

Nové komplexany (X)
Polarografické sledovanie chelátov kyseliny
etyléndiamín-*N,N'*-dioctovej-*N,N'*-(α,α' -dipropiónovej)
s lantanidmi a niektorými dvojmocnými kationmi

V. NOVÁK, M. KOTOUČEK, J. LUČANSKÝ, J. MAJER

*Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,
 Bratislava*

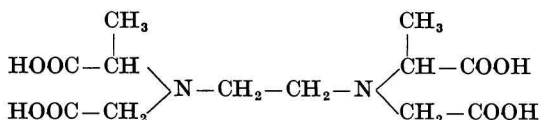
V práci sa sledujú chelátotvorné vlastnosti kyseliny etyléndiamín-*N,N'*-dioctovej-*N,N'*-(α,α' -dipropiónovej).^{*} Polarografickým sledovaním výmenných rovnovážnych sústav sa určili hodnoty logaritmov konštánt stability normálnych komplexov uvedeného komplexotvorného činidla s lantanidmi a niektorými dvojmocnými kationmi pre $\mu = 0,10$ (KNO₃) a $t = 20$ °C. Logaritmy konštánt stability komplexov EDDP- α -DA s lantanidmi sú graficky vyjadrené ako diskontinuálna funkcia atómového čísla lantanidu. Táto závislosť má charakteristický zlom pri gadolíniu. Hodnoty logaritmov konštánt stability sledovaných komplexov sú v priemere o pol jednotky logaritmu konštanty stability nižšie než pri zodpovedajúcich komplexoch EDTA.

Pokračujúc v systematickom štúdiu chelátotvorných vlastností nových komplexanov polarografickou metódou, zamerali sme sa v tejto práci na sledovanie komplexov kyseliny etyléndiamín-*N,N'*-dioctovej-*N,N'*-(α,α' -dipropiónovej) ako nového chelátotvorného činidla s lantanidmi a niektorými dvojmocnými kationmi vo funkcii centrálneho atómu komplexu.

V predchádzajúcich štúdiách obdobného charakteru [1—3] sa sledoval vzťah medzi komplexotvornosťou a štruktúrou spomínaných chelátov pri stereoizomérskej dvojici komplexanov: *mezo*-kyselina a *racemická* kyselina 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctová, ktoré sa odvodili od *mezo*-2,3-diaminobutánu, resp. *racemického* 2,3-diaminobutánu substitúciou po jednej metylovej skupine na každom z obidvoch uhlíkových atómov etyléndiamínu.

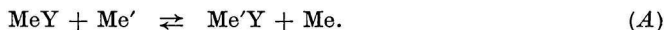
Oproti tomu bolo veľmi zaujímavé sledovať tieto vzťahy pri komplexotvorných látkach, kde substitúcia metylovými skupinami sa neuskutočnila v uhlíkatom reťazci spájajúcom atómy dusíka etyléndiamínu ako v prípade *mezo*-DBTA, resp. *rac*-DBTA, ale v α polohe skupín $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ dislokovaných na atónoch dusíka, ako je to v prípade EDDP- α -DA:

^{*} Použité skratky: EDDP- α -DA kyselina etyléndiamín-*N,N'*-dioctová-*N,N'*-(α,α' -dipropiónová); *mezo*-DBTA kyselina *mezo*-2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctová; *rac*-DBTA kyselina *rac*-2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctová.



I

Tento komplexan sme syntetizovali podľa J. Majera a spolupracovníkov [4] dvojestupňovou syntézou: kondenzáciou kyseliny α -brómpropiónovej s etyléndiamínom a ďalšou nasledujúcou kondenzáciou vzniknutej kyseliny etyléndiamín- N,N' -dipropiónovej- α,α' s chlórctanom sodným v alkalickom prostredí. Uvedení autori súčasne sledovali potenciometrickou metódou acidobázické vlastnosti EDDP- α -DA ($pK_1 = 1,90 \pm 0,1$; $pK_2 = 2,00 \pm 0,1$; $pK_3 = 6,65 \pm 0,02$; $pK_4 = 10,42 \pm 0,04$) a určili hodnoty konštánt stability jej komplexov s niektorými dvojmocnými kationmi. V tejto publikácii uvedená potenciometricky nameraná hodnota logaritmu konštanty komplexity kademnatého komplexu $15,92 \pm 0,03$ [$\mu = 0,1$ (KNO_3), $t = 20^\circ\text{C}$] použila sa ako základ na výpočet výsledných logaritmov konštánt komplexity EDDP- α -DA s lantanidmi a Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} a Co^{2+} , určených v nasledujúcej práci modifikovanou metódou podľa G. Schwarzenbacha a spolupracovníkov [5–7], založenou na polarografickom sledovaní výmenných rovnovážnych sústav typu



Pretože všetky teoretické vzťahy, spôsob experimentálneho uskutočnenia práce a grafické vyhodnocovanie výsledkov sú podrobnejšie uvedené v predchádzajúcich publikáciách [1–3], v ďalšom budeme len veľmi stručne komentovať získané experimentálne výsledky a v ostatných detailoch odkazujeme na citované práce.

V texte sa pre zjednodušenie neuvádza označenie elementárnych nábojov uvažovaných kationov, resp. ich komplexov.

Experimentálna časť

Chelátotvorné činidlo sa na zostavenie výmenných rovnovážnych sústav použilo vo forme 0,1 M roztoku dvojsodnej soli, ktorá sa pripravila rozpustením zodpovedajúceho návažku preparátu v malom objeme vody za pridania vypočítaného množstva bezuhlíčanového 0,1 N-NaOH. Faktor sa stanovil 0,01 M roztokom Zn^{2+} komplexometricky na xýlenolovú oranž a upravil sa na jednotku.

Polarografické krivky sa registrovali na polarografe LP-60 (Laboratorní přístroje, n. p., Praha) s elektrónkovým zapisovačom EZ 2 pri citlivosti $1 \cdot 10^{-9}$ A/dielik stupnice. Merania sa uskutočnili pri obvyklom polarografickom zapojení v 0,1 M- KNO_3 ako základnom elektrolyte oproti oddelenej 0,1 NKE v nádobke temperovanej na 20°C . Kapilára ortuťovej kvapkovej elektródy mala v 0,1 M- KNO_3 pri výške ortuťového stĺpca

$h_{Hg} = 70,0$ cm Hg a potenciáli 0,1 NKE strednú prietokovú rýchlosť $m = 2,47$ mg/S a dobu kvapky $t_1 = 3,1$ S. Na polarografické meranie rovnovážnych konštánt sa zostavili výmenné rovnovážne sústavy typu (A), ktorých základné charakteristiky, ako aj výsledné hodnoty $\log K_R$ prehľadne udávajú tab. 1 a 2. Polarografické záznamy vybraných rovnovážnych sústav znázorňuje obr. 1 a 2. Vzájomná návaznosť meraní jednotlivých

Tabuľka 1

Výmenné rovnovážne sústavy lantanidov s EDDP- α -DA $[\mu = 0,10$ (KNO₃); $t = 20^\circ\text{C}$]

Č.	Me	Me'	[Me] _{lc}	[Me'] _{lc}	[Y] _{lc}	[Me]	[MeY]	[Me']	[Me'Y]	pH	log <i>K_R</i>
			· 10 ³			rovnovážna koncentrácia · 10 ⁴					
1	Pb	La	1	5	1	1,08	8,92	48,92	1,08	4,13	—2,57 ± 0,09
2	Pb	Ce	1	5	1	2,16	7,84	47,84	2,16	3,90	—1,91 ± 0,05
3	Pb	Pr	1	1	1	1,55	8,45	8,45	1,55	4,18	—1,48 ± 0,07
4	Pb	Nd	1	1	1	1,91	8,09	8,09	1,91	4,21	—1,26 ± 0,06
5	Pb	Sm	1	1	1	3,11	6,89	6,89	3,11	4,15	—0,69 ± 0,04
6	Pb	Eu	1	1	1	3,69	6,31	6,31	3,69	4,18	—0,47 ± 0,04
7	Pb	Gd	1	1	1	4,18	5,82	5,82	4,18	4,20	—0,29 ± 0,04
8	Pb	Tb	1	1	1	5,82	4,18	4,18	5,82	4,18	+0,29 ± 0,04
9	Pb	Dy	1	1	1	6,96	3,04	3,04	6,96	4,18	+0,72 ± 0,04
10	Pb	Ho	1	1	1	7,63	2,37	2,37	7,63	4,16	+1,01 ± 0,05
11	Pb	Er	1	1	1	8,08	1,92	1,92	8,08	4,12	+1,25 ± 0,06
12	Pb	Tm	1	1	1	8,73	1,27	1,27	8,73	4,17	+1,67 ± 0,08
13	Pb	Yb	1	1	1	9,04	0,96	0,96	9,04	4,15	+1,94 ± 0,10
14	Pb	Lu	1	1	1	9,22	0,78	0,78	9,22	4,32	+2,15 ± 0,12
15	Cd	La	1	1	1	2,02	7,98	7,98	2,02	4,18	—1,20 ± 0,06
16	Cd	Ce	1	1	1	3,41	6,59	6,59	3,41	4,12	—0,57 ± 0,04
17	Cd	Pr	1	1	1	4,49	5,51	5,51	4,49	4,11	—0,18 ± 0,04
18	Cd	Nd	1	1	1	5,20	4,80	4,80	5,20	4,19	+0,07 ± 0,04
19	Cd	Sm	1	1	1	6,78	3,22	3,22	6,78	4,13	+0,64 ± 0,04
20	Cd	Gd	1	1	1	7,66	2,34	2,34	7,66	4,17	+1,03 ± 0,05
21	Cd	Tb	1	1	1	8,73	1,27	1,27	8,73	4,35	+1,67 ± 0,08
22	Eu	La	1	5	1	1,79	8,21	48,21	1,79	4,06	—2,09 ± 0,06
23	Eu	Ce	1	1	1	1,62	8,38	8,38	1,62	4,21	—1,43 ± 0,07
24	Eu	Pr	1	1	1	2,35	7,65	7,65	2,35	4,20	—1,03 ± 0,05
25	Eu	Nd	1	1	1	2,90	7,10	7,10	2,90	4,26	—0,78 ± 0,04
26	Eu	Sm	1	1	1	4,34	5,66	5,66	4,34	4,25	—0,24 ± 0,04
27	Eu	Gd	1	1	1	5,52	4,48	4,48	5,52	4,30	+0,18 ± 0,04
28	Eu	Tb	1	1	1	6,98	3,02	3,02	6,98	4,32	+0,73 ± 0,04
29	Eu	Dy	1	1	1	7,94	2,06	2,06	7,94	4,30	+1,17 ± 0,06
30	Eu	Ho	1	1	1	8,44	1,56	1,56	8,44	4,31	+1,47 ± 0,07
31	Eu	Er	1	1	1	8,83	1,17	1,17	8,83	4,29	+1,75 ± 0,09
32	Cu	Eu	1	5	1	2,05	7,95	47,95	2,05	4,01	—1,96 ± 0,05
33	Cu	Gd	1	5	1	2,52	7,48	47,48	2,52	4,04	—1,75 ± 0,04
34	Cu	Tb	1	1	1	2,13	7,87	7,87	2,13	4,05	—1,14 ± 0,05
35	Cu	Dy	1	1	1	2,97	7,03	7,03	2,97	4,04	—0,75 ± 0,04
36	Cu	Ho	1	1	1	3,71	6,29	6,29	3,71	4,02	—0,46 ± 0,04
37	Cu	Er	1	1	1	4,55	5,45	5,45	4,55	4,03	—0,16 ± 0,03
38	Cu	Tm	1	1	1	5,54	4,46	4,46	5,54	4,02	+0,19 ± 0,04
39	Cu	Yb	1	1	1	6,45	3,55	3,55	6,45	4,04	+0,52 ± 0,04
40	Cu	Lu	1	1	1	6,91	3,09	3,09	6,91	4,03	+0,70 ± 0,04

Tabuľka 2

Výmenné rovnovážne sústavy dvojmocných katiónov s EDDP- α -DA $[\mu = 0,10 \text{ (KNO}_3\text{)}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}]$

Č.	Me	Me'	[Me] _c	[Me'] _c	[Y] _c	[Me]	[MeY]	[Me']	[Me'Y]	pH	log <i>K_R</i>
			· 10 ³			rovnovážna koncentrácia · 10 ⁴					
1	Pb	Cd	1	1	1	1,77	8,23	8,23	1,77	4,17	—1,34 ± 0,06
2	Pb	Co	1	1	1	2,18	7,82	7,82	2,18	4,18	—1,11 ± 0,05
3	Pb	Zn	1	1	1	2,31	7,69	7,69	2,31	4,20	—1,04 ± 0,05
4	Cd	Mn	1	5	1	1,10	8,90	48,90	1,10	4,15	—2,55 ± 0,08
5	Cd	Co	1	1	1	5,68	4,32	4,32	5,68	4,15	+0,24 ± 0,04
6	Cd	Zn	1	1	1	5,85	4,15	4,15	5,85	4,18	+0,30 ± 0,04
7	Cu	Cd	1	5	1	0,86	9,14	49,14	0,86	4,20	—2,78 ± 0,11
8	Cu	Zn	1	5	1	1,17	8,83	48,83	1,17	4,12	—2,50 ± 0,08
9	Cu	Pb	1	1	1	1,65	8,35	8,35	1,65	4,13	—1,41 ± 0,07

Tabuľka 3

Stredné hodnoty logaritmov rovnovážnych konštánt systémov Me—Me'—komplexan
vzhľadom na Cd pri EDDP- α -DA s lantanidmi $[\mu = 0,10 \text{ (KNO}_3\text{)}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}]$

Sústava Me→Me'	log K_R sústavy vzhľadom na Cd	Sústava Me→Me'	log K_R sústavy vzhľadom na Cd
Cd→La	$-1,22 \pm 0,11$	Cd→Tb	$+1,65 \pm 0,09$
Cd→Ce	$-0,57 \pm 0,08$	Cd→Dy	$+2,06 \pm 0,10$
Cd→Pr	$-0,16 \pm 0,09$	Cd→Ho	$+2,35 \pm 0,11$
Cd→Nd	$+0,08 \pm 0,08$	Cd→Er	$+2,59 \pm 0,12$
Cd→Sm	$+0,67 \pm 0,07$	Cd→Tm	$+2,99 \pm 0,15$
Cd→Eu	$+0,86 \pm 0,09$	Cd→Yb	$+3,29 \pm 0,16$
Cd→Gd	$+1,04 \pm 0,08$	Cd→Lu	$+3,49 \pm 0,17$

Tabuľka 4

Stredné hodnoty logaritmov rovnovážnych konštánt sústav Me—Me'—komplexan
vzhľadom na Cd pri EDDP- α -DA s dvojmocnými katiónmi $[\mu = 0,10 \text{ (KNO}_3\text{)}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}]$

EDDP- α -DA	log K_R rovnovážneho systému vzhľadom na Cd				
	Cd→Pb	Cd→Cu	Cd→Mn	Cd→Co	Cd→Zn
	$+1,34 \pm 0,08$	$+2,77 \pm 0,14$	$-2,55 \pm 0,08$	$+0,24 \pm 0,04$	$+0,30 \pm 0,04$

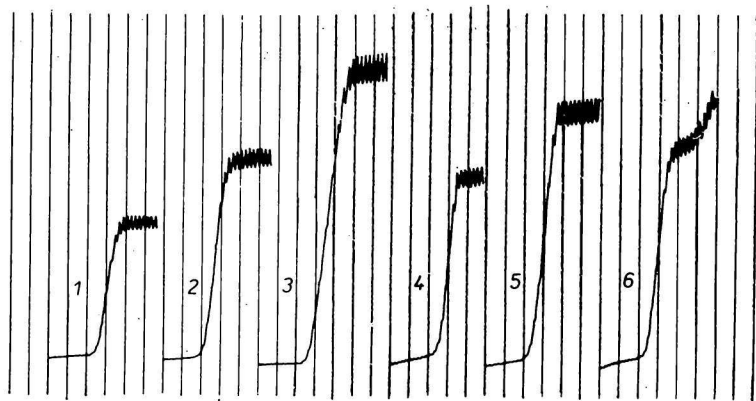
rovnovážnych konštánt, dôležitá najmä z hľadiska spresnenia a kontroly, vyplýva zo schém 1 až 3. Stredné hodnoty logaritmov rovnovážnych konštánt, vypočítané pomocou rovnovážnych konštánt v tab. 1 a 2, ako aj podľa schém 1 až 3, uvádzame v tab. 3 a 4. Konečné hodnoty logaritmov konštánt komplexity komplexov lantanidov a Pb, Cu, Mn, Co, Zn s EDDP- α -DA sú v tab. 5 a 6.

Tabuľka 5

Logaritmy konštánt komplexity komplexov EDDP- α -DA s lantanidmi v porovnaní so zodpovedajúcimi komplexami EDTA

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

Me	EDDP- α -DA	EDTA [5]	Me	EDDP- α -DA	EDTA [5]
La	$14,70 \pm 0,14$	$15,50 \pm 0,05$	Tb	$15,57 \pm 0,12$	$17,93 \pm 0,05$
Ce	$15,35 \pm 0,11$	$15,98 \pm 0,05$	Dy	$17,98 \pm 0,13$	$18,30 \pm 0,05$
Pr	$15,76 \pm 0,12$	$16,40 \pm 0,05$	Ho	$18,27 \pm 0,14$	—
Nd	$16,00 \pm 0,11$	$16,61 \pm 0,05$	Er	$18,51 \pm 0,15$	$18,85 \pm 0,06$
Sm	$16,59 \pm 0,10$	$17,14 \pm 0,05$	Tm	$18,91 \pm 0,18$	$19,32 \pm 0,06$
Er	$16,78 \pm 0,12$	$17,35 \pm 0,06$	Yb	$19,21 \pm 0,19$	$19,51 \pm 0,07$
Gd	$16,96 \pm 0,11$	$17,37 \pm 0,05$	Lu	$19,41 \pm 0,20$	$19,83 \pm 0,07$

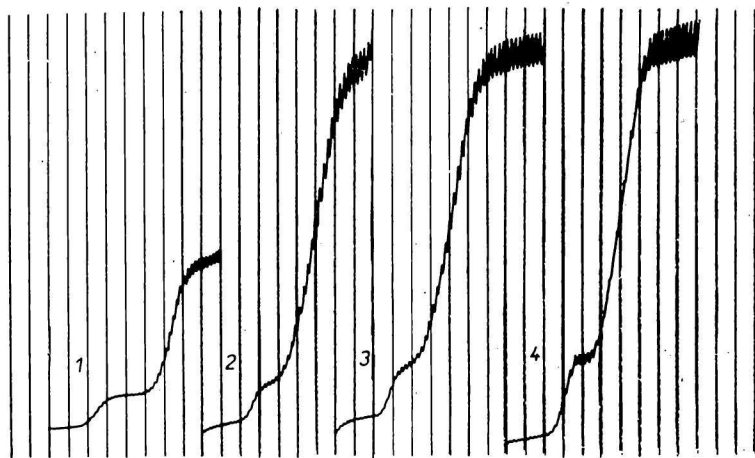


Obr. 1. Polarografické krivky rovnovážnych výmenných sústav lantanidov s EDDP- α -DA. 1. rovnovážna sústava Cd—Ce—EDDP- α -DA, pomer zložiek 1 : 1 : 1 (tab. 1, systém 16), $\log K_R = -0,57 \pm 0,04$; 2. rovnovážna sústava Cd—Nd—EDDP- α -DA, pomer zložiek 1 : 1 : 1 (tab. 1, systém 18), $\log K_R = +0,07 \pm 0,04$; 3. rovnovážna sústava Cd—Gd—EDDP- α -DA, pomer zložiek 1 : 1 : 1 (tab. 1, systém 20), $\log K_R = +1,03 \pm 0,05$; 4. rovnovážna sústava Pb—Gd—EDDP- α -DA, pomer zložiek 1 : 1 : 1 (tab. 1, systém 7), $\log K_R = -0,29 \pm 0,04$; 5. rovnovážna sústava Pb—Tb—EDDP- α -DA, pomer zložiek 1 : 1 : 1 (tab. 1, systém 8), $\log K_R = +0,29 \pm 0,04$; 6. rovnovážna sústava Cu—Tm—EDDP- α -DA, pomer zložiek 1 : 1 : 1 (tab. 1, systém 38), $\log K_R = +0,19 \pm 0,04$. Krivky 1—3 registrované od $-0,4 \text{ V}$, krivky 4 a 5 od $-0,2 \text{ V}$, krivka 6 od $+0,2 \text{ V}$ oproti 0,1 NKE; v KNO_3 ($\mu = 0,10$), pri $t = 20^\circ \text{C}$; 100 mV/absc. , $h = 70 \text{ cm Hg}$, citl. $1/100$.

Tabuľka 6

Logaritmy konštant stability chelátov EDDP- α -DA s dvojmočnými kationmi v porovnaní s hodnotami nameranými potenciometricky a so zodpovedajúcimi komplexmi EDTA [$\mu = 0,10$ (KNO_3); $t = 20^\circ\text{C}$]

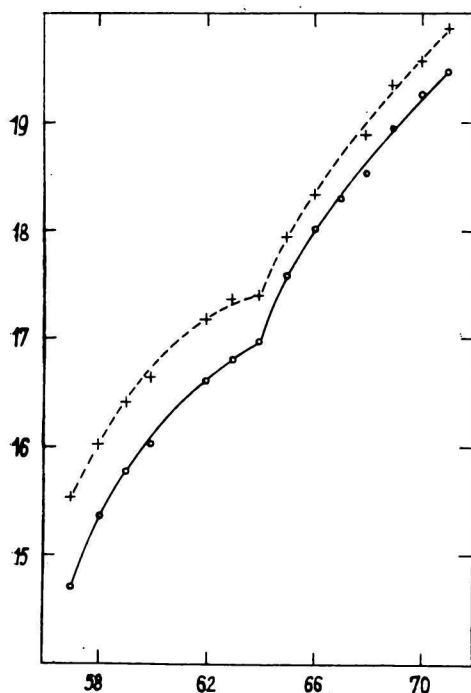
Me	EDDP- α -DA		EDTA [5] polarograficky
	polarograficky	potenciometricky [4]	
Pb	$17,26 \pm 0,11$	—	$18,04 \pm 0,14$
Cu	$18,69 \pm 0,17$	$18,69 \pm 0,03$	$18,80 \pm 0,14$
Mn	$13,37 \pm 0,11$	$13,30 \pm 0,03$	$14,04 \pm 0,20$
Co	$16,16 \pm 0,07$	—	$16,31 \pm 0,05$
Zn	$16,22 \pm 0,07$	$16,02 \pm 0,04$	$16,50 \pm 0,02$



Obr. 2. Polarografické krivky rovnovážnych výmenných sústav lantanidov a niektorých dvojmočných kationov s EDDP- α -DA.

1. rovnovážna sústava Eu—La—EDDP- α -DA, pomer zložiek 1 : 5 : 1 (tab. 1, systém 22), $\log K_R = -2,09 \pm 0,06$; 2. rovnovážna sústava Cu—Cd—EDDP- α -DA, pomer zložiek 1 : 1 : 1 (tab. 2, systém 7), $\log K_R = -2,78 \pm 0,11$; 3. rovnovážna sústava Cu—Zn—EDDP- α -DA, pomer zložiek 1 : 1 : 1 (tab. 2, systém 8), $\log K_R = -2,50 \pm 0,08$; 4. rovnovážna sústava Pb—Cd—EDDP- α -DA, pomer zložiek 1 : 1 : 1 (tab. 2, systém 1), $\log K_R = -1,34 \pm 0,06$.

Krivka 1 registrovaná od $-0,4$ V, krivky 2 a 3 od $+0,2$ V, krivka 4 od $-0,2$ V oproti 0,1 NKE; v KNO_3 ($\mu = 0,10$), pri $t = 20^\circ\text{C}$; 100 mV/absc., $h = 70$ cm Hg, citl. 1/100.



Obr. 3. Logaritmy konštánt stability normálnych komplexov lantanidov s EDDP- α -DA ako funkcia atómového čísla lantanidu tvoriaceho centrálny ión komplexu v porovnaní s hodnotami publikovanými pre zodpovedajúce komplexy EDTA [5]. 1. EDDP- α -DA (-o-o-); 2. EDTA (-x-x-).

Diskusia

V práci sme sa zamerali na sledovanie chelátotvorných vlastností EDDP- α -DA pomocou určovania hodnôt logaritmov konštánt stability chelátov tohto komplexotvorného činidla s lantanidmi a niektorými dvojmoennými kationmi ako centrálnymi atómami komplexu polarografickým sledovaním výmenných rovnovážnych sústav pri definovaných podmienkach $\mu = 0,10$ (KNO_3) a $t = 20^\circ\text{C}$.

Pri určovaní týchto hodnôt sme podobne ako v predchádzajúcich prácach [1–3] kládli dôraz na maximálnu spoľahlivosť uvedených údajov, t. j. snažili sme sa dospieť ku každej hodnote logaritmu konštanty stability niekoľkými navzájom sa dopĺňujúcimi spôsobmi, umožňujúcimi ich niekoľkonásobnú kontrolu. Tento zámer sa nám podarilo uskutočniť v dôsledku toho, že zvolené základné, vzťažné kationy Cd, Pb, Cu a Eu, použité pri polarografických meraniach vo výmenných rovnovážnych sústavách, mali medzi ostatnými sledovanými kationmi celkom výhodné rozmiestenie, čo umožnilo napríklad v prípade lantanidov kontrolovať získané hodnoty logaritmov konštánt

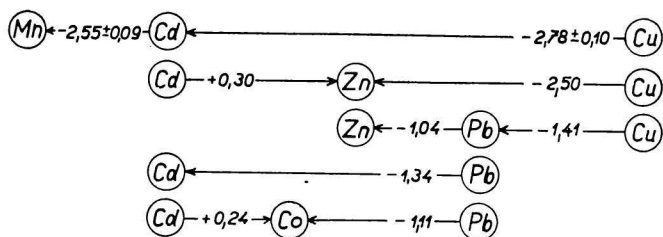


Schéma 1. Postup meraní $\log K_R$ [$\mu = 0,10$ (KNO_3); $t = 20^\circ \text{C}$] pri výmenných rovnovážnych sústavách EDDP- α -DA s dvojmoenými katiónmi a Cd, Pb, Cu ako vzťažnými katiónmi (tab. 2). Šípky označujú smer $\text{Me} \rightarrow \text{Me}'$, ich dĺžka však nezodpovedá uvedeným hodnotám $\log K_R$.

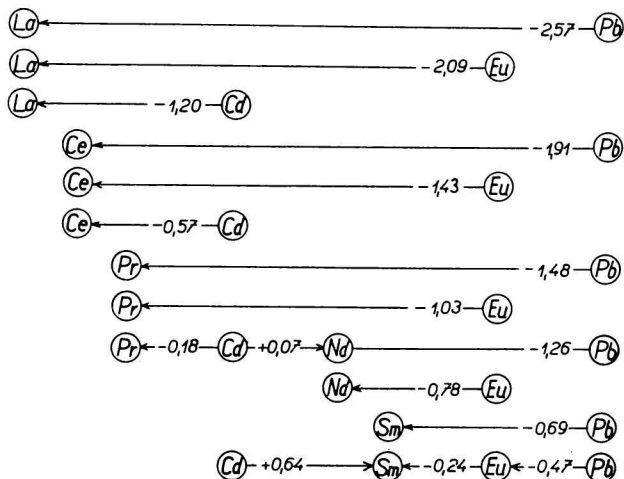


Schéma 2. Postup meraní $\log K_R$ [$\mu = 0,10$ (KNO_3); $t = 20^\circ \text{C}$] pri výmenných rovnovážnych sústavách EDDP- α -DA s lantanidmi a Cd, Pb, Cu, resp. Eu ako vzťažnými katiónmi (tab. 1) — časť I. Šípky označujú smer $\text{Me} \rightarrow \text{Me}'$, dĺžku však nezodpovedajú pripojeným hodnotám $\log K_R$.

stability, okrem niekoľko málo výnimiek, troma, resp. i viacerými spôsobmi. Ako vidieť z predloženého experimentálneho materiálu, najmä zo schém 1 až 3, vykazujú jednotlivé hodnoty $\log K_R$ použitých 49 rovnovážnych výmenných sústav vo vzájomnom súvisе veľmi dobrú zhodu.

Na ľahšie porovnanie chelátotvorných vlastností komplexov EDDP- α -DA s lantanidmi a zodpovedajúcimi chelátmi EDTA uvádzame grafické znázornenie závislosti logaritmu konštanty stability príslušného komplexu ako funkcie atómového čísla lantanidu tvoriaceho centrálny atóm komplexu pre obidve chelátotvorné činidlá (obr. 3). Možno teda konštatovať, že priebeh uvedenej

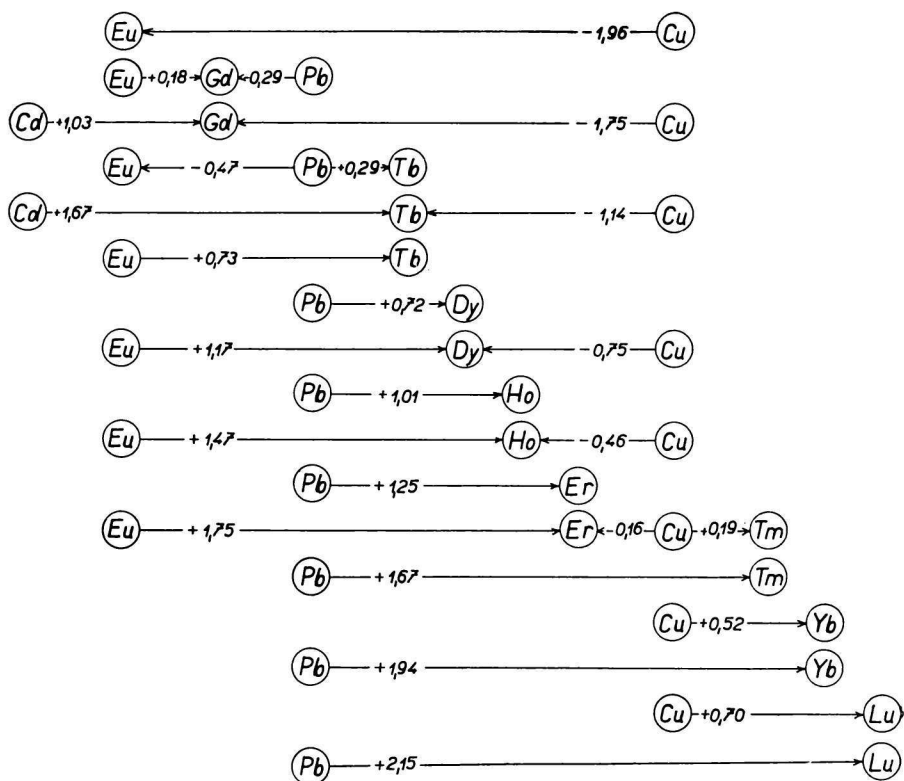


Schéma 3. Postup meraní $\log K_R$ [$\mu = 0,10$ (KNO_3); $t = 20^\circ\text{C}$] pri výmenných rovnovážnych sústavách EDDP- α -DA s lantanidmi — časť II.

závislosti, včítane charakteristického zlomu pri gadolíniu, je rovnaký, s tým rozdielom, že EDDP- α -DA tvorí vzhľadom na EDTA vcelku o niečo slabšie komplexy, v priemere o pol jednotky logaritmu konštanty stability.

Komplexy EDDP- α -DA s Cu, Co a Zn ako centrálnymi atómami sa vyznačujú prakticky rovnakými chelátotvornými vlastnosťami ako pri EDTA, kým komplexy Pb a Mn sú takmer o rád slabšie. Polarografické hodnoty meďnatého, mangánatého a s menším rozdielom aj zinočnatého komplexu EDDP- α -DA sú v dobrej korelácii s výsledkami nameranými potenciometricky (tab. 6) [4].

НОВЫЕ КОМПЛЕКСАНЫ (X) ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХЕЛАТОВ ЭТИЛЕНДИАМИН- -N,N'-ДИУКСУСНОЙ-N,N'-(α,α' -ДИПРОПИОНОВОЙ) КИСЛОТЫ С ЛАНТАНИДАМИ И НЕКОТОРЫМИ ДВУХВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ

В. Новак, М. Котоучек, Я. Лучански, Я. Майер

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета
Университета им. Коменского, Братислава

При систематическом исследовании хелатообразовательных свойств новых комплексов в данной работе полярографически изучаются комплексы этилендиамин-N,N'-диуксусной-N,N'-(α,α' -дипропионовой) кислоты, где замещение метильными группами происходит не на углеродной цепи, соединяющей атомы азота в этилендиамина, а в α -положении групп $-\text{CH}_2-\text{COOH}$, расположенных на атомах азота. Полярографическим исследованием обменных равновесных систем нашли значения логарифмов констант устойчивости нормальных комплексов лантанидов и Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} с этилендиамин-N,N'-диуксусной-N,N'-(α,α' -дипропионовой) кислотой при $\mu = 0,10$ (KNO_3); $t = 20^\circ$.

Зависимость логарифма константы устойчивости соответствующего комплекса как функция атомного номера лантанида, образующего центральный атом комплекса, графически изображена для обоих хелатообразующих реагентов (рис. 3). В общем можно сказать, что ход приведенной зависимости с характерным изломом при гадолинии одинаков с той разницей, что ЭДДП- α -ДА образует по отношению к ЭДТА в общем менее прочные комплексы, в среднем, на половину единицы логарифма константы устойчивости.

Комплексы ЭДДП- α -ДА с Cu, Co и Zn в качестве центральных атомов имеют практически одинаковые хелатообразующие свойства, как и в случае ЭДТА, в то время, как комплексы Pb и Mn являются почти на порядок слабее. Полярографические значения комплексов Cu^{2+} , Mn^{2+} и с небольшим расхождением Zn^{2+} с ЭДДП- α -ДА находятся в хорошем соотношении со значениями, полученными потенциометрически.

Preložila T. Dillingrová

NEW COMPLEXANS (X) POLAROGRAPHIC INVESTIGATION OF CHELATES OF ETHYLENEDIAMINE-N,N'-DIACETIC-N,N'-(α,α' -DIPROPIONIC)-ACID WITH LANTHANIDES AND SOME BIVALENT CATIONS

V. Novák, M. Kotouček, J. Lučanský, J. Majer

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Komenský University,
Bratislava

The systematic study of chelating character of new complexans having been proceeded, this paper deals with the polarographic investigation of complexes with ethylenediamine-N,N'-diacetic-N,N'-(α,α' -dipropionic)-acid, where the substitution with methyl groups takes place in the α -position of the $-\text{CH}_2-\text{COOH}$ groups, attached to the nitrogen atoms. The logarithm values of the stability constants of the respective normal complexes of lanthanides, Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} with ethylenediamine-N,N'-diacetic-N,N'-(α,α' -

-dipropionic)-acid were determined by polarographic investigation of the exchange equilibrium systems for $\mu = 0.10$ (KNO_3); $t = 20^\circ\text{C}$. The dependence of the logarithm of the stability constant of the respective complex is traced as a function of the atomic number of the lanthanide forming the central atom of the complex for both the chelating reagents (Fig. 3). In general, it could be stated that the course of this dependence, including the characteristic shoulder of gadolinium, is the same excepting that the EDDP- α -DA forms a little weaker complexes — one half unit of the logarithm of the stability constant on an average — when compared with EDTA. Individual EDDP- α -DA complexes with copper, cobalt and zinc as central atoms have practically the same chelating character as in the case of EDTA, whereas complexes with lead and manganese, respectively, are almost an order of magnitude smaller. Polarographic values of cupric, manganese(II) and even with a small deviation of zinc complexes with EDDP- α -DA are in good correlation with results obtained by means of potentiometric indication.

Preložil Z. Votický

LITERATÚRA

1. Majer J., Novák V., Svičková M., *Chem. zvesti* **18**, 481 (1964).
2. Novák V., Majer J., Svičková M., *Chem. zvesti* **19**, 817 (1965).
3. Novák V., Svičková M., Majer J., *Chem. zvesti* **20**, 252 (1966).
4. Majer J., Kotouček M., Dvořáková E., *Chem. zvesti* **20**, 242 (1966).
5. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **37**, 937 (1954).
6. Tockstein A., *Chem. průmysl* **8**, 33 (1958); příloha 4.
7. Koryta J., *Chem. Tech.* **7**, 464 (1955).

Do redakcie došlo 28. 1. 1967

Adresa autorov:

Ing. Vladimír Novák, CSc., prom. farm. Milan Kotouček, prom. farm. Ján Lučanský, doc. PhMr. Jaroslav Majer, DrSc., Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.