5w)	2.299(3)
Cd(1)-O(1w)	2.290(3)				

Symmetrioperationen: ^a 1.5-x, -0.5+y, 0.5-z; ^b 1.5-x, 0.5+y, 0.5-z; ^c 1-x, 1-y, 1-z; ^d 1-x, -y, 1-z.

Die Streuung der Cadmium-Sauerstoff-Bindungslängen in **1** ist sehr hoch (s. Tabelle 16). Bei zwei Kontakten sollte man von „sekundären“ Bindungen sprechen {Cd(1)-O(22d) und Cd(2)-O(11a)}, die von Cadmium, besonders in hohen Koordinationszahlen, häufiger ausgebildet werden. Typische Cd-O-Bindungslängen in CdO₇- und CdO₈-Koordinationsseinheiten lassen sich zu 2.38 bzw. 2.47 Å abschätzen. Nach einer notwendigerweise willkürlichen Definition sind Bindungen, die mindestens 0.2 Å länger sind, also ab einer Länge von 2.58 (KoZ 7) bzw. 2.67 Å (KoZ 8), als sekundär einzustufen [67].

O(15) wirkt μ_2 -verbrückend zwischen Cd(1) und Cd(2). Ebenso ist Cd(1) über O(11) mit dem symmetrieeerzeugten Cd(2b) verbunden. Dadurch bilden sich unendliche Ketten –Cd(1)–O(11)–Cd(2)–O(15)–Cd(1)–O(11)– aus, die entlang der kristallographischen b-Achse verlaufen. Jede Kette ist räumlich so ausgerichtet, daß sie helixartig verläuft, indem sie sich um die kristallographische zweizählige Schraubenachse windet (s. Abbildung 24).

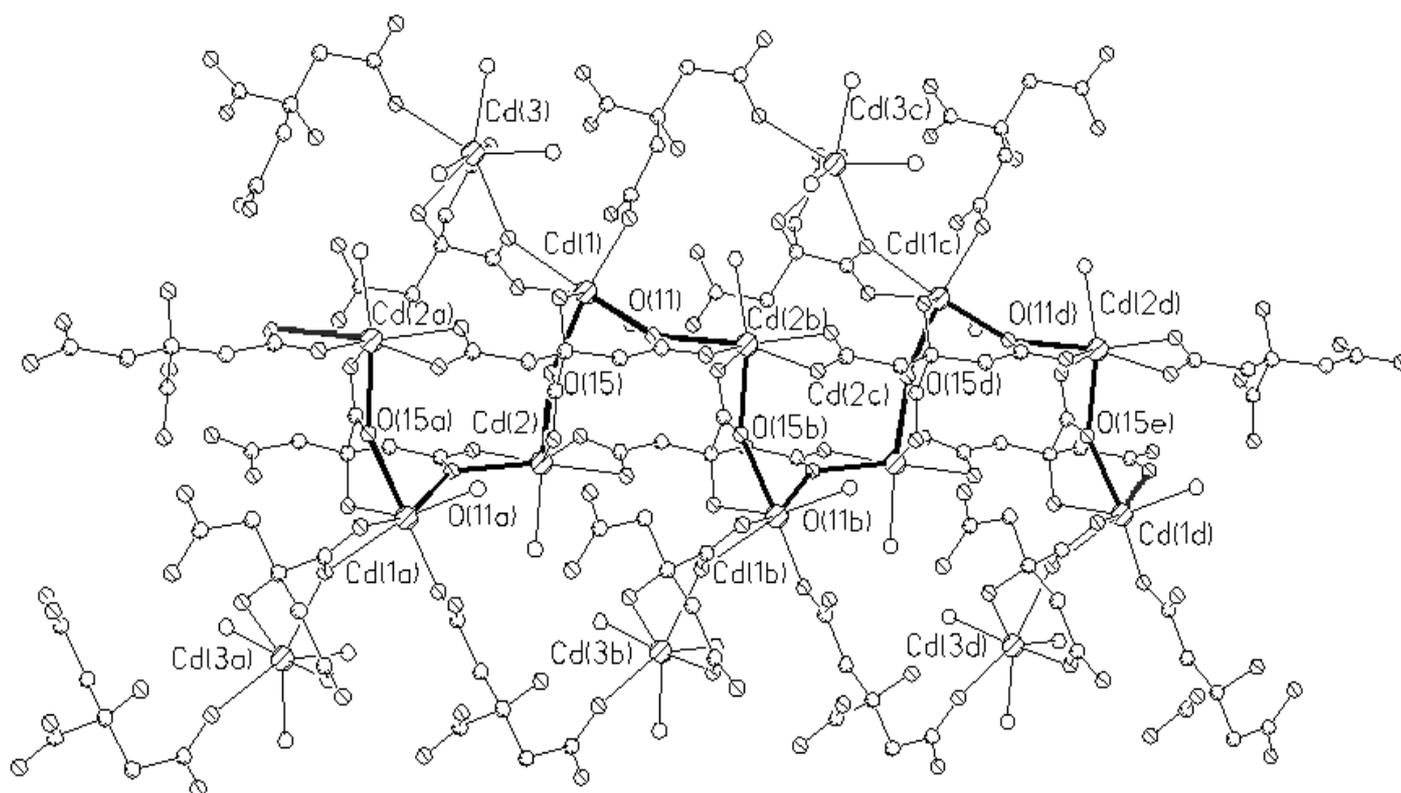


Abb. 24: Cd-O-Helix in der Kristallstruktur von $[Cd_3(cit)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O$ (**1**) (Blick auf den Ausschnitt einer Schicht)

Die Verknüpfung einer solchen helicalen Kette zu den beiden Nachbarketten innerhalb einer Schicht wird über –Cd(1){–O(22)–Cd(3)–O(25)–}₂Cd(1)– Achtringe

realisiert (s. Abbildung 25). Jedes Cd(1)-Atom ist Teil einer Cd-O-Kette und eines Achtringes, so daß sich ein zweidimensionales Netz von Cd- μ_2 O-Cd-Bindungen innerhalb einer Schicht ergibt. Die gestrichelt herausgehobenen Bindungen in Abbildung 25 deuten den Verlauf der beiden benachbarten Ketten an, die durch den Achtring miteinander verknüpft werden. Der Achtring liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum.

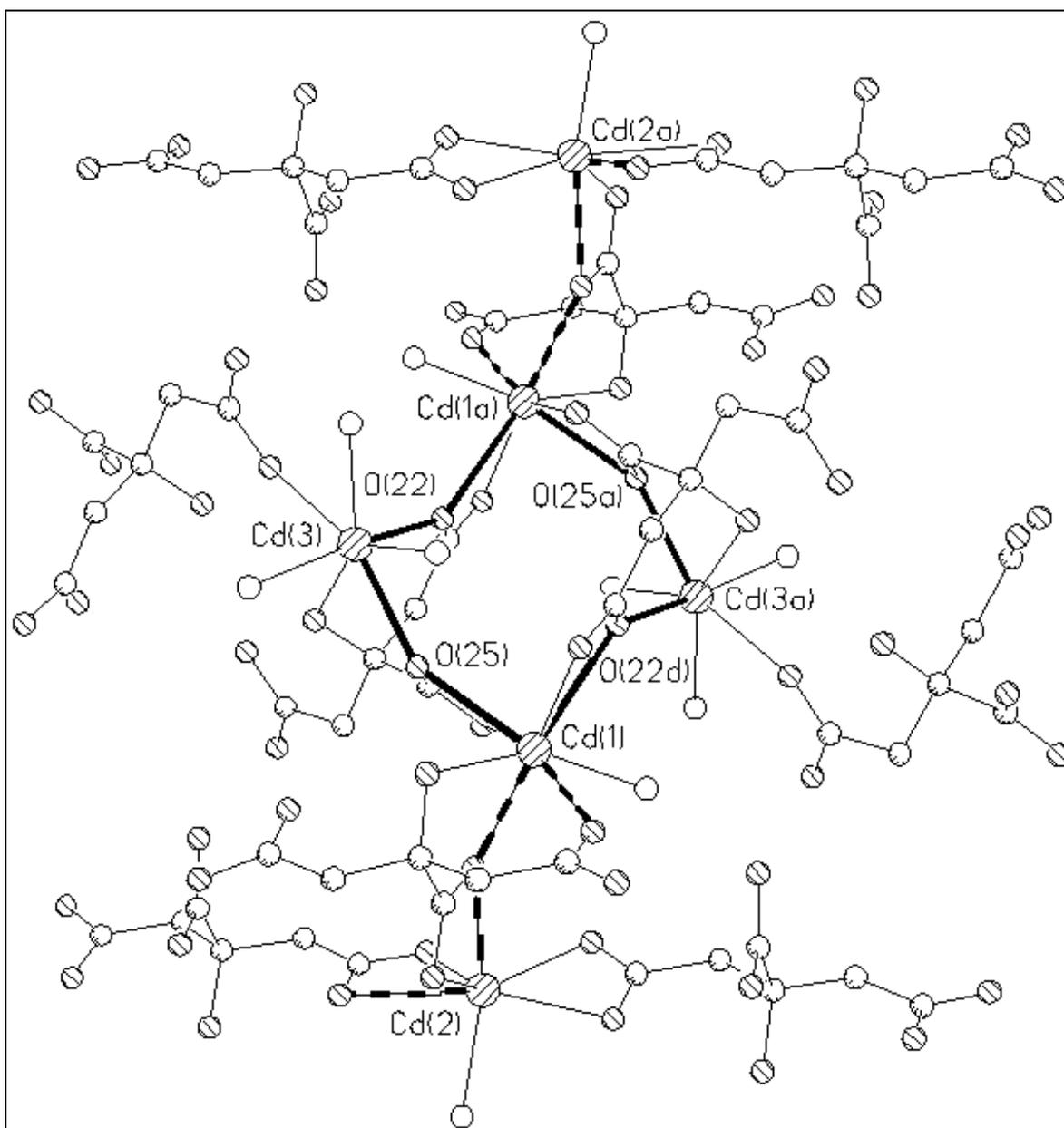
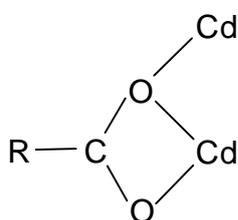


Abb. 25: Cd-O-Achtring in der Kristallstruktur von $[Cd_3(cit)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O$ (1) mit Verknüpfungen zu den Ketten aus Abbildung 24 (Blick auf den Ausschnitt einer Schicht)

Die beiden Citrat-Moleküle der asymmetrischen Einheit besitzen sechs Carboxylat- und zwei Hydroxylgruppen als potentielle Donoren. Von den insgesamt vierzehn Sauerstoffatomen ist nur eines, nämlich O(24), nicht koordiniert. Dabei handelt es sich um ein Sauerstoffatom einer Carboxylatgruppe, die einzähnig gebunden ist. Die Sauerstoffatome der Hydroxylgruppen beider Citrate koordinieren terminal an Cd(1) bzw. Cd(3). Von den restlichen fünf Carboxylatgruppen koordiniert die eine chelatisierend und nicht verbrückend. Die übrigen vier zeigen eine Koordinationsweise, bei der zusätzlich eines der Sauerstoffatome verbrückend zu einem zweiten Cadmiumion wirkt. Diese Carboxylatgruppen sind also $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2$ -gebunden:



Cd(1) bildet Bindungen zu beiden Citrat-Liganden der asymmetrischen Einheit aus, während Cd(2) und Cd(3) jeweils nur von einem dieser Citrat-Liganden komplexiert ist.

6.4 Festkörperstruktur von $[\text{Cd}_3(\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2)

Die Verbindung $[\text{Cd}_3(\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ und bildet ebenso wie Verbindung **1** eine polymere Schichtstruktur aus (s. Abbildung 26). Der Zusammenhalt zwischen den Schichten wird auch hier über Wasserstoffbrücken hergestellt.

Die vollständigen Koordinationssphären der Cadmiumionen sind in Abbildung 27 gezeigt. Ähnlich wie in **1** sind die Cadmiumionen stark verzerrt von sieben {Cd(2), Cd(3)} bzw. acht {Cd(1)} Sauerstoffatomen umgeben, und man findet eine starke Streuung der Cd-O-Bindungslängen (s. Tabelle 17).

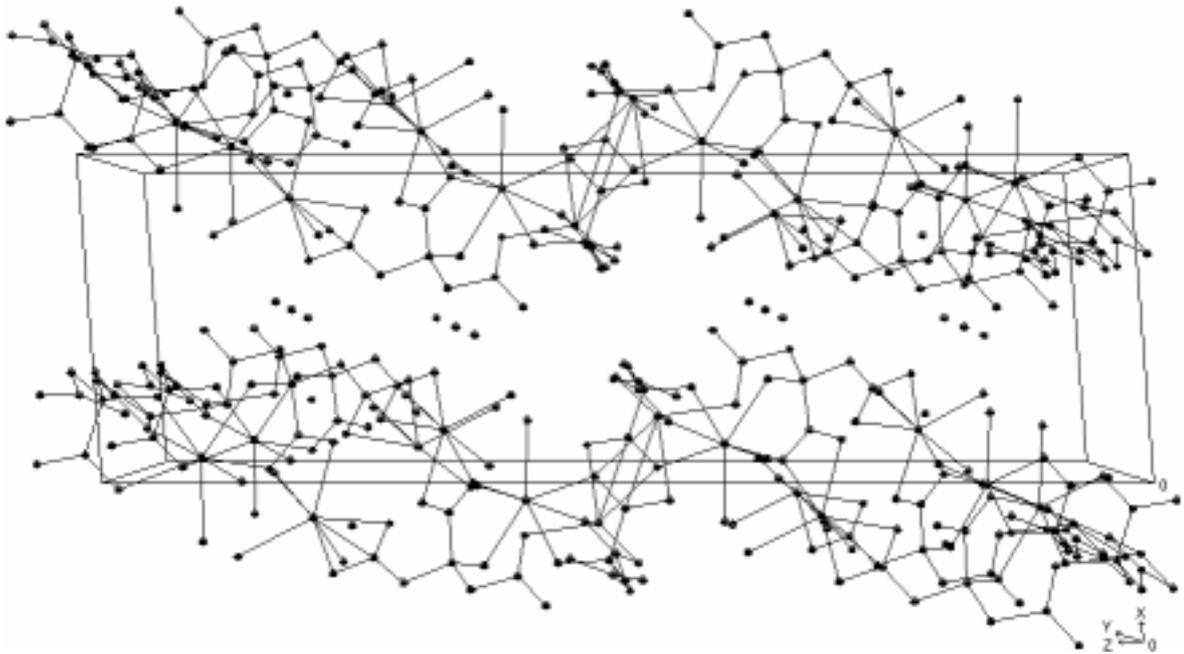


Abb. 26: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[Cd_3(cit)_2(H_2O)_5] \cdot 5H_2O$ (**2**) (Blick entlang der Schichten); zwischen den Schichten erkennt man ein auf drei Alternativpositionen fehlgeordnetes Wassermolekül

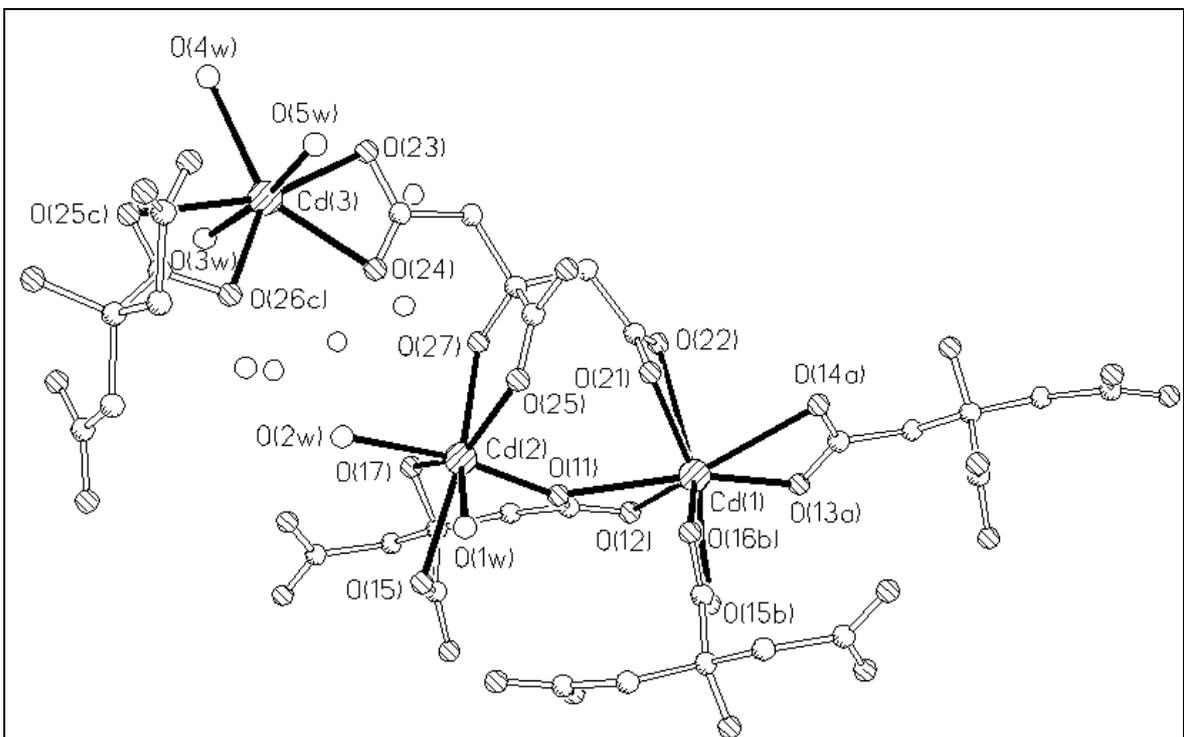


Abb. 27: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[Cd_3(cit)_2(H_2O)_5] \cdot 5 H_2O$ (**2**); die Cadmium-Koordination ist hervorgehoben

Tab. 17: Cadmium-Sauerstoff-Abstände [\AA] in $[\text{Cd}_3(\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

Cd(1)		Cd(2)		Cd(3)	
Cd(1)-O(11)	2.573(3)	Cd(2)-O(11)	2.238(3)	Cd(3)-O(23)	2.327(4)
Cd(1)-O(12)	2.290(3)	Cd(2)-O(15)	2.500(3)	Cd(3)-O(24)	2.413(3)
Cd(1)-O(13a) ^a	2.253(3)	Cd(2)-O(17)	2.408(3)	Cd(3)-O(25c) ^c	2.583(3)
Cd(1)-O(14a)	2.675(4)	Cd(2)-O(25)	2.307(3)	Cd(3)-O(26c) ^c	2.292(3)
Cd(1)-O(15b) ^b	2.447(3)	Cd(2)-O(27)	2.367(3)	Cd(3)-O(3w)	2.263(4)
Cd(1)-O(16b)	2.393(3)	Cd(2)-O(1w)	2.306(4)	Cd(3)-O(4w)	2.345(3)
Cd(1)-O(21)	2.222(3)	Cd(2)-O(2w)	2.263(4)	Cd(3)-O(5w)	2.335(4)
Cd(1)-O(22)	2.914(4)				

Symmetrioperationen: ^a $x, -1+y, z$; ^b $-x, -y, -z$; ^c $-x, 0.5+y, 0.5-z$.

Im Unterschied zur Struktur von **1** sind die koordinierten Wassermoleküle hier nur an zwei Cadmiumionen {Cd(2), Cd(3)} zu finden. Drei Cd-O-Bindungen sind als sekundär einzustufen {Cd(1)-O(14a), Cd(1)-O(22), Cd(3)-O(25c)}, wobei die Cd(1)-O(22)-Bindungslänge im Grenzbereich zu nichtbindenden Abständen liegt. Desweiteren gibt es insgesamt nur drei μ_2 -verbrückende O-Atome.

Cd(1) und Cd(2) werden wiederum zu Achtringen verbrückt. Diese sind, isoliert betrachtet, denen in **1** völlig analog gebaut: zwei Citrat-Moleküle verbrücken jeweils über Sauerstoffatome einer endständigen und der zentralen Carboxylatgruppe {hier O(11) und O(15)} vier Cadmiumionen zum Ring, in dessen Mitte sich auch hier ein kristallographisches Inversionszentrum befindet. Im Unterschied zu **1** ziehen sich allerdings nicht Cd-O-Ketten ununterbrochen durch die gesamte Schicht; die Achtringe sind lediglich noch mit zwei weiteren Cadmiumionen {Cd(3)} über verbrückende Sauerstoffatome {O(25)} verbunden, dann bricht das Cd- μ_2 O-Cd-Strukturelement ab.

Die Verknüpfung dieser Einheiten zu einer Schicht erfolgt über Citrat-Moleküle. Wie man Abbildung 28 entnehmen kann, bindet das eine Citrat-Molekül an zwei Cd(3)-Ionen, die aus verschiedenen Einheiten stammen, und sorgt so für die (in dieser Darstellung) vertikale Komponente der Vernetzung (Bildung einer unendlichen Kette). Die horizontale Verknüpfung erfolgt über andere Citrat-Moleküle, die um

etwa ein halbes Molekül versetzt Doppelketten ausbilden. Diese findet man auch in 1. Dort sind sie für die Ausbildung der Cd-O-Ketten verantwortlich (s. Abbildung 24), während sie hier für den Aufbau und die Verknüpfung der Achtringe sorgen. O(11a,c,f,h) und O(15a,c,f,h) sind am Aufbau der Ringe beteiligt, die sich an die in Abbildung 28 gezeigten anschließen.

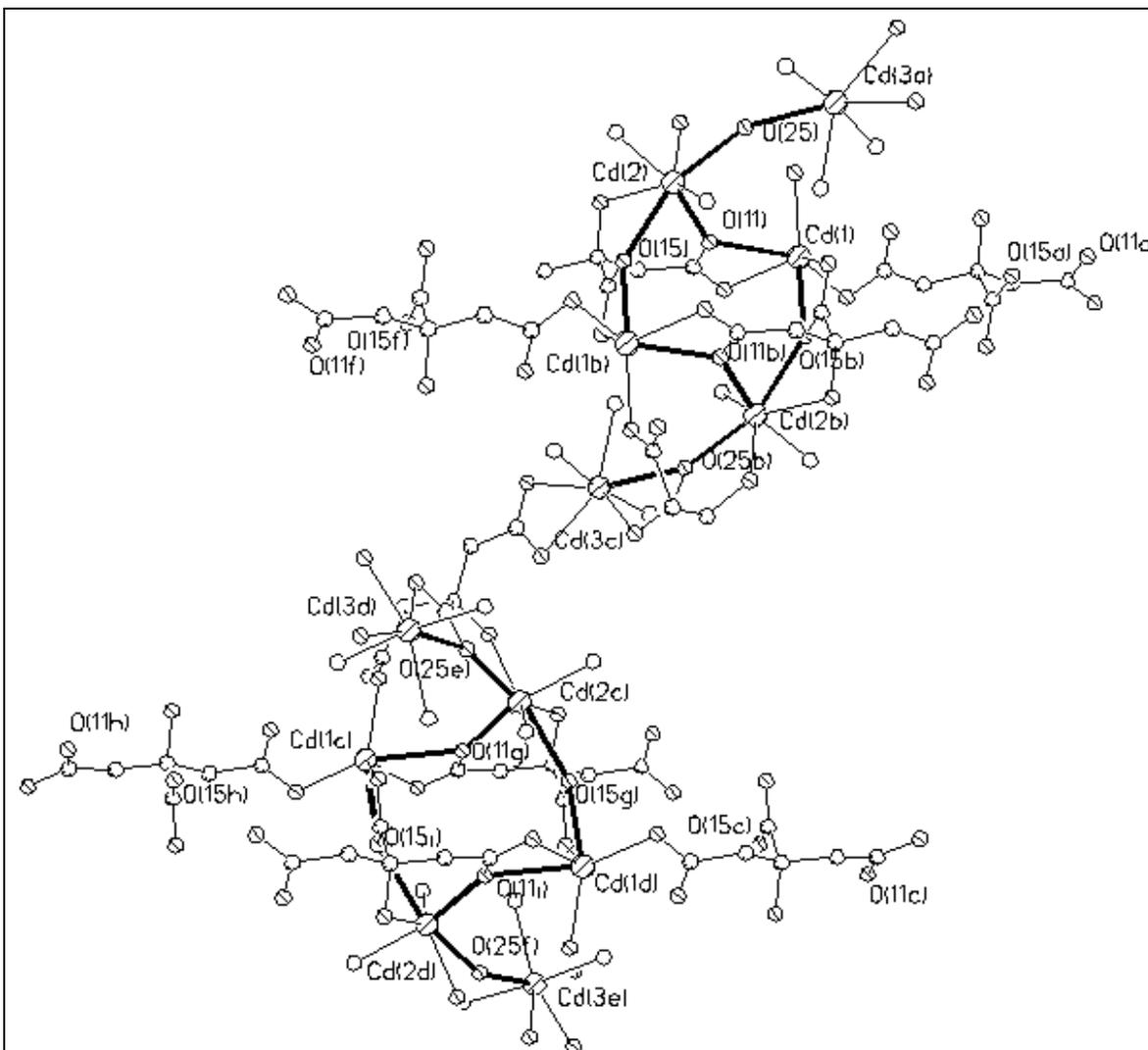


Abb. 28: Cd-O-Achtringe in der Kristallstruktur von $[Cd_3(cit)_2(H_2O)_5] \cdot 5H_2O$ (2) (Blick auf den Ausschnitt einer Schicht)

Der eine Citrato-Ligand hat Kontakte zu allen drei Cadmiumionen der asymmetrischen Einheit (s. Abbildung 27). Der andere bildet Bindungen lediglich zu Cd(1) und Cd(2) aus. Insgesamt haben allerdings beide Citrat-Ionen Bindungskontakte zu jeweils vier Cadmiumionen, und es sind alle Sauerstoffatome der Citrat-Ionen an Cadmiumionen gebunden.

Die beiden Hydroxylsauerstoffatome binden endständig. Von den insgesamt sechs Carboxylatgruppen sind drei endständig chelatisierend gebunden, während die anderen drei die chelatisierend-verbrückende Koordinationsweise ausbilden, die in der Struktur von **1** viermal auftritt (s. Seite 71).

6.5 Abschließende Bemerkungen

Den hier erstmals dargestellten Verbindungen **1** und **2** kann nur begrenzt Modellcharakter für die Koordination von Citrat in pflanzlichen Vakuolen zugeschrieben werden. In den Vakuolen sind gelöste, niedermolekulare Verbindungen zu erwarten [68]. Die Versuche, einen Komplex der Zusammensetzung $[\text{Cd}(\text{cit})_2]^{4-}$ zu isolieren, waren erfolglos. Ein solcher Komplex mit Zink(II) als sechsfach koordiniertem Zentralion ist in der Literatur beschrieben [69]. Auch in potentiometrischen Untersuchungen des Cadmium-Citrat-Systems [70, 71] wird ein solcher Komplex bei hohen Citrat/Cd(II)-Verhältnissen, neben $[\text{Cd}(\text{cit})(\text{H}_2\text{O})_x]^-$ als dominierender Spezies im pH-Bereich 5-6 (\sim pH-Wert in Vakuolen [72]), gefunden. Die Tendenz des Cd(II)-Ions, im Festkörper hohe Koordinationszahlen auszubilden, kann als Grund für die Bildung der beschriebenen Polymere vermutet werden.

7 Experimentelles

7.1 Potentiometrische Titrationen

7.1.1 Beschreibung der Meßanordnung; verwendete Chemikalien

Die Abbildung 29 zeigt schematisch den Aufbau der Meßapparatur.

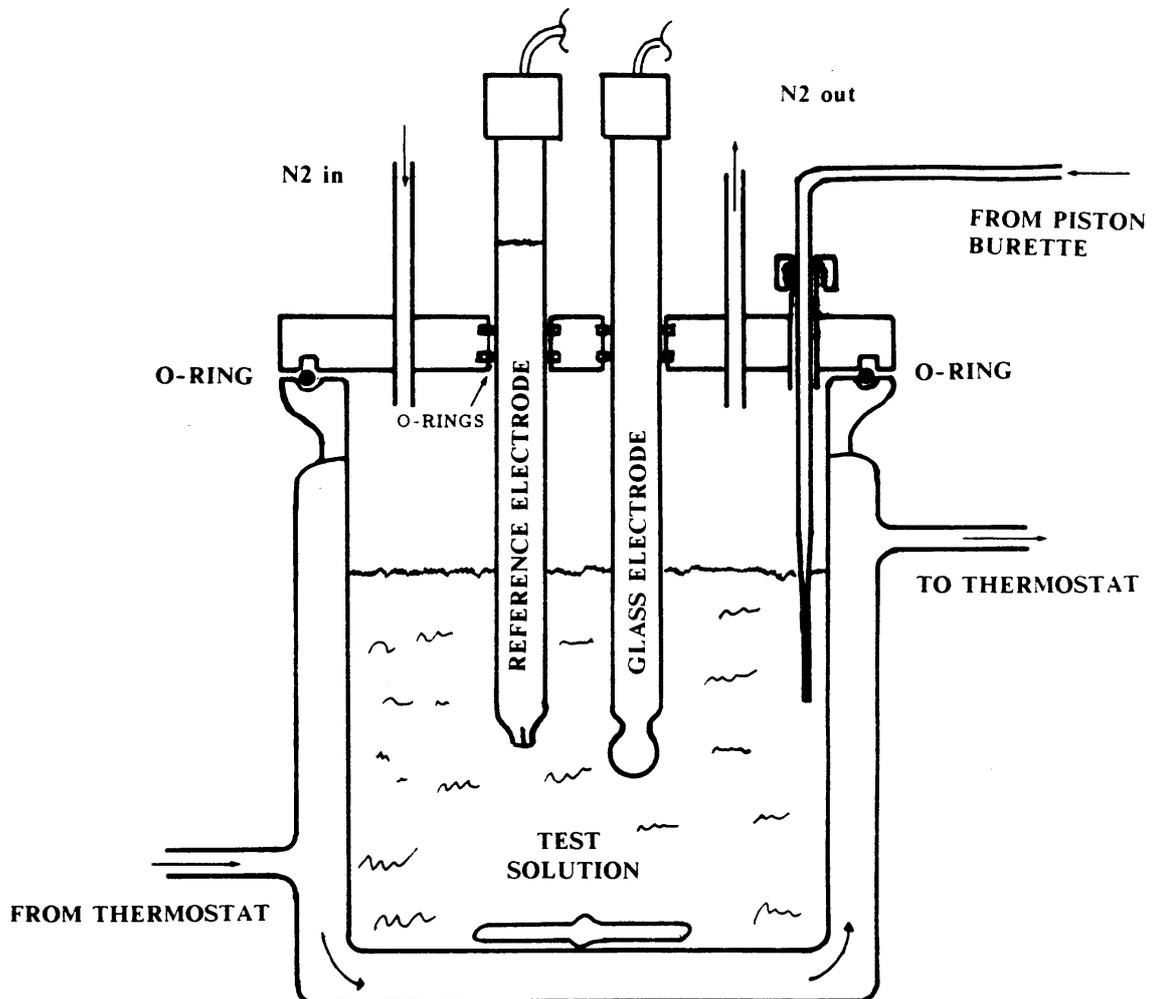


Abb. 29: Meßapparatur für potentiometrische Untersuchungen (aus [27])

Die sogenannte Meßzelle kann mit bis zu 100 ml Lösung gefüllt werden und ist über den Außenmantel mit einer Genauigkeit von ± 0.02 °C thermostatisierbar. Der

Deckel ist versehen mit Öffnungen für Inertgaszufuhr, Elektroden, Temperaturfühler und Kolbenspitze des Dosiergerätes.

Die eigene Apparatur wich in zwei Punkten von der schematischen Darstellung in Abbildung 29 ab. Es wurde eine kombinierte pH-Glaselektrode eingesetzt (bei dieser ist die Referenzelektrode in die Meßelektrode integriert), und es wurde ein Temperaturfühler verwendet, mit dem die Temperatur direkt in der Meßlösung bestimmt wurde. Bei den einzelnen Geräten handelt es sich um:

- Titriergefäß (Metrohm, Best.-Nr. 6.1418.220) aus Klarglas mit Thermostatmantel
- pH-Meßgerät WTW pMX 2000 mit Temperaturfühler
- Thermostat Julabo F 20-HC
- pH-Elektrode Jumo GE 1 Doka 29029040 (Einstabmeßkette mit Doppelkammersystem, dessen Salzbrücke u. a. dazu dient, das Auslaufen von Elektrolytlösung aus der Elektrode in die Meßlösung zu verhindern)
- cadmiumselektive Elektrode Cd 500 (WTW)
- Multi-Dosier-System Accustep (Tri-Continent Scientific)
- Wasserdestillationsgerät Schott D 81100 (liefert CO₂-freies Wasser, das unter N₂ aufbewahrt wird).

Bei den verwendeten Chemikalien mußten höchste Ansprüche an die Reinheit gestellt werden. Im einzelnen wurden verwendet:

- Leitsalz: KNO₃ (Fluka, MikroSelect, > 99.5%; der Reinheitsgrad p. a. erwies sich als nicht ausreichend!)
- Säure: 0.1 M Salpetersäure (Aldrich, Volumetrie-Standard)
- Laugen: 0.1 M KOH- und NaOH-Lösungen (Aldrich, Volumetrie-Standard)
- Liganden: Glycin (Fluka, MicroSelect), Glutathion (Fluka, BioChemika), Phytochelatin PC₂ (analysenrein, s. Seite 39), *meso*-Dimercaptobernsteinsäure (Fluka, purum)

- Metallsalze: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p. a.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, p. a.)

Bei allen Lösungen wurde mit KNO_3 eine Ionenstärke von 1.00 eingestellt, um während der Titrations die Ionenstärke der Meßlösung konstant zu halten. Die bei allen Titrations verwendete Meßtemperatur betrug 25.00 ± 0.02 °C.

7.1.2 Kalibrierung der Glaselektrode

Zur Bestimmung von pH-Werten mit Glaselektroden genügt es im allgemeinen, die Elektroden mit zwei Standard(NBS)-Puffern zu eichen (Zweipunkteichung). Es lassen sich so allerdings nur pH-Werte bestimmen, die nicht genauer als ca. ± 0.2 pH-Einheiten sind (auch wenn das Meßgerät drei Nachkommastellen anzeigt!). Zwei Beispiele sollen dies illustrieren:

- Hat man eine Glaselektrode mit den beiden NBS-Puffern der pH-Werte 4.006 und 6.865 geeicht und mißt anschließend im NBS-Puffer von pH 9.215 den pH-Wert, so wird ein deutlich zu niedriger Wert von pH 9.072 angezeigt.
- Bei Lösungen derselben Säurekonzentration ergab sich nach Zweipunkteichung der Elektrode in 0.1 M KNO_3 pH 2.44, in 1 M NaCl dagegen pH 2.09 (Einfluß der Ionenstärke und unterschiedlicher Ionen!).

pH-Werte sind abhängig von der Temperatur, der Ionenstärke und der Art der anwesenden Ionen in der Lösung. Diese Abhängigkeiten werden aber z. T. schon bei der Eichung vernachlässigt, da die verwendeten Eichpuffer sich untereinander in Ionenstärke und Art der enthaltenen Ionen unterscheiden. In den meisten Fällen wird sich das Meßgut in der Zusammensetzung wiederum von den Eichpuffern unterscheiden, weshalb mit der üblichen Methode nur eine grobe pH-Wert-Bestimmung möglich ist.

Das hier benutzte Eichverfahren ist in Lit. [73] als Methode für hohe Ionenstärken beschrieben und erwies sich für unsere Messungen, die bei Leitelektrolytkonzentrationen von 1 M durchgeführt wurden, als gut geeignet.

Die Eichmessung ist eine starke Säure/starke Base-Titration, die in saurem Milieu bei genau der Leitelektrolytkonzentration, die im eigentlichen Versuch benutzt werden soll, durchgeführt wird. Möchte man in 1 M KNO_3 -Lösung arbeiten, so wird

Standard-HNO₃- mit Standard-KOH-Lösung titriert, um keine zusätzlichen Ionenarten in die Lösung zu bringen. Bei dieser Titration wird das Potential der Einstabmeßkette in einem engen pH-Bereich (typischerweise pH 1.8-2.5) direkt in mV aufgezeichnet; es genügen ca. 10 Meßpunkte.

Die EMK einer Glaselektrode mit einer Salzbrücke (Wilhelm-Brücke) berechnet sich nach:

$$E = E_0 + 0.05916 \log [H^+] + E_j$$

wobei E₀ eine Konstante ist, die das Asymmetriepotential der Glaselektrode enthält, welches durch unterschiedliche Eigenschaften der inneren und äußeren Quellschicht der Glasmembran hervorgerufen wird. E_j stellt das Diffusionspotential dar, das sich bei Verwendung einer Salzbrücke größtenteils ausschalten läßt.

Stellt man die Gleichung um und setzt E_j = j_a·[H⁺], wobei j_a als konstant angenommen wird, so erhält man:

$$E - 0.059 \log [H^+] = j_a \cdot [H^+] + E_0$$

Trägt man nun den linken Teil der Gleichung gegen [H⁺] auf, so erhält man j_a als Steigung und E₀ als Achsenabschnitt einer Geraden (s. Abbildung 30). j_a ist wegen seiner geringen Größe zu vernachlässigen; der E₀-Wert hingegen wird benötigt, um exakte pH-Werte zu bestimmen. Bei der eigentlichen Messung wird das Potential der Meßelektrode wiederum in mV aufgezeichnet. Der zugehörige pH-Wert wird für jedes gemessene Potential E der Glaselektrode über Gleichung (13) berechnet:

$$\text{pH} = \frac{E_0 - E}{59.16} \quad (13)$$

Weil die Eichmessung für die Glaselektrode vor jeder eigentlichen Messung durchzuführen ist, wurde das Verfahren für Messungen in 1-molarer KNO₃ standardisiert:

40.0 ml Eichlösung (I = 1.00, KNO₃) werden vorgelegt; sie enthalten 3.00 ml 0.1004 N Salpetersäure ([H⁺] = 7.53 · 10⁻³ M). Man titriert mit 0.1016 N KOH-Lösung (Ionenstärke mit KNO₃ auf 1.00 eingestellt) in Schritten von 0.25 ml. Das Potential E der Glaselektrode wird gemessen, und zu jedem Meßpunkt wird der Wert (E-59.16 log [H⁺]) errechnet. Dieses Verfahren liefert konstante Werte für (E-59.16 log [H⁺])

bis zu einer $[H^+]$ -Konzentration von ca. 3 mmol/l. Ein typisches Meßprotokoll ist in Tabelle 18 gezeigt.

Tab. 18: Beispiel für eine Meßreihe zur Eichung der Glaselektrode (Abbildung 30)

ml KOH (0.1016N)	$[H^+]$ (mmol/l)	$59.16 \log [H^+]$	E (mV)	$E - 59.16 \log [H^+]$
0.00	7.53	-125.6	277.3	402.9
0.25	6.85	-128.0	274.8	402.8
0.50	6.18	-130.7	272.2	402.9
0.75	5.52	-133.6	269.3	402.9
1.00	4.87	-136.8	266.1	402.9
1.25	4.22	-140.5	262.4	402.9
1.50	3.59	-144.8	258.2	403.0
1.75	2.96	-149.6	253.3	402.9

Hierbei ist lediglich E zu messen und $(E - 59.16 \log [H^+])$ zu errechnen. Die ersten drei Spalten der Tabelle enthalten bei diesem standardisierten Verfahren konstante Werte. Die graphische Darstellung dieser Eichmessung ist in Abbildung 30 gezeigt.

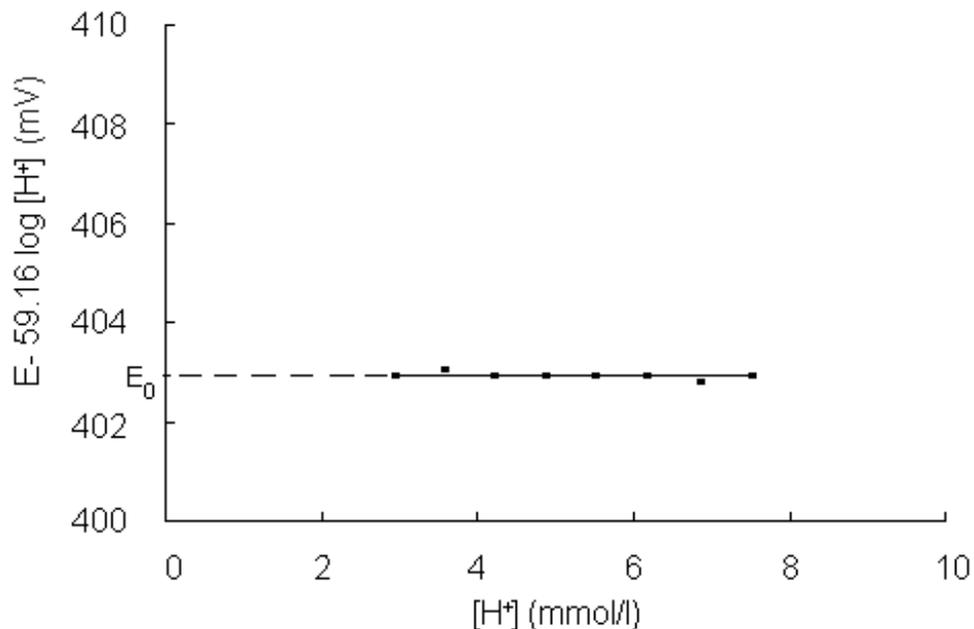


Abb. 30: Beispiel für eine Eichgerade der Glaselektrode

Wie zu sehen ist, ergibt sich für ($E - 59.16 \log [H^+]$) ein praktisch konstanter Wert. Der E_0 -Wert errechnet sich durch Extrapolation auf die y-Achse und ist in diesem Fall gleich 402.9 mV. Geringe Steigungen der Eichgeraden (bis zu 0.5 mV Abweichung zwischen E_0 und dem ersten Meßwert) sind tolerierbar. Bei größeren Differenzen ist die eigentliche Messung unbedingt zurückzustellen und zunächst die Ursache zu beheben. Die beiden häufigsten Fehlerquellen sind:

- CO_2 -Kontamination der Lösung.

Abhilfe: Vor jeder Messung wird die Meßlösung ca. 20 min. mit Inertgas (N_2) gespült, das zuvor durch eine 1-molare KNO_3 -Lösung geleitet wurde.

- Verstopftes Diaphragma der Silber/Silberchlorid-Elektrode durch ausgefallenes $AgCl$.

Abhilfe: Über Nacht in Diaphragmareiniger stellen (wäßrige Lösung mit 0.3% HCl und 8% Thioharnstoff).

Vorbeugung: Aufbewahren der Elektrode (Diaphragma muß von der Lösung bedeckt sein!) in 3 M KCl -Lösung.

7.1.3 Ablauf der Messungen

Es werden 40 ml der Eichlösung (s. o.) in die Meßzelle eingefüllt. Die Zelle wird mit Glaselektrode, Temperaturfühler, Dosierschlauch für Lauge, Magnetrührstab und Ein/Auslaß für Inertgas versehen. Nach 20-minütigem Spülen mit Stickstoff wird die Eichmessung, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, durchgeführt.

Anschließend kann diese Eichlösung nach Zugabe des zu vermessenden Liganden oder des Liganden plus Metallsalz direkt zur Bestimmung der Protonierungs- bzw. Komplexbildungskonstanten titriert werden. Die von uns eingesetzten Liganden wurden wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit als Feststoffe unter Stickstoff gelagert. Die Zugabe in die Eichlösung erfolgte daher in fester Form direkt nach der Einwaage.

Diese Meßlösung wurde noch zehn Minuten mit Stickstoff gespült, wobei sich ein konstantes Potential E einstellen sollte, das typischerweise einem pH-Wert von 2.4–

3.0 entsprach (Berechnung nach Gleichung 13). Es folgte die Titration des Liganden mit Kalilauge in 0.1 ml- oder, wenn man eine größere Anzahl von Meßpunkten benötigte, in 0.05 ml-Schritten bis ca. pH 10.5. Pro zu verfeinernder Konstante sind ca. zehn Meßwerte nötig. Nach dieser Titration kann man in der Regel eine zweite (und sogar eine dritte) Messung direkt anschließen, indem man mit Säure wieder pH 2.5 einstellt und nochmals bis auf pH 10.5 titriert. Dieses Verfahren bot sich in unserem Fall bei den Messungen der Phytochelatine an, von denen nur sehr begrenzte Substanzmengen zur Verfügung standen. Zur Sicherheit sollte eine zweite Eichmessung nach Beendigung der Meßreihe durchgeführt werden.

Zur Berechnung der Protonierungs- oder der Komplexbildungskonstanten muß nun ein Input-File für das Programm BEST erstellt werden. Hierzu werden die Mengen an Ligand, Metall und verfügbaren Protonen benötigt. Letztere ergibt sich aus der vor der Messung zugegebenen Menge Säure und der Protonenzahl des Liganden. Ferner sind das Startvolumen der Titrationslösung, die Konzentration der verwendeten Lauge und zu jedem Titrationspunkt die Menge an zugegebener Lauge sowie der sich ergebende pH-Wert einzugeben. Neben diesen Daten muß das Startmodell mit abgeschätzten $\log \beta$ -Werten eingesetzt werden. Bei der Bestimmung der Protonierungskonstanten eines Liganden ist dies unproblematisch; hier gibt es nur ein Modell, das in Frage kommt. Für eine Titration zur Bestimmung der Protonierungskonstanten von PC_2 sieht das Input-File des Programms BEST z. B. folgendermaßen aus:

Input-File Programm BEST (*kursiv = Kommentare*)
Beispiel: Bestimmung der Protonierungskonstanten von PC_2

1.	PC	0.0683	}	<i>Komponenten des zu untersuchenden Systems in mmol</i>
2.	H	0.4098		
3.	Leerzeile			
4.	<i>42.0 (ml Startvolumen), 0.1016 (Konz. KOH), 0.098 (mmol H^+ zugegeben), 0.0 (pH-Wert-Korrektur)</i>			
5.	0.0	0101	0200	}
6.	10.0	0101	0201	
7.	19.0	0101	0202	
8.	28.0	0101	0203	
9.	32.0	0101	0204	
10.	35.0	0101	0205	
11.	37.5	0101	0206	
12.	0.0	0100	0201	
13.	-13.76	0100	02-1	<i>" Modell" mit dazugehörigen Komplexbildungskonstanten als β -Werte (Ladungen vernachlässigt). z.B. Zeile 8: Spezies = LH_3, $\log \beta = 28.0$. 0101 = Teilchen Zeile 1, 1 mal; 0203 = Teilchen Zeile 2, 3 mal Zeile 5 = L, Zeile 12 = H, Zeile 13 = pK_w-Wert.</i>
14.	Leerzeile			
15.	0.0	2.429	}	<i>ml Lauge und sich ergebender pH-Wert (=Titrationspunkte)</i>
16.	0.05	2.443		
17.	0.1	2.454		
:	:	:		

Nach Eingabe dieser Daten kann das Programm BEST die Protonierungskonstanten des Liganden verfeinern. Hierzu wurden immer mindestens vier Titrationsen ausgewertet, da die Bestimmung der Protonierungskonstanten auch die Grundlage für die Verfeinerung der Komplexbildungskonstanten bildet und daher möglichst genau erfolgen muß. Für die Ermittlung der Komplexbildungskonstanten wird dann ein entsprechendes Input-File unter zusätzlicher Berücksichtigung des Metallions erstellt, und es werden verschiedene Komplexbildungsmodelle verfeinert.

7.1.4 Bestimmung des pK_W -Wertes in 1 M KNO_3 -Lösung

Das Ionenprodukt von reinem Wasser bei Standarddruck ist definiert als:

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}}$$

Es ist nur temperaturabhängig; die Aktivität des Wassers kann hier gleich 1 gesetzt werden. Werden Salze im Wasser gelöst, so ändert sich das Ionenprodukt. Es ist nun nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Ionenstärke und den gelösten Ionenarten abhängig.

Es sind einige experimentelle Bestimmungen des pK_W -Wertes in 1 M KNO_3 -Lösung in der Literatur veröffentlicht. Die dort aufgeführten Werte liegen z. B. bei 13.73 [74], 13.74 ± 0.02 [75] und 13.775 ± 0.003 [76].

Als erster Test für das einwandfreie Funktionieren der eigenen Anlage wurde der pK_W -Wert bestimmt. Die verwendete Methode ist in Literatur [77] beschrieben. Es handelt sich praktisch um zwei Eichmessungen. Die eine entspricht der unter 7.1.2 beschriebenen Kalibrierungsmessung, die andere ist ebenfalls eine starke Säure/starke Base-Titration, die allerdings im Alkalischen durchgeführt wird. Man bestimmt dementsprechend zwei E_0 -Werte (E_0^H und E_0^{OH}). Aus ihnen läßt sich der pK_W -Wert errechnen. Für die Eichmessung im sauren Bereich ergaben sich die in Tabelle 19 aufgeführten Werte.

Tab. 19: Meßwerte für die Berechnung von E_0^H

[H ⁺] (mmol/l)	59.16 log [H ⁺]	E (mV)	E - 59.16 log [H ⁺] (mV)
4.23	-140.4	287.3	427.7
3.70	-143.8	283.8	427.6
3.44	-145.7	281.9	427.6
2.93	-149.9	277.6	427.5
2.42	-154.8	272.7	427.5

Durch Extrapolation auf [H⁺] = 0 ergibt sich : $E_0^H = 427.3 \text{ mV}$

Für die Messung im alkalischen Bereich ergaben sich die in Tabelle 20 aufgeführten Werte.

Tab. 20: Meßwerte für die Berechnung von E_0^{OH}

[OH ⁻] (mmol/l)	59.16 log [OH ⁻]	E (mV)	E + 59.16 log [OH ⁻] (mV)
7.31	-126.4	-260.6	-387.0
6.76	-128.4	-258.6	-387.0
6.21	-130.6	-256.4	-387.0
5.66	-132.9	-254.1	-387.0
5.12	-135.5	-251.4	-386.9

Hier ergibt sich durch Extrapolation auf [OH⁻] = 0: $E_0^{OH} = -386.9 \text{ mV}$

Der pK_W -Wert (bei 25 °C) errechnet sich dann nach folgender Formel:

$$pK_W = \frac{E_0^H - E_0^{OH}}{59.16}$$

Durch Einsetzen der erhaltenen E_0 -Werte ergibt sich:

$$pK_W = \frac{427.3 - (-386.9)}{59.16}$$

$$pK_w = 13.76$$

Die gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten zeigte u. a., daß die verwendeten Chemikalien (Säure, Lauge, Wasser, KNO_3) den Reinheitsanforderungen der Methode genügten.

7.1.5 Eichung der cadmiumselektiven Elektrode

Wie die Glaselektrode wurde auch die Cd-ISE unter den Bedingungen geeicht, die auch bei der eigentlichen Messung vorliegen, d. h. die Eichmessungen wurden bei 25 °C in einer 1 M KNO_3 -Lösung vorgenommen. Probleme können sich auch hier durch eine Diaphragmaverschmutzung der Bezugselektrode einstellen. Diese äußert sich in schwankenden Meßwerten und in einer Abhängigkeit des Meßwertes von der Rührgeschwindigkeit. Nach Reinigung des Diaphragmas ist der Meßwert stabil. Abbildung 31 zeigt eine typische Eichgerade der cadmiumselektiven Elektrode. Die dazugehörigen Daten finden sich in Tabelle 21.

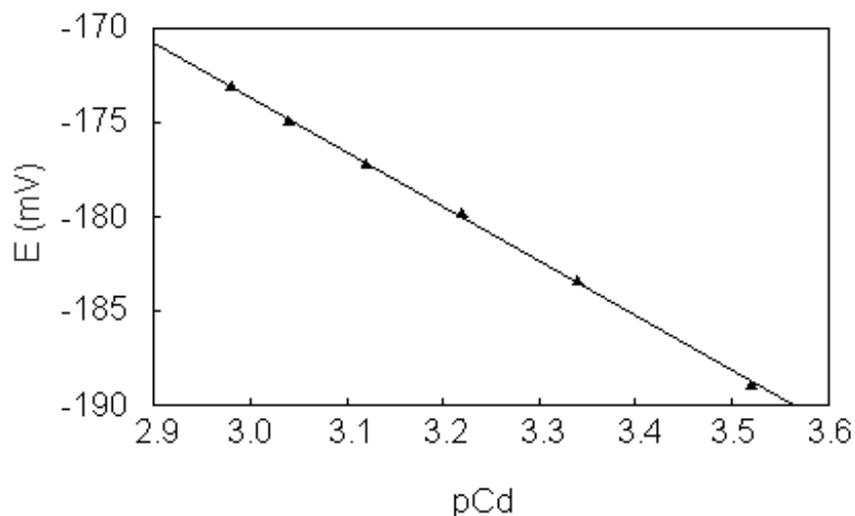


Abb. 31: Beispiel für eine Eichgerade der cadmiumselektiven Elektrode ($pCd = -\log Cd$)

Tab. 21: Meßwerte für die Eichung der cadmiumselektiven Elektrode

Konzentration der Cd-Lösung [pCd]	Potential der Cd-ISE (mV)
3.52	-188.9
3.34	-183.4
3.22	-179.8
3.12	-177.2
3.04	-174.9
2.98	-173.1

7.2 Darstellung und Charakterisierung der Cadmium(II)-Citrate $[\text{Cd}_3(\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1) und $[\text{Cd}_3(\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2)

Zu einer Lösung von 6.72 g (35 mmol) Citronensäure-Monohydrat in 50 ml H_2O werden unter Rühren 35 ml einer 1 M Natronlauge gegeben. Hierzu gibt man zügig und unter kräftigem Rühren eine Lösung von 3.08 g (10 mmol) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{Tetrahydrat}$ in 40 ml H_2O . Diese Lösung läßt man in einem Kühlschrank bei 4 °C, einen weiteren völlig analogen Ansatz bei 40 °C in einem Ofen stehen. Nach einer Woche sind farblose Kristalle entstanden, die man abfiltriert und mit Wasser und Methanol wäscht. Die kompakten Kristalle des Hexahydrates **1** sind bei Raumtemperatur an der Luft beständig, während die Nadelplättchen von **2** unter Abgabe von vier Kristallwassermolekülen pro Formeleinheit verwittern (s. Elementaranalyse).

Mit dieser Arbeitsvorschrift konnten zunächst in einer Reihe von Ansätzen die reinen Verbindungen in guten Ausbeuten erhalten werden. Bei 4 °C bildete sich **2** mit einer Ausbeute von 69%, während sich aus den Ansätzen bei 40 °C **1** mit einer Ausbeute von 79% isolieren ließ. Bei späteren Reproduktionsversuchen fielen allerdings ohne erkennbaren Grund nur noch Produktgemische an.

Die Verbindungen sind in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich.

Elementaranalyse **1**, M = 823.53 (C₁₂H₂₂Cd₃O₂₀):

gefunden: C: 17.42% H: 2.68% Cd: 40.96%

berechnet: C: 17.50% H: 2.69% Cd: 40.95%

Elementaranalyse **2**, M = 895.59 (C₁₂H₃₀Cd₃O₂₄):

gefunden: ν C: 17.44% H: 2.75% Cd: 40.64%

berechnet für **2**: C: 16.09% H: 3.38% Cd: 37.65%

berechnet für **2** – 4 H₂O: C: 17.50% H: 2.69% Cd: 40.95%

IR-Spektrum von **1** (KBr-Preßling): ν [cm⁻¹]: 3385 (OH); 2928 (CH₂); 1607, 1571, 1545, 1430, 1390 (COO⁻)

IR-Spektrum von **2** (KBr-Preßling): ν [cm⁻¹]: 3500 (OH); 2928 (CH₂); 1606, 1601, 1586, 1425, 1390 (COO⁻)

Die IR-Spektren der beiden Verbindungen sind sich auch im Fingerprint-Bereich sehr ähnlich. Ein deutlicher Unterschied ist eine mittelstarke Bande bei 914 cm⁻¹ im Spektrum von **1**, die im Spektrum von **2** fehlt.

7.3 Physikalische Methoden

7.3.1 Standardverfahren

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde ein FT-IR-Spektrometer FTS 7PC von BioRad verwendet.

Die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren erfolgte mit einem Gerät des Typs AM 300 der Firma Bruker, Karlsruhe. Die Meßfrequenz betrug 75.5 MHz, und es wurde Dioxan als interner Standard zugegeben ($\delta = 67.2$ ppm).

7.3.2 Röntgenstrukturanalyse

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten und zur Messung der Reflexintensitäten wurde ein Vierkreisdiffraktometer des Typs Siemens/STOE AED2 eingesetzt. Es wurde Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) verwendet. Die Strukturen der Cadmium-Citrate wurden unter Verwendung des Programms SHELXS-86 [78] mit Direkten Methoden gelöst. Außerdem wurden das Programm SHELX [79] für die Strukturverfeinerungen sowie das Zeichenprogramm XP für die Moleküldarstellungen verwendet.

7.4 Toxizität und Entsorgung

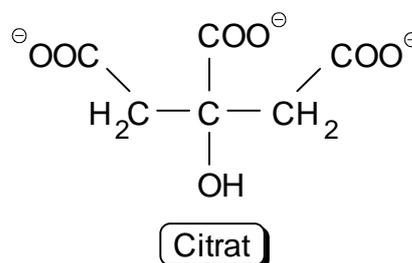
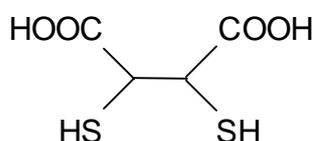
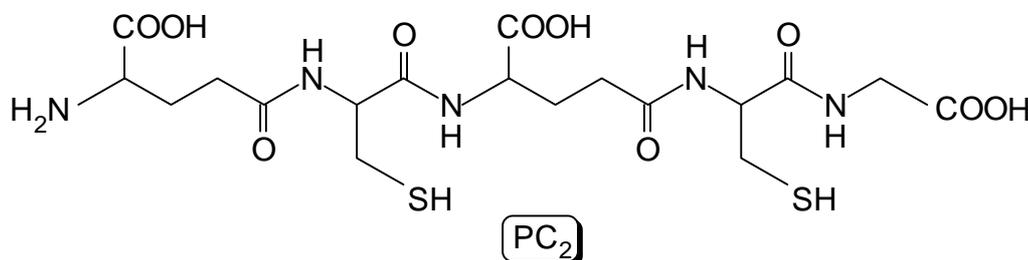
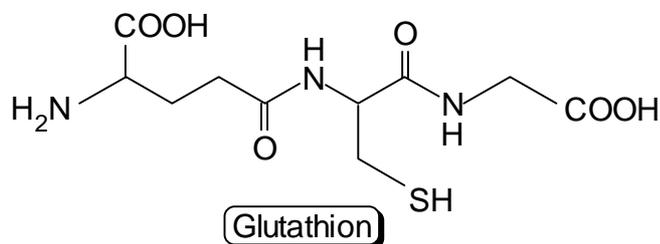
Cadmium gehört zu den giftigsten Metallen [2]. Das Element und seine Verbindungen sind in die Gruppe der „eindeutig als krebserzeugend ausgewiesenen Arbeitsstoffe“ eingestuft worden, da sich Cadmiumverbindungen im Tierversuch als cancerogen und mutagen erwiesen haben [4-6].

Cadmiumverbindungen können in Wirbeltieren über den Magen-Darm-Trakt oder die Lunge aufgenommen werden, wobei das über die Atemluft zugeführte Cadmium stärker absorbiert wird. Die biologische Halbwertszeit für den Verbleib von Cadmium im menschlichen Körper wird mit 10 bis 30 Jahren angenommen und ist damit vergleichsweise lang. Akute Vergiftungssymptome können bereits durch 10 mg Cadmium ausgelöst werden; daneben besteht die Gefahr chronischer Cadmiumvergiftungen [80].

Die in den Kapiteln 3, 4 und 6 dieser Arbeit untersuchten Cadmiumverbindungen konnten als saure, wässrige Lösungen in den dafür vorgesehenen Abfallbehälter gegeben werden, der zentral entsorgt wurde. Die in Kapitel 5 dieser Arbeit untersuchten wässrigen Cd-dmsa-Lösungen bilden im Sauren unlösliche Verbindungen, die sich jedoch nach Zugabe von etwas EDTA auflösen und so auf demselben Weg entsorgt werden konnten.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Komplexbildung von Cadmiumionen mit drei, aus bioanorganischer und medizinischer Sicht interessanten Schwefelliganden untersucht. Dabei wurden die Art der in wäßriger Lösung auftretenden Komplexe und deren Stabilitäten ermittelt. Bei den Liganden handelte es sich um Glutathion, PC_2 und *meso*-2,3-Dimercaptobornsteinsäure. Außerdem konnten zwei Cadmium-citrat-Hydrate erstmals dargestellt und ihre Kristallstrukturen bestimmt werden. Übergeordnete Fragestellungen für diese Arbeiten ergaben sich aus dem Metabolismus von Cadmium(II) in Pflanzen.



Das Tripeptid Glutathion (γ -Glutamylcysteinylglycin, GSH) ist ein natürlich vorkommendes Thiol, von dem angenommen wird, daß es ein essentieller Bestandteil *aller* lebenden Zellen ist. Es ist außerdem die Stammverbindung der Phytochelatine, deren Untersuchung ein Hauptthema der vorliegenden Arbeit ist. Erste Bestimmungen der Komplexbildungskonstanten im System Cd(II)/GSH

wurde schon in den siebziger Jahren von zwei Arbeitsgruppen durchgeführt. Diese Ergebnisse konnten nur zum Teil bestätigt werden (Kapitel 3). So ließen sich unsere Titrationsdaten im Sauren nicht befriedigend durch Komplexe der Zusammensetzung 1:1 (Cd(II):GSH) interpretieren. Statt dessen mußten mehrkernige Komplexe (3:3 und 3:2) angenommen werden.

Pflanzen reagieren auf Schwermetallstress, indem sie aus GSH kurze Peptide der Zusammensetzung (γ -Glu-Cys)_n-Gly (n = 2-11), die sogenannten Phytochelatine (PC_n), synthetisieren. Die Phytochelatine komplexieren die toxischen Metallionen und transportieren sie in die pflanzliche Vakuole. Darüber hinaus übernehmen die Phytochelatine wahrscheinlich noch andere Aufgaben, z. B. bei der Homöostase essentieller Spurenelemente wie Zink.

Über die Natur der PC_n-Metall-Komplexe ist bis heute allerdings wenig bekannt. Die vorliegende Arbeit präsentiert erstmals thermodynamische Daten, die für das Verständnis der biologischen Funktion der Phytochelatine wichtig sind. Das System Cd(II)/PC₂ wurde mittels potentiometrischer Titrations untersucht, die Aussagen über die Zusammensetzung und die Stabilität der in diesem System enthaltenen Komplexe liefern (Kapitel 4).

In der Tabelle 22 sind alle Komplexspezies aufgeführt, die bei verschiedenen Cd(II):PC₂-Verhältnissen gefunden wurden. Die Stabilitätskonstanten wurden über alle Titrations gemittelt und werden hier in zwei Formen angegeben: zunächst als Bruttobildungskonstante $\log \beta$; das ist die Größe, die aus den experimentellen Daten direkt ermittelt wird. Diese ist allerdings wenig anschaulich, weil sie die Protonierungskonstanten der in dem jeweiligen Komplex enthaltenen Liganden mit einschließt. Zieht man die Protonierungskonstanten ab und teilt bei mehrkernigen Komplexen außerdem noch durch die Anzahl der enthaltenen Cadmiumionen, so gelangt man zu der zweiten angegebenen Größe, $\log K^{\text{Cd}}$, die ein direktes Maß dafür ist, wie stark *ein* Cadmiumion in dem Komplex gebunden ist.

Die Entwicklung der Speziesmodelle wurde auf der Basis von sieben Titrations mit insgesamt 677 Meßpunkten vorgenommen. Sie orientierte sich insbesondere an der ausgeprägten Tendenz des Cd(II)-Ions, Thiolate zu binden und bei ausreichendem Ligandangebot eine tetraedrische S₄-Koordinationsumgebung auszubilden. Zusätzliche Informationen lieferten Titrations mit einer

cadmiumselektiven Elektrode sowie Cd-EXAFS-Messungen. Letztere waren bereits früher von A.-K. Duhme in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt worden.

Tab. 22: Komplexspezies im System Cadmium(II)–PC₂

Komplexformel	Zusammensetzung (LMH)	log β	log K ^{Cd}	PC ₂ : Cd(II)		
				1 : 1	1.5 : 1	2 : 1
[Cd(H ₆ L)] ³⁺	(116)	40.3	2.9	+ ^a	+	+
[Cd(H ₅ L)] ²⁺	(115)	37.4	2.4	+	+	+
[Cd ₃ (H ₂ L) ₃] ³⁻	(336)	87.0	9.9	+	+	+
[Cd ₃ (H ₂ L) ₂ (HL)] ⁴⁻	(335)	82.4	11.4	+	+	-
[Cd ₃ (H ₂ L)(HL) ₂] ⁵⁻	(334)	77.4	12.8	+	+	-
[Cd ₂ (HL) ₂] ⁴⁻	(222)	45.6	12.8	+	-	-
[Cd ₂ (HL)(L)] ⁵⁻	(221)	36.7	13.3	+	-	-
[CdL] ³⁻	(110)	11.7	11.7	+	-	-
[Cd ₂ (H ₂ L)(HL) ₂] ⁷⁻	(324)	71.8	16.3	-	+	-
[Cd ₂ (HL) ₃] ⁸⁻	(323)	63.1	16.5	-	+	-
[Cd ₂ (HL) ₂ (L)] ⁹⁻	(322)	53.8	16.9	-	+	-
[Cd ₂ (HL)(L) ₂] ¹⁰⁻	(321)	44.1	17.0	-	+	-
[Cd ₂ L ₃] ¹¹⁻	(320)	33.0	16.5	-	+	-
[Cd ₂ (H ₂ L) ₄] ⁸⁻	(428)	108.8	16.3	-	-	+
[Cd ₂ (H ₂ L) ₃ (HL)] ⁹⁻	(427)	102.4	17.6	-	-	+
[Cd ₂ (H ₂ L) ₂ (HL) ₂] ¹⁰⁻	(426)	95.5	18.6	-	-	+
[Cd ₂ (H ₂ L)(HL) ₃] ¹¹⁻	(425)	87.7	19.3	-	-	+
[Cd(HL) ₂] ⁶⁻	(212)	37.7	17.6	-	-	+
[Cd(HL)(L)] ⁷⁻	(211)	28.6	18.5	-	-	+
[CdL ₂] ⁸⁻	(210)	18.0	18.0	-	-	+

^a Ein Pluszeichen gibt an, daß der Komplex in dem System der betreffenden Zusammensetzung gefunden wird

Die im System Cd(II)/PC₂ in wäßriger Lösung und bei physiologischen pH-Werten gebildeten Komplexe sind stabiler als diejenigen der Stammverbindung Glutathion. Sie sind allerdings nicht als extrem stabil einzustufen. Dies dürfte auch für die Cd(II)-Komplexe der anderen Phytochelatine gelten – auch wenn man davon ausgehen muß, daß die länger-kettigen Phytochelatine etwas stabilere Komplexe bilden.

Die hier bestimmten Stabilitätsdaten belegen, daß die Cadmium-Phytochelatin-Komplexe im sauren Milieu der Vakuole dissoziieren können. Damit ist es der Pflanze möglich, die Phytochelatine zurückzugewinnen; dies dürfte von erheblicher biologischer Bedeutung sein.

Im Vorfeld der PC₂-Untersuchungen wurden Messungen mit dem Liganden *meso*-2,3-Dimercaptobornsteinsäure (dmsa) durchgeführt, der wie das PC₂ gleichzeitig Thiol- und Carboxylgruppen enthält. Für das System Cd(II)/dmsa sind in der Literatur zwei Untersuchungen beschrieben, bei denen ein Hilfsligand („competing ligand“) verwendet wurde. Die Bildung unlöslicher Komplexe unterhalb von pH 7 wird durch den Hilfsliganden verhindert und das System einer Untersuchung über den üblichen pH-Bereich zugänglich. In der vorliegenden Arbeit (Kapitel 5) wurde dieses System ohne Hilfsligand ab pH 7 untersucht. Die Ergebnisse der beiden anderen Arbeiten wurden einer kritischen Überprüfung unterzogen, wobei in einem Fall ein wesentlich einfacheres und schlüssigeres Modell der Komplexbildung gefunden wurde.

In der pflanzlichen Vakuole sind neben anorganischen Ionen hauptsächlich Salze der Äpfel- und Citronensäure gelöst. Diese kommen als Liganden für Cd(II) nach der Dissoziation der Cadmium-Phytochelatin-Komplexe in Frage. Durch die Methode der Gelkristallisation wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Cadmiumcitrat-Hydrate Cd₃cit₂·6H₂O und Cd₃cit₂·10H₂O erhalten. Bei beiden Verbindungen handelt es sich um strukturell unterschiedliche Koordinationspolymere der Zusammensetzung [Cd₃(cit)₂(H₂O)₅], in die ein bzw. sechs nicht komplexgebundenen Wassermoleküle eingeschlossen sind. Die Cadmiumionen sind sieben- und achtfach sauerstoffkoordiniert, wobei auch sekundäre, also besonders lange Cd-O-Bindungen auftreten. In den pflanzlichen Vakuolen erwartet man gelöste, niedermolekulare Cadmium-Citratokomplexe, weshalb den dargestellten Verbindungen unter diesem Aspekt nur ein begrenzter Modellcharakter zukommt.

9. Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin **1995**, S. 1368 f.
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1982**, S. 614.
- [3] H. J. Fiedler in *Spurenelemente in der Umwelt* (Hrsg.: H. J. Rösler), Ferdinand Enke, Stuttgart **1988**, S. 176.
- [4] G. Kazantzis, *Toxicol. Environ. Chem.* **1989**, 22, 159.
- [5] M. Daunderer, *Handbuch der Umweltgifte*, 39. Ergänzungslieferung, Ecomed Verlag, Landsberg **1999**, Band 3.
- [6] E. Gebhart in *Metalle in der Umwelt* (Hrsg.: E. Merian), Verlag Chemie, Weinheim **1984**, Kapitel I.13.
- [7] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751.
- [8] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart **1995**, S. 336 f.
- [9] F. W. Sundermann Jr., *Toxicol. Environ. Chem.* **1990**, 27, 131.
- [10] A. H. Robbins, D. E. McRee, M. Williamson, S. A. Collett, N. H. Xuong, W. F. Furey, B. C. Wang, C. D. Stout, *J. Mol. Biol.* **1991**, 221, 1269.
- [11] S. S. Hasnain, *Top. Curr. Chem.* **1988**, 147, 72.
- [12] B. A. Messerle, A. Schäffer, M. Vasak, J. H. R. Kägi, M. Wüthrich, *J. Mol. Biol.* **1990**, 214, 765.
- [13] E. Grill, E.-L. Winnacker, M. H. Zenk, *Science* **1985**, 230, 674.
- [14] E. Grill, S. Löffler, E.-L. Winnacker, M. H. Zenk, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, 86, 6838.
- [15] E. Grill, E.-L. Winnacker, M. H. Zenk, *Naturwissenschaften* **1985**, 72, 432.
- [16] R. Kneer, Dissertation, Ludwig Maximilians Universität München **1993**.
- [17] R. Vögeli-Lange, G. J. Wagner, *Plant Physiol.* **1990**, 98, 1086.
- [18] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 734.

- [19] R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7512.
- [20] K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3171.
- [21] A. D. Watson, C. P. Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2820.
- [22] I. G. Dance, R. G. Garbutt, D. C. Craig, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3732.
- [23] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, Verlag Chemie, Weinheim **1988**, S. 59.
- [24] A. E. Martell, R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York **1974-1989**, Vol. 1-6.
- [25] A. Braibanti, G. Ostacoli, P. Paoletti, L. D. Pettit, S. Sammartano, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1721.
- [26] H.-J. Buschmann, E. Cleve, E. Schollmeyer, *GIT Fachz. Lab.* **1992**, 861.
- [27] A. E. Martell, R. J. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1992**.
- [28] E. M. Kosower in *Glutathione: Metabolism and Function* (Hrsg.: I. M. Arias, W. B. Jakoby), Raven Press, New York **1976**, S. 1.
- [29] H. K. Prins, J. A. Loos in *Biochemical Methods in Red Cell Genetics* (Hrsg.: J. J. Yunis), Academic Press, New York **1969**, S. 115.
- [30] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, 2. Aufl., Wiley, New York **1995**.
- [31] C. C. Tsen, A. L. Tappel, *J. Biol. Chem.* **1958**, *233*, 1230.
- [32] L. Flohe, W. A. Gunzler, R. Ladenstein in *Glutathione: Metabolism and Function* (Hrsg.: I. M. Arias, W. B. Jakoby), Raven Press, New York **1976**, S. 115.
- [33] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart **1995**, S. 176.
- [34] T. G. Appleton, J. W. Connor, J. R. Hall, P. D. Prenzler, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2030.
- [35] R. Richardson, S. Murphy, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1975**, *31*, 505.
- [36] D. L. Rabenstein, R. Guevremont, C. A. Evans in *Metal Ions in Biological Systems* (Hrsg.: H. Sigel), Marcel Dekker, New York **1979**, Band 9, Kapitel 4.

- [37] K. Miyoshi, Y. Sugiara, K. Ishizu, Y. Iitaka, H. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6130.
- [38] B. J. Fuhr, D. L. Rabenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6944.
- [39] B. Birgersson, R. E. Carter, T. Drakenberg, *J. Magn Reson* **1977**, *28*, 2989.
- [40] D. D. Perrin, A. E. Watt, *Biochim. Biophys. Acta* **1971**, *230*, 96.
- [41] A. M. Corrie, M. D. Walker, D. R. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1012.
- [42] S. 108 in Lit. [36].
- [43] D. L. Rabenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2797.
- [44] A. D. Watson, C. P. Rao, J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2820; I. L. Abrahams, C. D. Garner, W. Clegg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1577
- [45] E. Grill, M. H. Zenk, *Chem. unserer Zeit* **1989**, *23*, 193.
- [46] M. H. Zenk, *Gene* **1996**, *179*, 21.
- [47] E. Grill, E.-L. Winnacker, M. H. Zenk, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 439, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 439.
- [48] H. Strasdeit, A.-K. Duhme, R. Kneer, M. H. Zenk, C. Hermes, H.-F. Nolting, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1991**, 1129.
- [49] R. Kneer, persönliche Mitteilung.
- [50] Übersichten: a) Lit. [46]; b) W. E. Rauser, *Annu. Rev. Biochem.* **1990**, *59*, 61.
- [51] W. R. Harris, Y. Chen, J. Stenback, B. Shah, *J. Coord. Chem.* **1991**, *23*, 173.
- [52] D. C. Jones, G. L. Smith, P. M. May, D. R. Williams, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *93*, 93.
- [53] X. Fang, F. Hua, Q. Fernando, *Chem. Res. Toxicol.* **1996**, *9*, 284.
- [54] H. Strasdeit, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1998**, *46*, 846.
- [55] J. Singh, A. K. Powell, S. E. M. Clarke, P. J. Blower, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1115.
- [56] A. v. Döllen, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg **1997**.

- [57] M. Rivera, M. A. Bruck, H. V. Aposhian, Q. Fernando, *Chem. Res. Toxicol.* **1991**, 4, 572.
- [58] G. Bandoli, M. Nicolini, U. Mazzi, H. Spies, R. Munze, *Trans. Met. Chem.* **1984**, 9, 127.
- [59] Z.-X. Huang, H. S. Al-Falahi, A. Cole, J. R. Duffield, C. Furnival, D. C. Jones, P. M. May, G. L. Smith, D. R. Williams, *Polyhedron* **1982**, 1, 153.
- [60] J. Bjerrum, Dissertation, Kopenhagen **1941**.
- [61] G. E. Cheney, Q. Fernando, H. Freiser, *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 2055.
- [62] Y. Li, A. E. Martell, R. D. Hancock, J. H. Reibenspies, C. J. Anderson, M. J. Welch, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 404.
- [63] A. L. Lehninger, *Biochemie*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1977**, S. 29.
- [64] W. Kreis, H. Hölz, *Naturwissenschaftliche Rundschau* **1991**, 44, 463.
- [65] J. Willenbrink, *Naturwissenschaften* **1987**, 74, 22.
- [66] T. Fetzer, A. Lentz, T. Debaerdemaeker, O. Abou-EI-Wafa, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 199.
- [67] H. Strasdeit, Habilitationsschrift, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg **1992**.
- [68] J. Wang, B. P. Evangelou, M. T. Nielsen, G. J. Wagner, *Plant. Physiol.* **1991**, 97, 1154.
- [69] R. Swanson, W. H. Ilsley, A. G. Stanislawski, *J. Inorg. Biochem.* **1983**, 18, 187.
- [70] I. Grenthe, P. Wikberg, E. R. Still, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 91, 25.
- [71] S. Capone, A. De Robertis, C. De Stefano, S. Sammartano, *Talanta* **1986**, 33, 763.
- [72] A. Kurdjian, J. Guern, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **1989**, 40, 271.
- [73] M. Meloun, J. Havel, E. Högfeltdt, *Computation of Solution Equilibria*, Ellis Horwood, Chichester **1988**, S. 21.
- [74] R. Näsänen, P. Meriläinen, *Suomen Kemistilehti* **1960**, 33 B, 197.
- [75] H. Stünzi, G. Anderegg, *Helvetica Chimica Acta* **1973**, 56, 1698.

- [76] R. Garner, J. Yperman, J. Mullens, L. C. van Pouke, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, 345, 473.
- [77] H. S. Rossotti, *Talanta* **1974**, 21, 809.
- [78] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität Göttingen **1986**.
- [79] G. M. Sheldrick, SHELX-76, program for crystal structure determination, University of Cambridge **1976**.
- [80] R. W. Hay, *Bio-inorganic Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester **1984**, S. 189 f.

10 Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

Abbildungen

Kapitel 1

Abb. 1: *Typische Cystein-Verteilung in der Aminosäuresequenz von Metallothioneinen*

Abb. 2: *Bindung der Cysteinat-Reste an das Cd^{2+} in der β -Domäne sowie idealisierte Struktur des „Clusters“*

Abb. 3: *Bindung der Cysteinat-Reste an die Cd^{2+} -Ionen in der α -Domäne sowie idealisierte Struktur des „Clusters“*

Abb. 4: *Aufbau der Phytochelatine $(\gamma\text{-Glu-Cys})_n\text{-Gly}$*

Abb. 5: *Der Weg des Cd^{2+} in der Pflanzenzelle*

Kapitel 2

Abb. 6: *Speziesverteilungsdiagramm der Nickel-Glycin-Komplexe*

Abb. 7: *Ermittlung von Komplexbildungskonstanten mit dem Programm BEST*

Kapitel 3

Abb. 8: *Speziesverteilungsdiagramm für Glutathion*

Abb. 9: *Speziesverteilungsdiagramm für das System Cadmium(II)-Glutathion*

Abb. 10: *Unkomplexiertes Cd(II) im System Cd(II)-GSH (Verhältnis 1:2)*

Kapitel 4

Abb. 11: *Zeitabhängigkeit der Phytochelatinbildung, aus [47]*

Abb. 12: *Speziesverteilungsdiagramm des PC_2*

Abb. 13: *Speziesverteilungsdiagramm des Systems Cadmium(II)- PC_2 (1:1)*

- Abb. 14: Speziesverteilungsdiagramm des Systems Cadmium(II)-PC₂ (2:3)
- Abb. 15: Speziesverteilungsdiagramm des System Cadmium(II)-PC₂ (1:2)
- Abb. 16: Unkomplexiertes Cd(II) im System Cd(II)-PC₂ (Verhältnis 1:2)
- Abb. 17: Bindung von Cd(II)-Ionen durch PC₂ und durch eine entsprechende Menge Glutathion (GSH) im Vergleich. Es wurde eine Cd(II)-Konzentration von 0.05 mM angenommen, die einer mittelstarken Cadmiumbelastung einer Pflanzenzelle entspricht.

Kapitel 5

- Abb. 18: Speziesverteilungsdiagramm des dmsa
- Abb. 19: Speziesverteilungsdiagramm des Systems Cd(II)-dmsa (1:2)
- Abb. 20: Speziesverteilungsdiagramm des Systems Cd(II)-Edta-dmsa (1:1:1) ermittelt auf der Basis von Daten aus Lit. [53], L = dmsa
- Abb. 21: Speziesverteilungsdiagramm des Systems Cd(II):EDTA:dmsa (1:1:1) unter Berücksichtigung ternärer Komplexe, L = dmsa

Kapitel 6

- Abb. 22: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Cd₃cit₂(H₂O)₅]·H₂O (1) (Blick entlang der Schichten)
- Abb. 23: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Cd₃(cit)₂(H₂O)₅]·H₂O (1); die Cadmium-Koordination ist hervorgehoben
- Abb. 24: Cd-O-Helix in der Kristallstruktur von [Cd₃(cit)₂(H₂O)₅]·H₂O (1) (Blick auf den Ausschnitt einer Schicht)
- Abb. 25: Cd-O-Achtring in der Kristallstruktur von [Cd₃(cit)₂(H₂O)₅]·H₂O (1) mit Verknüpfungen zu den Ketten aus Abbildung 24 (Blick auf den Ausschnitt einer Schicht)
- Abb. 26: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Cd₃(cit)₂(H₂O)₅]·5H₂O (2) (Blick entlang der Schichten); zwischen den Schichten erkennt man ein auf drei Alternativpositionen fehlgeordnetes Wassermolekül
- Abb. 27: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [Cd₃(cit)₂(H₂O)₅]·5 H₂O (2); die Cadmium-Koordination ist hervorgehoben

Abb. 28: *Cd-O-Achtringe in der Kristallstruktur von $[Cd_3(cit)_2(H_2O)_5] \cdot 5H_2O$ (2)
(Blick auf den Ausschnitt einer Schicht)*

Kapitel 7

Abb. 29: *Meßzelle für potentiometrische Untersuchungen (aus [27])*

Abb. 30: *Beispiel für eine Eichgerade der Glaselektrode*

Abb. 31: *Beispiel für eine Eichgerade der cadmiumselektiven Elektrode
($pCd = -\log Cd$)*

Tabellen

Kapitel 2

Tab. 1: *Protonierungskonstanten von Glycin und Komplexbildungskonstanten im System Nickel(II)-Glycin*

Tab. 2: *Daten zum Speziesverteilungsdiagramm der Nickel(II)-Glycin-Komplexe*

Kapitel 3

Tab. 3: *Protonierungskonstanten von Glutathion*

Tab. 4: *Bruttokomplexbildungskonstanten für das System Cadmium(II)-Glutathion*

Tab. 5: *Komplexbildungskonstanten für das System Cadmium(II)-Glutathion*

Kapitel 4

Tab. 6: *Elementaranalyse des PC_2 -Trifluoroacetats ($C_{30}H_{20}F_3N_5O_{12}S_3$)*

Tab. 7: *Protonierungskonstanten des PC_2*

Tab. 8: *Komplexspezies und deren Bildungskonstanten im System Cadmium(II)- PC_2 (Verhältnis 1:1)*

Tab. 9: *Komplexspezies und deren Bildungskonstanten im System Cadmium(II)-PC₂ (Verhältnis 2:3)*

Tab. 10: *Komplexspezies und deren Bildungskonstanten im System Cadmium(II)-PC₂ (Verhältnis 1:2)*

Tab. 11: *Komplexspezies und deren Bildungskonstanten im System Cadmium(II)-PC₂ bei pH 7.0*

Kapitel 5

Tab. 12: *Protonierungskonstanten der dmsa*

Tab. 13: *Komplexbildungskonstanten für das System Cadmium(II)-dmsa*

Tab. 14: *Vergleich der Protonierungs- und Komplexbildungskonstanten der bisherigen und eigenen Untersuchungen des Systems Cadmium(II)-dmsa*

Tab. 15: *Theoretisch bestimmte Komplexbildungskonstanten der ternären Komplexe für das System Cadmium(II)-Edta-dmsa(L)*

Kapitel 6

Tab. 16: *Cadmium-Sauerstoff-Abstände [Å] in [Cd₃cit₂(H₂O)₅]-H₂O (1)*

Tab. 17: *Cadmium-Sauerstoff-Abstände [Å] in [Cd₃cit₂(H₂O)₅]-5H₂O (2)*

Kapitel 7

Tab. 18: *Meßwerte für die Eichung der Glaslektrode (Abb. 30)*

Tab. 19: *Meßwerte für die Berechnung von E_0^H*

Tab. 20: *Meßwerte für die Berechnung von E_0^{OH}*

Tab. 21: *Meßwerte für die Eichung der cadmiumselektiven Elektrode*

Kapitel 8

Tab. 22: *Komplexspezies im System Cadmium(II)-PC₂*

11 Anhang

11.1 Titrationsdaten zur potentiometrischen Bestimmung von Protonierungs- und Komplexbildungskonstanten

Für jedes der vier untersuchten Systeme werden Titrationsdaten präsentiert. Dabei ist jeweils als erstes eine Titration zur Bestimmung der Protonierungskonstanten protokolliert. Es folgt eine Titration zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten. Für die Systeme Cd-PC₂ und Cd-dmsa sind Beispieltitrationsdaten in allen drei untersuchten Verhältnissen gezeigt.

Bei den Konstanten handelt es sich um die Werte, die sich direkt aus dieser Titration verfeinern ließen. Die endgültigen (gemittelten) Konstanten, die sich für diese Systeme ergeben, finden sich in den Kapiteln 2-5 dieser Arbeit. Alle Berechnungen wurden mit dem Programm BEST durchgeführt.

11.1.1 Titrationsdaten zum Testsystem Nickel(II)-Glycin

Tab. 11.1.1a: Titrationsdaten einer Messung von Glycin in 1 M NaCl und berechnete Protonierungskonstanten

<i>Startvolumen</i>	<i>53.00000</i>
<i>Normalität der Base</i>	<i>0.09450</i>
<i>mmol an zugegebener Säure</i>	<i>0.26800</i>
<i>Titrationenpunkte</i>	<i>49</i>

Komponenten:

<i>1 gly</i>	<i>0.24970 mmol</i>
<i>2 H</i>	<i>0.24970 mmol</i>

ml Lauge (NaOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
0.0	2.517	2.521	-0.004
0.1	2.535	2.540	-0.005
0.2	2.556	2.560	-0.004
0.3	2.576	2.581	-0.005
0.4	2.598	2.603	-0.005
0.5	2.622	2.625	-0.003
0.6	2.645	2.648	-0.003
0.7	2.671	2.672	-0.001
0.8	2.696	2.697	-0.001
0.9	2.721	2.723	-0.002
1.0	2.750	2.750	-0.000
1.1	2.781	2.779	+0.002
1.2	2.809	2.809	-0.000
1.3	2.843	2.841	+0.002
1.4	2.879	2.875	+0.004
1.5	2.916	2.911	+0.005
1.6	2.955	2.949	+0.006
1.7	2.999	2.990	+0.009
1.8	3.044	3.035	+0.009
1.9	3.097	3.084	+0.013
2.0	3.152	3.138	+0.014
2.1	3.217	3.198	+0.019
2.2	3.293	3.266	+0.027
2.3	3.379	3.345	+0.034
2.4	3.487	3.440	+0.047
2.5	3.626	3.558	+0.068
2.6	3.822	3.716	+0.106
2.7	4.182	3.960	+0.222
3.0	8.572	8.476	+0.096
3.1	8.751	8.700	+0.051
3.2	8.893	8.857	+0.036
3.3	9.004	8.981	+0.023
3.4	9.102	9.085	+0.017
3.5	9.185	9.176	+0.009
3.6	9.265	9.258	+0.007
3.7	9.336	9.333	+0.003
3.8	9.407	9.403	+0.004
3.9	9.473	9.470	+0.003
4.0	9.535	9.535	+0.000
4.1	9.594	9.597	-0.003
4.2	9.655	9.659	-0.004
4.3	9.714	9.719	-0.005
4.4	9.777	9.780	-0.003
4.5	9.836	9.840	-0.004
4.6	9.899	9.901	-0.002
4.7	9.959	9.963	-0.004
4.8	10.022	10.026	-0.004

ml Lauge (NaOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
4.9	10.091	10.090	+0.001
5.0	10.147	10.155	-0.008

<u>Spezies</u>	<u>log β</u>	
1 gly 0 H	0.0000	
1 gly 1 H	9.6650	
1 gly 2 H	12.0692	<u>Sigma (pH fit) = 0.007378</u>
0 gly 1 H	0.0000	
0 gly -1 H	-13.7200	

Tab. 11.1.1b: Titrationsdaten einer Messung von Nickel(II) und Glycin (1:3) in 1M NaCl und berechnete Komplexbildungskonstanten

<i>Startvolumen</i>	<i>50.50000</i>
<i>Normalität der Base</i>	<i>0.09475</i>
<i>mmol an zugegebener Säure</i>	<i>0.14890</i>
<i>Titrationpunkte</i>	<i>46</i>

Komponenten:

<i>1 gly</i>	<i>0.29440 mmol</i>
<i>2 Ni</i>	<i>0.09680 mmol</i>
<i>3 H</i>	<i>0.29440 mmol</i>

ml Lauge (NaOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
0.0	2.858	2.853	+0.005
0.1	2.889	2.886	+0.003
0.2	2.926	2.922	+0.004
0.3	2.965	2.960	+0.005
0.4	3.005	3.000	+0.005
0.5	3.049	3.044	+0.005
0.6	3.097	3.092	+0.005
0.7	3.154	3.144	+0.010
0.8	3.213	3.202	+0.011
0.9	3.283	3.267	+0.016
1.0	3.359	3.342	+0.017

ml Lauge (NaOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
1.1	3.452	3.430	+0.022
1.2	3.562	3.538	+0.024
1.3	3.725	3.678	+0.047
1.4	3.959	3.876	+0.083
1.7	5.463	5.465	-0.002
1.8	5.720	5.755	-0.035
1.9	5.963	5.964	-0.001
2.0	6.134	6.135	-0.001
2.1	6.295	6.286	+0.009
2.2	6.430	6.425	+0.005
2.3	6.557	6.556	+0.001
2.4	6.687	6.682	+0.005
2.5	6.809	6.806	+0.003
2.6	6.924	6.928	-0.004
2.7	7.047	7.050	-0.003
2.8	7.167	7.174	-0.007
2.9	7.295	7.298	-0.003
3.0	7.422	7.426	-0.004
3.1	7.554	7.557	-0.003
3.2	7.693	7.694	-0.001
3.3	7.841	7.835	+0.006
3.4	7.987	7.983	+0.004
3.5	8.144	8.137	+0.007
3.6	8.301	8.295	+0.006
3.7	8.458	8.454	+0.004
3.8	8.617	8.614	+0.003
3.9	8.776	8.773	+0.003
4.0	8.927	8.931	-0.004
4.1	9.087	9.089	-0.002
4.2	9.246	9.249	-0.003
4.3	9.410	9.413	-0.003
4.4	9.581	9.584	-0.003
4.5	9.758	9.762	-0.006
4.6	9.944	9.940	+0.004
4.7	10.122	10.118	+0.004

<u>Spezies</u>	<u>log β</u>	
1 gly 0 Ni 0 H	0.0000	
1 gly 0 Ni 1 H	9.6600	
1 gly 0 Ni 2 H	12.0700	
0 gly 1 Ni 0 H	0.0000	
1 gly 1 Ni 0 H	5.6218	
2 gly 1 Ni 0 H	10.3192	
3 gly 1 Ni 0 H	13.6427	
0 gly 0 Ni 1 H	0.0000	
0 gly 0 Ni -1 H	-13.7200	
		<u>Sigma (pH fit) = 0.007888</u>

11.1.2 Titrationsen zum System Cadmium(II)-Glutathion

Tab. 11.1.2a: Titrationsdaten einer Messung von Glutathion in 1 M KNO₃ und berechnete Protonierungskonstanten

<i>Startvolumen</i>	<i>50.00000</i>
<i>Normalität der Base</i>	<i>0.10160</i>
<i>mmol an zugegebener Säure</i>	<i>0.20080</i>
<i>Titrationenpunkte</i>	<i>50</i>

Komponenten:

<i>1 gsh</i>	<i>0.11000 mmol</i>
<i>2 H</i>	<i>0.33000 mmol</i>

ml Lauge (KOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
0.0	2.456	2.460	−0.004
0.1	2.480	2.483	−0.003
0.2	2.505	2.506	−0.001
0.3	2.530	2.531	−0.001
0.4	2.556	2.557	−0.001
0.5	2.585	2.583	+0.002
0.6	2.612	2.612	+0.000
0.7	2.644	2.642	+0.002
0.8	2.674	2.673	+0.001
0.9	2.708	2.706	+0.002
1.0	2.745	2.741	+0.004
1.1	2.781	2.779	+0.002
1.2	2.821	2.818	+0.003
1.3	2.863	2.861	+0.002
1.4	2.907	2.906	+0.001
1.5	2.956	2.954	+0.002
1.6	3.007	3.006	+0.001
1.7	3.061	3.062	−0.001
1.8	3.120	3.122	−0.002
1.9	3.185	3.187	−0.002
2.0	3.252	3.256	−0.004
2.1	3.325	3.331	−0.006
2.2	3.404	3.412	−0.008
2.3	3.492	3.499	−0.007
2.4	3.590	3.594	−0.004
2.5	3.698	3.700	−0.002
2.6	3.825	3.819	+0.006
2.7	3.981	3.958	+0.023

ml Lauge (KOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
2.8	4.187	4.132	+0.055
2.9	4.520	4.374	+0.146
3.1	7.564	7.259	+0.305
3.2	7.909	7.821	+0.088
3.3	8.120	8.082	+0.038
3.4	8.281	8.263	+0.018
3.5	8.413	8.407	+0.006
3.6	8.529	8.529	−0.000
3.7	8.633	8.638	−0.005
3.8	8.732	8.738	−0.006
3.9	8.824	8.833	−0.009
4.0	8.915	8.923	−0.008
4.1	9.003	9.011	−0.008
4.2	9.091	9.098	−0.007
4.3	9.178	9.186	−0.008
4.4	9.270	9.274	−0.004
4.5	9.363	9.366	−0.003
4.6	9.462	9.461	+0.001
4.7	9.567	9.561	+0.006
4.8	9.681	9.669	+0.012
4.9	9.804	9.786	+0.018
5.0	9.941	9.913	+0.028

<u>Spezies</u>	<u>log β</u>
1 gsh 0 H	0.0000
1 gsh 1 H	9.4445
1 gsh 2 H	18.1138
1 gsh 3 H	21.6438
1 gsh 4 H	23.7795
0 gsh 1 H	0.0000
0 gsh −1 H	−13.7600

Sigma (pH fit) = 0.004928

Tab. 11.1.2b: Titrationsdaten einer Messung von Cadmium(II) und Glutathion (1:2) in 1 M KNO₃ und berechnete Komplexbildungskonstanten

Startvolumen	43.48600
Normalität der Base	0.10160
mmol an zugegebener Säure	0.09800
Titrationpunkte	68

Komponenten:

1 gsh

0.19080 mmol

2 Cd

0.09540 mmol

3 H

0.57240 mmol

<i>ml Lauge (KOH)</i>	<i>gemessener pH-Wert</i>	<i>berechneter pH-Wert</i>	<i>Differenz (gem.–ber.)</i>
0.70	2.963	2.955	+0.008
0.80	3.007	3.000	+0.007
0.90	3.051	3.046	+0.005
1.00	3.098	3.095	+0.003
1.10	3.147	3.145	+0.002
1.20	3.196	3.197	-0.001
1.30	3.249	3.251	-0.002
1.40	3.303	3.307	-0.004
1.50	3.359	3.365	-0.006
1.60	3.418	3.425	-0.007
1.70	3.480	3.487	-0.007
1.80	3.545	3.553	-0.008
1.90	3.614	3.621	-0.007
2.00	3.688	3.694	-0.006
2.10	3.768	3.772	-0.004
2.20	3.854	3.856	-0.002
2.30	3.949	3.948	+0.001
2.40	4.052	4.049	+0.003
2.50	4.162	4.156	+0.006
2.60	4.271	4.262	+0.009
2.70	4.370	4.361	+0.009
2.75	4.413	4.407	+0.006
2.80	4.456	4.451	+0.005
2.85	4.496	4.493	+0.003
2.90	4.535	4.534	+0.001
2.95	4.572	4.574	-0.002
3.00	4.613	4.613	+0.000
3.10	4.689	4.691	-0.002
3.20	4.767	4.771	-0.004
3.30	4.850	4.854	-0.004
3.40	4.937	4.941	-0.004
3.50	5.032	5.036	-0.004
3.60	5.134	5.138	-0.004
3.65	5.188	5.193	-0.005
3.70	5.244	5.251	-0.007
3.75	5.304	5.311	-0.007
3.80	5.376	5.374	+0.002
3.85	5.434	5.440	-0.006
3.90	5.504	5.509	-0.005
3.95	5.578	5.582	-0.004
4.00	5.658	5.659	-0.001

ml Lauge (KOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.-ber.)
4.05	5.742	5.739	+0.003
4.10	5.832	5.824	+0.008
4.15	5.926	5.914	+0.012
4.20	6.029	6.009	+0.020
4.30	6.300	6.221	+0.079
4.40	6.533	6.469	+0.064
4.50	6.807	6.759	+0.048
4.60	7.052	7.062	-0.010
4.70	7.277	7.328	-0.051
4.80	7.483	7.544	-0.061
4.90	7.671	7.722	-0.051
5.00	7.843	7.878	-0.035
5.10	8.005	8.021	-0.016
5.20	8.185	8.158	+0.027
5.30	8.305	8.294	+0.011
5.40	8.453	8.432	+0.021
5.50	8.604	8.575	+0.029
5.60	8.753	8.725	+0.028
5.70	8.900	8.878	+0.022
5.80	9.042	9.031	+0.011
5.90	9.182	9.181	+0.001
6.00	9.322	9.328	-0.006
6.10	9.462	9.473	-0.011
6.20	9.608	9.619	-0.011
6.30	9.760	9.770	-0.010
6.40	9.915	9.926	-0.011
6.50	10.073	10.087	-0.014

<u>Spezies</u>	<u>log β</u>
1 gsh 0 Cd 0 H	0.0000
1 gsh 0 Cd 1 H	9.3600
1 gsh 0 Cd 2 H	17.9800
1 gsh 0 Cd 3 H	21.4600
1 gsh 0 Cd 4 H	23.6500
0 gsh 1 Cd 0 H	0.0000
1 gsh 1 Cd 3 H	23.9948
1 gsh 1 Cd 2 H	20.4592
3 gsh 3 Cd 3 H	53.2505
3 gsh 2 Cd 3 H	49.4747
2 gsh 1 Cd 2 H	30.7514
2 gsh 1 Cd 1 H	22.6751
2 gsh 1 Cd 0 H	13.1582
0 gsh 0 Cd 1 H	0.0000
0 gsh 0 Cd -1 H	-13.7600

Sigma (pH fit) = 0.008743

11.1.3 Titrationsen zum System Cadmium(II)-PC₂

Tab. 11.1.3a: Titrationsdaten einer Messung von PC₂ in 1 M KNO₃ und berechnete Protonierungskonstanten

<i>Startvolumen</i>	<i>64.03000</i>
<i>Normalität der Base</i>	<i>0.10120</i>
<i>mmol an zugegebener Säure</i>	<i>0.22050</i>
<i>Titrationpunkte</i>	<i>60</i>

Komponenten:

<i>1 PC₂</i>	<i>0.06720 mmol</i>
<i>2 H</i>	<i>0.40320 mmol</i>

<i>ml Lauge (KOH)</i>	<i>gemessener pH-Wert</i>	<i>berechneter pH-Wert</i>	<i>Differenz (gem.–ber.)</i>
0.0	2.388	2.389	–0.001
0.1	2.405	2.405	–0.000
0.2	2.421	2.422	–0.001
0.3	2.438	2.439	–0.001
0.4	2.456	2.457	–0.001
0.5	2.475	2.475	–0.000
0.6	2.493	2.494	–0.001
0.7	2.512	2.514	–0.002
0.8	2.532	2.534	–0.002
0.9	2.554	2.555	–0.001
1.0	2.578	2.577	+0.001
1.1	2.600	2.600	+0.000
1.2	2.623	2.624	–0.001
1.3	2.649	2.648	+0.001
1.4	2.676	2.674	+0.002
1.5	2.703	2.701	+0.002
1.6	2.731	2.730	+0.001
1.7	2.761	2.760	+0.001
1.8	2.793	2.791	+0.002
1.9	2.826	2.824	+0.002
2.0	2.862	2.859	+0.003
2.1	2.899	2.896	+0.003
2.2	2.938	2.935	+0.003
2.3	2.980	2.977	+0.003
2.4	3.024	3.021	+0.003
2.5	3.070	3.068	+0.002
2.6	3.120	3.118	+0.002

ml Lauge (KOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
2.7	3.174	3.172	+0.002
2.8	3.230	3.230	+0.000
2.9	3.289	3.292	-0.003
3.0	3.355	3.359	-0.004
3.1	3.424	3.431	-0.007
3.2	3.501	3.509	-0.008
3.3	3.583	3.594	-0.011
3.4	3.673	3.687	-0.014
3.5	3.778	3.788	-0.010
3.6	3.896	3.900	-0.004
3.7	4.041	4.026	+0.015
3.8	4.227	4.173	+0.054
3.9	4.505	4.351	+0.154
4.0	5.066	4.592	+0.474
4.2	7.814	7.403	+0.411
4.3	8.109	8.052	+0.057
4.4	8.309	8.312	-0.003
4.5	8.468	8.485	-0.017
4.6	8.604	8.621	-0.017
4.7	8.725	8.737	-0.012
4.8	8.838	8.842	-0.004
4.9	8.945	8.942	+0.003
5.0	9.048	9.040	+0.008
5.1	9.149	9.138	+0.011
5.2	9.249	9.240	+0.009
5.3	9.352	9.346	+0.006
5.4	9.457	9.459	-0.002
5.5	9.567	9.578	-0.011
5.6	9.687	9.701	-0.014
5.7	9.809	9.825	-0.016
5.8	9.939	9.947	-0.008
5.9	10.074	10.064	+0.010
6.0	10.208	10.175	+0.033

<u>Spezies</u>	<u>log β</u>
1 PC ₂ 0 H	0.0000
1 PC ₂ 1 H	10.1273
1 PC ₂ 2 H	19.1867
1 PC ₂ 3 H	27.9487
1 PC ₂ 4 H	31.9800
1 PC ₂ 5 H	35.1932
1 PC ₂ 6 H	37.5823
0 PC ₂ 1 H	0.0000
0 PC ₂ -1 H	-13.7600

Sigma (pH fit) = 0.003852

Tab. 11.1.3b: Titrationsdaten einer Messung von Cadmium(II) und PC_2 (1:1) in 1 M KNO_3 und berechnete Komplexbildungskonstanten

<i>Startvolumen</i>	<i>96.79000</i>
<i>Normalität der Base</i>	<i>0.10160</i>
<i>mmol an zugegebener Säure</i>	<i>0.14850</i>
<i>Titrationenpunkte</i>	<i>90</i>

Komponenten:

<i>1 PC_2</i>	<i>0.10070 mmol</i>
<i>2 Cd</i>	<i>0.10065 mmol</i>
<i>3 H</i>	<i>0.60440 mmol</i>

<i>ml Lauge (KOH)</i>	<i>gemessener pH-Wert</i>	<i>berechneter pH-Wert</i>	<i>Differenz (gem.–ber.)</i>
0.00	2.647	2.648	-0.001
0.10	2.666	2.666	+0.000
0.20	2.684	2.684	+0.000
0.30	2.703	2.702	+0.001
0.40	2.722	2.722	+0.000
0.50	2.742	2.742	+0.000
0.60	2.762	2.762	-0.000
0.70	2.784	2.783	+0.001
0.80	2.805	2.805	-0.000
0.90	2.828	2.828	-0.000
1.00	2.851	2.852	-0.001
1.10	2.877	2.876	+0.001
1.20	2.902	2.902	+0.000
1.40	2.955	2.956	-0.001
1.60	3.014	3.014	+0.000
1.80	3.075	3.077	-0.002
2.00	3.142	3.145	-0.003
2.20	3.217	3.219	-0.002
2.40	3.296	3.299	-0.003
2.60	3.382	3.386	-0.004
2.80	3.479	3.480	-0.001
2.90	3.528	3.530	-0.002
3.00	3.582	3.580	+0.002
3.10	3.636	3.632	+0.004
3.20	3.688	3.683	+0.005
3.30	3.736	3.731	+0.005
3.40	3.778	3.775	+0.003
3.50	3.817	3.816	+0.001
3.60	3.850	3.853	-0.003

ml Lauge (KOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
3.70	3.884	3.888	-0.004
3.80	3.918	3.922	-0.004
3.90	3.952	3.955	-0.003
4.00	3.986	3.988	-0.002
4.10	4.021	4.022	-0.001
4.20	4.058	4.057	+0.001
4.30	4.096	4.094	+0.002
4.40	4.134	4.133	+0.001
4.50	4.178	4.174	+0.004
4.60	4.224	4.219	+0.005
4.70	4.273	4.267	+0.006
4.80	4.322	4.319	+0.003
4.90	4.378	4.376	+0.002
5.00	4.439	4.439	-0.000
5.10	4.506	4.509	-0.003
5.20	4.581	4.585	-0.004
5.30	4.663	4.670	-0.007
5.40	4.756	4.765	-0.009
5.50	4.861	4.870	-0.009
5.600	4.985	4.990	-0.005
5.700	5.128	5.128	+0.000
5.800	5.309	5.295	+0.014
5.900	5.542	5.510	+0.032
6.000	5.913	5.824	+0.089
6.200	7.187	7.067	+0.120
6.250	7.414	7.347	+0.067
6.300	7.611	7.587	+0.024
6.350	7.797	7.799	-0.002
6.400	7.966	7.990	-0.024
6.450	8.129	8.161	-0.032
6.500	8.276	8.315	-0.039
6.550	8.423	8.456	-0.033
6.600	8.561	8.586	-0.025
6.650	8.691	8.707	-0.016
6.700	8.816	8.823	-0.007
6.750	8.940	8.936	+0.004
6.800	9.060	9.048	+0.012
6.850	9.175	9.159	+0.016
6.900	9.288	9.271	+0.017
6.950	9.400	9.383	+0.017
7.000	9.508	9.494	+0.014
7.050	9.614	9.603	+0.011
7.100	9.714	9.707	+0.007
7.125	9.763	9.756	+0.007
7.150	9.807	9.804	+0.003
7.175	9.853	9.849	+0.004
7.200	9.893	9.893	+0.000
7.225	9.935	9.934	+0.001

ml Lauge (KOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
7.250	9.974	9.974	+0.000
7.275	10.011	10.011	−0.000
7.300	10.040	10.047	−0.007
7.350	10.108	10.114	−0.006
7.400	10.170	10.174	−0.004
7.450	10.226	10.229	−0.003
7.500	10.279	10.280	−0.001
7.550	10.324	10.326	−0.002
7.600	10.366	10.369	−0.003
7.650	10.405	10.409	−0.004
7.700	10.443	10.445	−0.002
7.750	10.476	10.480	−0.004
7.800	10.508	10.512	−0.004

<u>Spezies</u>	<u>log β</u>
1 PC ₂ 0 Cd 0 H	0.0000
1 PC ₂ 0 Cd 1 H	10.0400
1 PC ₂ 0 Cd 2 H	19.0700
1 PC ₂ 0 Cd 3 H	27.8200
1 PC ₂ 0 Cd 4 H	31.8300
1 PC ₂ 0 Cd 5 H	35.0100
1 PC ₂ 0 Cd 6 H	37.4000
0 PC ₂ 1 Cd 0 H	0.0000
1 PC ₂ 1 Cd 6 H	40.7036
1 PC ₂ 1 Cd 5 H	37.8403
3 PC ₂ 3 Cd 6 H	86.8577
3 PC ₂ 3 Cd 5 H	82.4585
3 PC ₂ 3 Cd 4 H	77.4222
2 PC ₂ 2 Cd 2 H	45.5813
2 PC ₂ 2 Cd 1 H	36.6423
1 PC ₂ 1 Cd 0 H	11.6846
0 PC ₂ 0 Cd 1 H	0.0000
0 PC ₂ 0 Cd −1 H	−13.7600

Sigma (pH fit) = 0.003861

Tab. 11.1.3c: Titrationsdaten einer Messung von Cadmium(II) und PC_2 (2:3) in 1 M KNO_3 und berechnete Komplexbildungskonstanten

<i>Startvolumen</i>	<i>51.81000</i>
<i>Normalität der Base</i>	<i>0.10160</i>
<i>mmol an zugegebener Säure</i>	<i>0.12340</i>
<i>Titrationenpunkte</i>	<i>105</i>

Komponenten:

<i>1 PC_2</i>	<i>0.10070 mmol</i>
<i>2 Cd</i>	<i>0.06710 mmol</i>
<i>3 H</i>	<i>0.60440 mmol</i>

<i>ml Lauge (KOH)</i>	<i>gemessener pH-Wert</i>	<i>berechneter pH-Wert</i>	<i>Differenz (gem.–ber.)</i>
0.00	2.444	2.446	−0.002
0.10	2.464	2.467	−0.003
0.20	2.486	2.488	−0.002
0.30	2.508	2.510	−0.002
0.40	2.530	2.533	−0.003
0.50	2.554	2.556	−0.002
0.60	2.579	2.580	−0.001
0.70	2.605	2.606	−0.001
0.80	2.630	2.632	−0.002
0.90	2.659	2.659	−0.000
1.00	2.688	2.687	+0.001
1.10	2.718	2.717	+0.001
1.20	2.748	2.747	+0.001
1.30	2.782	2.779	+0.003
1.40	2.816	2.812	+0.004
1.50	2.850	2.847	+0.003
1.60	2.887	2.883	+0.004
1.70	2.924	2.921	+0.003
1.80	2.963	2.960	+0.003
1.90	3.005	3.001	+0.004
2.00	3.048	3.043	+0.005
2.10	3.093	3.088	+0.005
2.20	3.139	3.134	+0.005
2.30	3.186	3.183	+0.003
2.40	3.237	3.233	+0.004
2.50	3.288	3.286	+0.002
2.60	3.340	3.340	−0.000
2.70	3.395	3.396	−0.001
2.80	3.450	3.452	−0.002
2.90	3.504	3.506	−0.002
3.00	3.555	3.556	−0.001
3.05	3.579	3.579	−0.000

ml Lauge (KOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
3.10	3.600	3.601	-0.001
3.15	3.622	3.623	-0.001
3.20	3.643	3.643	+0.000
3.25	3.661	3.663	-0.002
3.30	3.681	3.682	-0.001
3.35	3.700	3.701	-0.001
3.40	3.719	3.719	-0.000
3.45	3.737	3.738	-0.001
3.50	3.755	3.756	-0.001
3.55	3.774	3.775	-0.001
3.60	3.795	3.794	+0.001
3.70	3.834	3.833	+0.001
3.80	3.874	3.873	+0.001
3.90	3.920	3.916	+0.004
4.00	3.969	3.962	+0.007
4.10	4.019	4.013	+0.006
4.20	4.079	4.068	+0.011
4.30	4.141	4.130	+0.011
4.40	4.209	4.199	+0.010
4.50	4.285	4.279	+0.006
4.60	4.371	4.369	+0.002
4.70	4.469	4.471	-0.002
4.80	4.571	4.586	-0.015
4.90	4.694	4.714	-0.020
4.90	4.770	4.783	-0.013
5.00	4.851	4.857	-0.006
5.05	4.939	4.938	+0.001
5.10	5.037	5.026	+0.011
5.15	5.144	5.126	+0.018
5.20	5.255	5.238	+0.017
5.25	5.372	5.360	+0.012
5.30	5.487	5.487	-0.000
5.35	5.596	5.610	-0.014
5.40	5.705	5.726	-0.021
5.45	5.816	5.837	-0.021
5.50	5.929	5.945	-0.016
5.55	6.053	6.056	-0.003
5.60	6.191	6.174	+0.017
5.65	6.345	6.305	+0.040
5.70	6.519	6.462	+0.057
5.75	6.712	6.667	+0.045
5.80	6.934	6.976	-0.042
5.85	7.246	7.487	-0.241
5.90	7.799	7.945	-0.146
5.95	8.203	8.229	-0.026
6.00	8.440	8.434	+0.006
6.05	8.609	8.598	+0.011
6.10	8.747	8.738	+0.009

ml Lauge (KOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
6.12	8.806	8.800	+0.006
6.15	8.862	8.860	+0.002
6.17	8.916	8.916	+0.000
6.20	8.967	8.969	-0.002
6.25	9.063	9.068	-0.005
6.30	9.153	9.159	-0.006
6.35	9.237	9.245	-0.008
6.40	9.320	9.326	-0.006
6.45	9.401	9.404	-0.003
6.50	9.479	9.481	-0.002
6.55	9.559	9.558	+0.001
6.60	9.638	9.635	+0.003
6.65	9.717	9.713	+0.004
6.70	9.799	9.794	+0.005
6.75	9.880	9.875	+0.005
6.80	9.961	9.958	+0.003
6.85	10.040	10.041	-0.001
6.90	10.120	10.122	-0.002
6.95	10.196	10.199	-0.003
7.00	10.268	10.271	-0.003
7.05	10.336	10.338	-0.002
7.10	10.399	10.399	-0.000
7.15	10.454	10.455	-0.001
7.20	10.508	10.507	+0.001
7.25	10.557	10.555	+0.002

<u>Spezies</u>	<u>log β</u>
1 PC ₂ 0 Cd 0 H	0.0000
1 PC ₂ 0 Cd 1 H	10.0400
1 PC ₂ 0 Cd 2 H	19.0700
1 PC ₂ 0 Cd 3 H	27.8200
1 PC ₂ 0 Cd 4 H	31.8300
1 PC ₂ 0 Cd 5 H	35.0100
1 PC ₂ 0 Cd 6 H	37.4000
0 PC ₂ 1 Cd 0 H	0.0000
1 PC ₂ 1 Cd 6 H	39.8211
1 PC ₂ 1 Cd 5 H	36.9275
3 PC ₂ 3 Cd 6 H	87.1607
3 PC ₂ 3 Cd 5 H	82.3155
3 PC ₂ 3 Cd 4 H	77.6170
3 PC ₂ 2 Cd 4 H	71.9252
3 PC ₂ 2 Cd 3 H	63.3188
3 PC ₂ 2 Cd 2 H	53.9218
3 PC ₂ 2 Cd 1 H	44.3040
3 PC ₂ 2 Cd 0 H	33.2771
0 PC ₂ 0 Cd 1 H	0.0000
0 PC ₂ 0 Cd -1 H	-13.7600

Sigma (pH fit) = 0.004322

Tab. 10.1.3d: Titrationsdaten einer Messung von Cadmium und PC_2 (1:2) in 1 M KNO_3 und berechnete Komplexbildungskonstanten

<i>Startvolumen</i>	<i>59.52000</i>
<i>Normalität der Base</i>	<i>0.10160</i>
<i>mmol an zugegebener Säure</i>	<i>0.06660</i>
<i>Titrationenpunkte</i>	<i>99</i>

Komponenten:

<i>1 PC_2</i>	<i>0.12280 mmol</i>
<i>2 Cd</i>	<i>0.06014 mmol</i>
<i>3 H</i>	<i>0.73670 mmol</i>

ml Lauge (KOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
0.00	2.591	2.592	−0.001
0.10	2.613	2.614	−0.001
0.20	2.637	2.637	−0.000
0.30	2.660	2.661	−0.001
0.40	2.686	2.686	+0.000
0.50	2.711	2.711	−0.000
0.60	2.737	2.738	−0.001
0.70	2.764	2.765	−0.001
0.80	2.792	2.793	−0.001
0.90	2.821	2.821	−0.000
1.00	2.851	2.851	−0.000
1.10	2.882	2.882	+0.000
1.20	2.914	2.914	+0.000
1.30	2.946	2.947	−0.001
1.40	2.981	2.981	+0.000
1.50	3.017	3.016	+0.001
1.60	3.053	3.052	+0.001
1.70	3.090	3.089	+0.001
1.80	3.129	3.127	+0.002
1.90	3.169	3.167	+0.002
2.00	3.210	3.208	+0.002
2.10	3.252	3.250	+0.002
2.20	3.296	3.293	+0.003
2.30	3.340	3.338	+0.002
2.40	3.386	3.384	+0.002
2.50	3.433	3.432	+0.001
2.60	3.482	3.480	+0.002
2.70	3.531	3.529	+0.002
2.80	3.578	3.576	+0.002
2.90	3.622	3.622	−0.000
3.00	3.665	3.665	−0.000

ml Lauge (KOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
3.10	3.702	3.705	-0.003
3.20	3.739	3.743	-0.004
3.30	3.774	3.779	-0.005
3.40	3.812	3.815	-0.003
3.50	3.847	3.851	-0.004
3.60	3.886	3.888	-0.002
3.70	3.927	3.926	+0.001
3.80	3.969	3.967	+0.002
3.90	4.014	4.010	+0.004
4.00	4.062	4.057	+0.005
4.10	4.116	4.108	+0.008
4.20	4.175	4.166	+0.009
4.30	4.238	4.231	+0.007
4.40	4.310	4.306	+0.004
4.50	4.390	4.393	-0.003
4.60	4.481	4.493	-0.012
4.70	4.587	4.607	-0.020
4.80	4.712	4.731	-0.019
4.90	4.860	4.864	-0.004
5.05	5.037	5.007	+0.030
5.35	5.637	5.560	+0.077
5.45	5.840	5.814	+0.026
5.56	6.077	6.086	-0.009
5.55	6.200	6.217	-0.017
5.60	6.327	6.341	-0.014
5.65	6.450	6.457	-0.007
5.70	6.568	6.567	+0.001
5.75	6.678	6.673	+0.005
5.80	6.785	6.776	+0.009
5.85	6.888	6.878	+0.010
5.90	6.988	6.981	+0.007
5.95	7.091	7.086	+0.005
6.00	7.192	7.195	-0.003
6.05	7.299	7.307	-0.008
6.10	7.410	7.425	-0.015
6.15	7.531	7.549	-0.018
6.20	7.665	7.680	-0.015
6.25	7.814	7.819	-0.005
6.30	7.981	7.969	+0.012
6.35	8.157	8.129	+0.028
6.40	8.331	8.297	+0.034
6.45	8.489	8.464	+0.025
6.50	8.620	8.615	+0.005
6.55	8.737	8.744	-0.007
6.60	8.837	8.853	-0.016
6.65	8.928	8.946	-0.018
6.70	9.007	9.026	-0.019
6.75	9.084	9.098	-0.014

ml Lauge (KOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
6.80	9.154	9.164	-0.010
6.85	9.220	9.226	-0.006
6.90	9.285	9.284	+0.001
6.95	9.347	9.341	+0.006
7.00	9.410	9.397	+0.013
7.05	9.469	9.454	+0.015
7.10	9.528	9.511	+0.017
7.15	9.587	9.571	+0.016
7.20	9.643	9.633	+0.010
7.25	9.702	9.697	+0.005
7.30	9.761	9.764	-0.003
7.35	9.824	9.832	-0.008
7.40	9.885	9.901	-0.016
7.45	9.946	9.968	-0.022
7.50	10.006	10.034	-0.028
7.55	10.069	10.097	-0.028
7.60	10.132	10.157	-0.025
7.70	10.252	10.267	-0.015
7.75	10.309	10.318	-0.009
7.80	10.365	10.365	-0.000

<u>Spezies</u>	<u>log β</u>
1 PC ₂ 0 Cd 0 H	0.0000
1 PC ₂ 0 Cd 1 H	10.0400
1 PC ₂ 0 Cd 2 H	19.0700
1 PC ₂ 0 Cd 3 H	27.8200
1 PC ₂ 0 Cd 4 H	31.8300
1 PC ₂ 0 Cd 5 H	35.0100
1 PC ₂ 0 Cd 6 H	37.4000
0 PC ₂ 1 Cd 0 H	0.0000
1 PC ₂ 1 Cd 6 H	40.4288
1 PC ₂ 1 Cd 5 H	37.3314
3 PC ₂ 3 Cd 6 H	86.8490
4 PC ₂ 2 Cd 8 H	108.5818
4 PC ₂ 2 Cd 7 H	102.1139
4 PC ₂ 2 Cd 6 H	95.1153
4 PC ₂ 2 Cd 5 H	87.2725
2 PC ₂ 1 Cd 2 H	37.4839
2 PC ₂ 1 Cd 1 H	28.2294
2 PC ₂ 1 Cd 0 H	17.7404
0 PC ₂ 0 Cd 1 H	0.0000
0 PC ₂ 0 Cd -1 H	-13.7600

Sigma (pH fit) = 0.007306

11.1.4 Titrationsen zum System Cadmium(II)-dmsa

Tab. 11.1.4a: Titrationsdaten einer Messung von dmsa in 1 M KNO₃ und berechnete Protonierungskonstanten

<i>Startvolumen</i>	<i>50.00000</i>
<i>Normalität der Base</i>	<i>0.10500</i>
<i>mmol an zugegebener Säure</i>	<i>0.10040</i>
<i>Titrationpunkte</i>	<i>52</i>

Komponenten:

<i>1 dmsa</i>	<i>0.15000 mmol</i>
<i>2 H</i>	<i>0.60000 mmol</i>

<i>ml Lauge (KOH)</i>	<i>gemessener pH-Wert</i>	<i>berechneter pH-Wert</i>	<i>Differenz (gem.–ber.)</i>
0.0	2.432	2.430	+0.002
0.2	2.478	2.471	+0.007
0.4	2.520	2.515	+0.005
0.6	2.566	2.562	+0.004
0.8	2.615	2.612	+0.003
1.0	2.667	2.665	+0.002
1.2	2.723	2.723	+0.000
1.4	2.774	2.785	-0.011
1.6	2.850	2.852	-0.002
1.8	2.923	2.925	-0.002
2.0	3.000	3.005	-0.005
2.2	3.086	3.092	-0.006
2.3	3.134	3.139	-0.005
2.4	3.183	3.188	-0.005
2.5	3.235	3.240	-0.005
2.6	3.289	3.294	-0.005
2.7	3.349	3.352	-0.003
2.8	3.423	3.413	+0.010
2.9	3.480	3.479	+0.001
3.0	3.556	3.550	+0.006
3.1	3.639	3.627	+0.012
3.2	3.734	3.713	+0.021
3.4	3.982	3.925	+0.057
3.6	4.444	4.251	+0.193
4.0	8.521	8.451	+0.070
4.1	8.700	8.672	+0.028

ml Lauge (KOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
4.2	8.851	8.840	+0.011
4.3	8.977	8.981	-0.004
4.4	9.097	9.107	-0.010
4.5	9.214	9.225	-0.011
4.6	9.326	9.339	-0.013
4.7	9.442	9.453	-0.011
4.8	9.566	9.570	-0.004
4.9	9.692	9.691	+0.001
5.0	9.828	9.819	+0.009
5.1	9.968	9.954	+0.014
5.2	10.112	10.092	+0.020
5.3	10.245	10.227	+0.018
5.4	10.365	10.350	+0.015
5.6	10.559	10.554	+0.005
5.8	10.708	10.706	+0.002
6.0	10.825	10.825	+0.000
6.2	10.918	10.920	-0.002
6.4	10.997	11.000	-0.003
6.6	11.066	11.068	-0.002
6.8	11.124	11.127	-0.003
7.0	11.176	11.180	-0.004
7.2	11.225	11.227	-0.002
7.4	11.269	11.269	-0.000
7.6	11.308	11.308	-0.000
7.8	11.346	11.344	+0.002
8.0	11.379	11.377	+0.002

<u>Spezies</u>	<u>log β</u>	
1 dmsa 0 H	0.0000	
1 dmsa 1 H	11.6710	
1 dmsa 2 H	20.9522	
1 dmsa 3 H	24.3610	
1 dmsa 4 H	26.8017	
0 dmsa 1 H	0.0000	
0 dmsa -1 H	-13.7600	
		<u>Sigma (pH fit) = 0.005632</u>

Tab. 11.1.4b: Titrationsdaten einer Messung von Cadmium(II) mit dmsa (1:2) in 1 M KNO₃ und berechnete Komplexbildungskonstanten

<i>Startvolumen</i>	<i>51.85000</i>
<i>Normalität der Base</i>	<i>0.10500</i>
<i>mmol an zugegebener Säure</i>	<i>-0.63000</i>
<i>Titrationenpunkte</i>	<i>66</i>

Komponenten:

<i>1 dmsa</i>	<i>0.22400 mmol</i>
<i>2 Cd</i>	<i>0.11190 mmol</i>
<i>3 H</i>	<i>0.89600 mmol</i>

<i>ml Lauge (KOH)</i>	<i>gemessener pH-Wert</i>	<i>berechneter pH-Wert</i>	<i>Differenz (gem.-ber.)</i>
0.35	8.039	8.134	-0.095
0.40	8.225	8.245	-0.020
0.45	8.362	8.353	+0.009
0.50	8.475	8.454	+0.021
0.55	8.568	8.548	+0.020
0.60	8.649	8.634	+0.015
0.65	8.724	8.711	+0.013
0.70	8.791	8.783	+0.008
0.75	8.852	8.848	+0.004
0.80	8.909	8.909	+0.000
0.85	8.966	8.966	+0.000
0.90	9.016	9.020	-0.004
0.95	9.067	9.071	-0.004
1.00	9.114	9.120	-0.006
1.05	9.163	9.167	-0.004
1.10	9.207	9.213	-0.006
1.15	9.253	9.258	-0.005
1.20	9.299	9.302	-0.003
1.25	9.342	9.346	-0.004
1.30	9.386	9.389	-0.003
1.35	9.430	9.432	-0.002
1.40	9.474	9.475	-0.001
1.45	9.518	9.518	-0.000
1.50	9.564	9.562	+0.002
1.55	9.608	9.606	+0.002
1.60	9.653	9.651	+0.002
1.65	9.701	9.696	+0.005
1.70	9.746	9.743	+0.003
1.75	9.794	9.790	+0.004
1.80	9.843	9.839	+0.004
1.85	9.892	9.888	+0.004
1.90	9.943	9.939	+0.004
1.95	9.993	9.990	+0.003

ml Lauge (KOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.-ber.)
2.00	10.044	10.043	+0.001
2.05	10.098	10.096	+0.002
2.10	10.150	10.149	+0.001
2.15	10.203	10.203	+0.000
2.20	10.255	10.256	-0.001
2.25	10.308	10.308	-0.000
2.30	10.360	10.360	+0.000
2.35	10.409	10.410	-0.001
2.40	10.456	10.458	-0.002
2.45	10.500	10.505	-0.005
2.50	10.546	10.549	-0.003
2.60	10.629	10.631	-0.002
2.70	10.703	10.706	-0.003
2.80	10.771	10.773	-0.002
2.90	10.833	10.833	+0.000
3.00	10.887	10.887	-0.000
3.10	10.938	10.937	+0.001
3.20	10.982	10.982	+0.000
3.30	11.024	11.023	+0.001
3.40	11.062	11.062	+0.000
3.50	11.097	11.097	+0.000
3.60	11.129	11.130	-0.001
3.70	11.160	11.161	-0.001
3.80	11.188	11.189	-0.001
3.90	11.215	11.216	-0.001
4.00	11.241	11.242	-0.001
4.10	11.264	11.266	-0.002
4.20	11.286	11.289	-0.003
4.30	11.310	11.311	-0.001
4.40	11.329	11.331	-0.002
4.50	11.349	11.351	-0.002
4.60	11.367	11.370	-0.003
4.70	11.384	11.388	-0.004

<u>Spezies</u>	<u>log β</u>	
1 dmsa 0 Cd 0 H	0.0000	
1 dmsa 0 Cd 1 H	11.7000	
1 dmsa 0 Cd 2 H	20.9900	
1 dmsa 0 Cd 3 H	24.4100	
1 dmsa 0 Cd 4 H	26.7900	
0 dmsa 1 Cd 0 H	0.0000	
1 dmsa 1 Cd 0 H	12.9980	
1 dmsa 1 Cd 1 H	20.2823	
2 dmsa 1 Cd 0 H	17.6997	
2 dmsa 1 Cd 1 H	26.5279	
0 dmsa 0 Cd 1 H	0.0000	
0 dmsa 0 Cd -1 H	-13.7600	
		<u>Sigma (pH fit) = 0.004096</u>

Tab. 11.1.4c: Titrationsdaten einer Messung von Cadmium(II) mit dmsa (1:3) in 1 M KNO₃ und berechnete Komplexbildungskonstanten

<i>Startvolumen</i>	<i>50.25000</i>
<i>Normalität der Base</i>	<i>0.10500</i>
<i>mmol an zugegebener Säure</i>	<i>-0.52600</i>
<i>Titrationpunkte</i>	<i>67</i>

Komponenten:

<i>1 dmsa</i>	<i>0.22700 mmol</i>
<i>2 Cd</i>	<i>0.07545 mmol</i>
<i>3 H</i>	<i>0.90800 mmol</i>

<i>ml Lauge (KOH)</i>	<i>gemessener pH-Wert</i>	<i>berechneter pH-Wert</i>	<i>Differenz (gem.-ber.)</i>
0.70	7.980	8.054	-0.074
0.75	8.156	8.168	-0.012
0.80	8.289	8.277	+0.012
0.85	8.397	8.378	+0.019
0.90	8.489	8.471	+0.018
0.95	8.568	8.555	+0.013
1.00	8.639	8.631	+0.008
1.05	8.703	8.699	+0.004
1.10	8.762	8.762	+0.000
1.15	8.816	8.820	-0.004
1.20	8.869	8.873	-0.004
1.25	8.918	8.924	-0.006
1.30	8.967	8.971	-0.004
1.35	9.011	9.017	-0.006
1.40	9.055	9.060	-0.005
1.45	9.099	9.102	-0.003
1.50	9.139	9.143	-0.004
1.55	9.180	9.183	-0.003
1.60	9.220	9.222	-0.002
1.65	9.261	9.261	+0.000
1.70	9.302	9.299	+0.003
1.75	9.340	9.338	+0.002
1.80	9.379	9.376	+0.003
1.85	9.420	9.415	+0.005
1.90	9.459	9.454	+0.005
1.95	9.499	9.494	+0.005
2.00	9.540	9.534	+0.006
2.05	9.580	9.576	+0.004
2.10	9.623	9.618	+0.005
2.15	9.667	9.662	+0.005
2.20	9.711	9.707	+0.004

ml Lauge (KOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
2.25	9.756	9.753	+0.003
2.30	9.804	9.801	+0.003
2.35	9.851	9.851	-0.000
2.40	9.900	9.903	-0.003
2.45	9.952	9.956	-0.004
2.50	10.005	10.011	-0.006
2.55	10.061	10.067	-0.006
2.60	10.118	10.125	-0.007
2.65	10.175	10.182	-0.007
2.70	10.235	10.240	-0.005
2.75	10.292	10.297	-0.005
2.80	10.350	10.352	-0.002
2.85	10.405	10.405	-0.000
2.90	10.456	10.457	-0.001
2.95	10.505	10.505	-0.000
3.00	10.546	10.552	-0.006
3.05	10.591	10.595	-0.004
3.10	10.632	10.637	-0.005
3.15	10.671	10.676	-0.005
3.20	10.708	10.712	-0.004
3.25	10.743	10.747	-0.004
3.30	10.777	10.779	-0.002
3.35	10.809	10.810	-0.001
3.40	10.840	10.839	+0.001
3.45	10.868	10.867	+0.001
3.50	10.896	10.894	+0.002
3.55	10.919	10.919	+0.000
3.60	10.943	10.942	+0.001
3.65	10.966	10.965	+0.001
3.70	10.988	10.987	+0.001
3.75	11.009	11.008	+0.001
3.80	11.029	11.028	+0.001
3.85	11.049	11.047	+0.002
3.90	11.068	11.065	+0.003
3.95	11.085	11.083	+0.002
4.00	11.103	11.100	+0.003

<u>Spezies</u>	<u>log β</u>
1 dmsa 0 Cd 0 H	0.0000
1 dmsa 0 Cd 1 H	11.7000
1 dmsa 0 Cd 2 H	20.9900
1 dmsa 0 Cd 3 H	24.4100
1 dmsa 0 Cd 4 H	26.7900
0 dmsa 1 Cd 0 H	0.0000
1 dmsa 1 Cd 0 H	13.2034
1 dmsa 1 Cd 1 H	20.6157
2 dmsa 1 Cd 0 H	17.1494
3 dmsa 1 Cd 2 H	41.2450
3 dmsa 1 Cd 1 H	32.1716
0 dmsa 0 Cd 1 H	0.0000
0 dmsa 0 Cd -1 H	-13.7600

Sigma (pH fit) = 0.003864

Tab. 11.1.4d: Titrationsdaten einer Messung von Cadmium(II) mit dmsa (1:4) in 1 M KNO₃ und berechnete Komplexbildungskonstanten

<i>Startvolumen</i>	<i>51.95000</i>
<i>Normalität der Base</i>	<i>0.10500</i>
<i>mmol an zugegebener Säure</i>	<i>-0.52960</i>
<i>Titrationpunkte</i>	<i>70</i>

Komponenten:

<i>1 dmsa</i>	<i>0.22900 mmol</i>
<i>2 Cd</i>	<i>0.05720 mmol</i>
<i>3 H</i>	<i>0.91600 mmol</i>

<i>ml Lauge (KOH)</i>	<i>gemessener pH-Wert</i>	<i>berechneter pH-Wert</i>	<i>Differenz (gem.-ber.)</i>
0.40	8.027	8.069	-0.042
0.45	8.172	8.182	-0.010
0.50	8.291	8.284	+0.007
0.55	8.382	8.375	+0.007
0.60	8.465	8.457	+0.008
0.65	8.536	8.530	+0.006
0.70	8.600	8.596	+0.004
0.75	8.660	8.657	+0.003
0.80	8.715	8.712	+0.003
0.85	8.766	8.764	+0.002
0.90	8.815	8.813	+0.002

ml Lauge (KOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.–ber.)
0.95	8.861	8.859	+0.002
1.00	8.905	8.903	+0.002
1.05	8.949	8.946	+0.003
1.10	8.989	8.987	+0.002
1.15	9.028	9.027	+0.001
1.20	9.068	9.066	+0.002
1.25	9.108	9.105	+0.003
1.30	9.145	9.143	+0.002
1.35	9.182	9.180	+0.002
1.40	9.219	9.218	+0.001
1.45	9.256	9.256	+0.000
1.50	9.293	9.293	-0.000
1.55	9.330	9.331	-0.001
1.60	9.368	9.370	-0.002
1.65	9.405	9.408	-0.003
1.70	9.442	9.447	-0.005
1.75	9.481	9.487	-0.006
1.80	9.522	9.528	-0.006
1.85	9.562	9.570	-0.008
1.90	9.602	9.613	-0.011
1.95	9.645	9.657	-0.012
2.00	9.691	9.702	-0.011
2.05	9.736	9.748	-0.012
2.10	9.784	9.796	-0.012
2.15	9.834	9.845	-0.011
2.20	9.885	9.896	-0.011
2.25	9.941	9.948	-0.007
2.30	9.998	10.002	-0.004
2.35	10.054	10.056	-0.002
2.40	10.113	10.110	+0.003
2.45	10.172	10.165	+0.007
2.50	10.232	10.220	+0.012
2.55	10.287	10.273	+0.014
2.60	10.343	10.325	+0.018
2.65	10.394	10.376	+0.018
2.70	10.443	10.424	+0.019
2.75	10.489	10.470	+0.019
2.80	10.531	10.513	+0.018
2.85	10.571	10.555	+0.016
2.90	10.610	10.594	+0.016
2.95	10.646	10.631	+0.015
3.00	10.680	10.666	+0.014
3.10	10.742	10.731	+0.011
3.20	10.798	10.789	+0.009
3.30	10.848	10.842	+0.006
3.40	10.894	10.890	+0.004
3.50	10.936	10.934	+0.002
3.60	10.975	10.974	+0.001

ml Lauge (KOH)	gemessener pH-Wert	berechneter pH-Wert	Differenz (gem.-ber.)
3.70	11.011	11.011	-0.000
3.80	11.043	11.046	-0.003
3.90	11.075	11.078	-0.003
4.00	11.105	11.109	-0.004
4.10	11.133	11.137	-0.004
4.20	11.158	11.164	-0.006
4.30	11.183	11.190	-0.007
4.40	11.207	11.214	-0.007
4.50	11.229	11.237	-0.008
4.60	11.249	11.259	-0.010
4.70	11.269	11.280	-0.011

<u>Spezies</u>	<u>log β</u>	
1 dmsa 0 Cd 0 H	0.0000	
1 dmsa 0 Cd 1 H	11.7000	
1 dmsa 0 Cd 2 H	20.9900	
1 dmsa 0 Cd 3 H	24.4100	
1 dmsa 0 Cd 4 H	26.7900	
0 dmsa 1 Cd 0 H	0.0000	<u>Sigma (pH fit) = 0.008471</u>
1 dmsa 1 Cd 0 H	13.0882	
1 dmsa 1 Cd 1 H	20.5461	
3 dmsa 1 Cd 2 H	41.7144	
3 dmsa 1 Cd 1 H	32.3266	
3 dmsa 1 Cd 0 H	20.8644	
0 dmsa 0 Cd 1 H	0.0000	
0 dmsa 0 Cd -1 H	-13.7600	

11.2 Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse

Tab. 11.2.1a: Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von $[\text{Cd}_3\text{cit}_2(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cd}_3\text{O}_{20}$
Molmasse	823.37
Temperatur [K]	296(2)
Wellenlänge [Å]	0.71069
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	$a = 12.549(1) \text{ \AA}$ $b = 10.265(1) \text{ \AA}$ $c = 18.006(1) \text{ \AA}$ $\beta = 108.98(2)^\circ$
Z	4
Zellvolumen [Å ³]	2193.4
Röntgenogr. Dichte [g/cm ³]	2.493
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.93
Kristallabmessungen [mm]	0.65 x 0.61 x 0.44
Gemessener 2θ-Bereich	$3.4^\circ \leq 2\theta \leq 54.0^\circ$
Gemessene Reflexe	5276
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4585
Zahl der Parameter	316
Absorptions-Korrektur	empirisch (ψ -Scan)
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F
R	0.0324
R _w	0.0373
Maximale Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	+1.44
Minimale Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	-0.62

Tab. 11.2.1b: Atomkoordinaten mit Standardabweichungen (in Klammern) von $[\text{Cd}_3\text{cit}_2(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Atom	x	y	z
Cd(1)	0.67041(2)	0.56263(3)	0.38650(2)
Cd(2)	0.66278(3)	0.45805(3)	0.13676(2)
Cd(3)	0.65267(3)	0.25005(3)	0.57597(2)
O(11)	0.8087(3)	0.7091(3)	0.3663(2)
O(12)	0.9723(3)	0.8016(3)	0.3889(2)
O(13)	0.9842(3)	0.1026(3)	0.3718(3)
O(14)	0.8303(3)	0.1913(3)	0.3798(3)
O(15)	0.7085(3)	0.4654(3)	0.2807(2)
O(16)	0.8430(3)	0.4411(3)	0.2286(2)
O(17)	0.8468(3)	0.4436(3)	0.4289(2)
O(21)	0.2881(3)	0.3389(3)	0.4946(2)
O(22)	0.4734(3)	0.3352(3)	0.5404(2)
O(23)	0.4363(4)	-0.0596(3)	0.3808(2)
O(24)	0.3657(3)	-0.0401(3)	0.2514(2)
O(25)	0.6494(3)	0.3523(3)	0.4554(2)
O(26)	0.5180(3)	0.4143(3)	0.3474(2)
O(27)	0.5577(3)	0.1293(3)	0.4630(2)
O(1W)	0.5609(3)	0.7218(3)	0.3093(2)
O(2W)	0.7166(5)	0.4346(4)	0.0294(3)
O(3W)	0.8089(3)	0.1273(3)	0.5871(2)
O(4W)	0.7578(4)	0.4371(3)	0.6081(2)
O(5W)	0.7007(3)	0.2692(3)	0.7101(2)
O(6W)	0.3755(3)	0.5292(4)	0.2137(2)
C(11)	0.9109(4)	0.7005(4)	0.3796(2)
C(12)	0.9706(4)	0.5733(4)	0.3828(3)
C(13)	0.9005(3)	0.4484(4)	0.3704(2)
C(14)	0.9803(4)	0.3331(4)	0.3789(3)
C(15)	0.9292(4)	0.2002(4)	0.3766(3)

Atom	x	y	z
C(16)	0.8100(4)	0.4502(4)	0.2874(2)
C(21)	0.3825(4)	0.3088(4)	0.4874(2)
C(22)	0.3778(4)	0.2423(4)	0.4114(3)
C(23)	0.4912(3)	0.2084(4)	0.4005(2)
C(24)	0.4718(4)	0.1374(4)	0.3217(2)
C(25)	0.4189(4)	0.0040(4)	0.3170(2)
C(26)	0.5573(4)	0.3334(4)	0.4010(2)

Tab. 11.2.2a: Kristalldaten und Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von $[\text{Cd}_3\text{cit}_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Cd}_3\text{O}_{24}$
Molmasse	895.41
Temperatur [K]	296(2)
Wellenlänge [Å]	0.71069
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	$a = 9.011(1) \text{ Å}$ $b = 10.451(1) \text{ Å}$ $c = 28.411(3) \text{ Å}$ $\beta = 94.38(2)^\circ$
Z	4
Zellvolumen [Å ³]	2667.8
Röntgenogr. Dichte [g/cm ³]	2.229
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.45
Kristallabmessungen [mm]	1.18 x 0.27 x 0.04
Gemessener 2θ-Bereich	$3.9^\circ \leq 2\theta \leq 52.0^\circ$
Gemessene Reflexe	5894
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	4196
Zahl der Parameter	355
Absorptions-Korrektur	empirisch (ψ -Scan)

Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F
R	0.0323
R _w	0.0309
Maximale Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	+0.70
Minimale Restelektronendichte [e/Å ⁻³]	-1.04

Tab. 11.2.2b: Atomkoordinaten mit Standardabweichungen (in Klammern) von
 $[\text{Cd}_3\text{cit}_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

Atom	x	y	z
Cd(1)	0.19088(4)	-0.25413(3)	0.03449(1)
Cd(2)	0.08376(4)	0.11258(3)	0.10345(1)
Cd(3)	0.12500(4)	0.27705(4)	0.31111(1)
O(11)	0.1639(4)	-0.0114(3)	0.0464(1)
O(12)	0.3084(4)	-0.0958(3)	-0.0042(1)
O(13)	0.2857(4)	0.5851(3)	-0.0067(1)
O(14)	0.2306(6)	0.5014(4)	0.0603(1)
O(15)	-0.0020(4)	0.2393(3)	0.0319(1)
O(16)	0.0728(4)	0.2612(3)	-0.0399(1)
O(17)	0.2693(4)	0.2527(3)	0.0749(1)
O(21)	0.2285(4)	-0.2314(3)	0.1122(1)
O(22)	0.4622(4)	-0.2201(4)	0.0959(1)
O(23)	0.3153(5)	0.1305(4)	0.3024(1)
O(24)	0.1551(5)	0.1511(4)	0.2413(1)
O(25)	0.0390(4)	-0.0434(3)	0.1581(1)
O(26)	0.1140(4)	-0.1731(3)	0.2161(1)
O(27)	0.3000(4)	0.0597(3)	0.1522(1)
O(1W)	-0.1708(4)	0.0843(4)	0.0963(1)
O(2W)	0.0240(6)	0.2811(4)	0.1484(2)
O(3W)	0.2459(5)	0.4407(4)	0.2786(1)

Atom	x	y	z
O(4W)	0.2435(4)	0.3239(4)	0.3855(1)
O(5W)	-0.0047(5)	0.1279(4)	0.3534(1)
O(6W)	0.7968(5)	0.1938(4)	0.2044(1)
O(7W)	0.8182(6)	0.4474(4)	0.1013(2)
O(8W)	0.2332(7)	0.4598(6)	0.1825(2)
O(9WA)	0.528(2)	0.222(1)	0.158(1)
O(9WB)	0.500(2)	0.243(1)	0.1762(5)
O(9WC)	0.554(2)	0.185(2)	0.141(1)
O(10W)	0.5042(6)	0.4963(4)	0.1361(2)
C(11)	0.2655(5)	0.0001(4)	0.0179(2)
C(12)	0.3400(5)	0.1261(4)	0.0101(2)
C(13)	0.2611(6)	0.2482(4)	0.0241(2)
C(14)	0.3434(5)	0.3649(4)	0.0059(2)
C(15)	0.2812(5)	0.4914(4)	0.0209(2)
C(16)	0.0994(5)	0.2504(4)	0.0043(2)
C(21)	0.3632(6)	-0.2033(4)	0.1228(2)
C(22)	0.4011(6)	-0.1510 (5)	0.1721(2)
C(23)	0.2992(5)	-0.0401(4)	0.1862(2)
C(24)	0.3596(6)	0.0043(5)	0.2358(2)
C(25)	0.2681(6)	0.1022(5)	0.2608(2)
C(26)	0.1395(6)	-0.0862(5)	0.1868(2)

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Jens Johanning
Jaderlangstraße 24, 26349 Jade
• 0 44 54 - 84 86
geb. am 16.4.1961 in Oldenburg
ledig, zwei Kinder

Schulbildung:

1967-1980 Besuch von Grundschule, Realschule und
Gymnasium in Oldenburg

Hochschulausbildung:

10/81-05/86 und
10/87-10/90 Diplom Chemie an der Uni Oldenburg

31.10.1990 Studienabschluß: Diplom (Note: sehr gut)

Zivildienst:

06/86-09/87 Rettungshelfer und Ausbilder für erste Hilfe beim
Malteser Hilfsdienst

Berufliche Tätigkeit:

01/91-12/93 Wissenschaftlicher Assistent bei Prof. Dr. Pohl

01/91-03/95 und
02/99-08/99 Arbeiten zur vorliegenden Dissertation

Erziehungsurlaub:

04/95-01/99 zur Betreuung meiner Kinder

Erklärung

Ich versichere hiermit, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt habe.

Oldenburg, den 12.8.1999