

Nové komplexany (IV)

Potenciometrické sledovanie komplexov *mezo*-kyseliny a racemickej kyseliny 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctovej s niektorými dvojmocnými kationmi

E. DVORÁKOVÁ, J. MAJER

*Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

V práci sa potenciometricky z meraní pH stanovili konštanty stability chelátov stereoizomérnych komplexanov *mezo*-kyseliny a racemickej kyseliny 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctovej s kationmi Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} a Fe^{2+} . Použila sa Schwarzenbachova metóda výmenných rovnováh s 2,2',2''-trisaminotrietylaminom. Konštanty stability komplexov so železnatými a mangánatými iónmi sa vyhodnotili z hodnôt pH neutralizačnej krivky kyseliny s ekvimolárnou koncentráciou kovového iónu. Merania sa vykonali pri iónovej sile $\mu = 0,1$ (KNO_3) a pri teplote 20 °C.

Hodnoty konštant stability sa porovnávajú s výsledkami získanými polarograficky.

Mezo-DBTA* a *rac*-DBTA sa študovali z hľadiska komplexotvornosti už v predchádzajúcich prácach. Stanovili sa ich disociačné konštanty a konštanty stability chelátov s kationmi kovov alkalických zemín [1]. Polarograficky pomocou výmenných rovnováh sa určili konštanty stability chelátov s kationmi Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} [2], ako aj s kationmi prvkov vzácnych zemín [3].

V tejto práci sme potenciometricky stanovili konštanty stability komplexov týchto kyselín s kationmi Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} a Fe^{2+} .

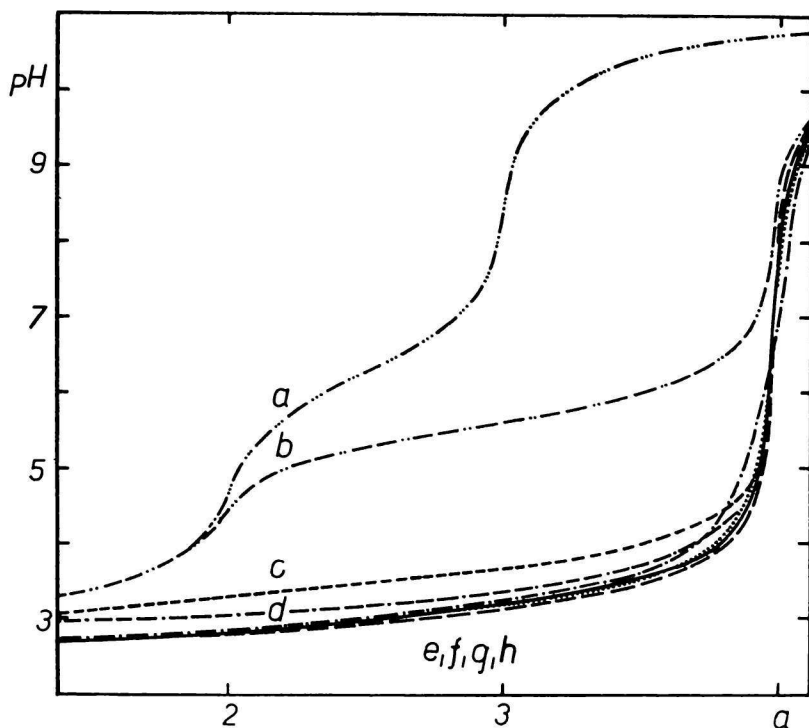
Priebeh neutralizačných kriviek *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA po pridaní sledovaných kovových iónov, ktorý je znázornený na obr. 1 a 2, poukazuje, rovnako ako pri štruktúrne podobnej EDTA, na tvorbu jednoduchých komplexov MA^{2-} , ktorým prináleží konštant stability:

$$K_{\text{MA}} = \frac{[\text{MA}^{2-}]}{[\text{M}^{2+}][\text{A}^{4-}]} \quad (1)$$

Veľká stabilita sledovaných chelátov neumožňuje, s výnimkou mangánatého a železnatého chelátu, ktorých stabilita je o niečo menšia, priame matematické vyhodnotenie jednoduchých neutralizačných kriviek. Preto sme merania

* Použité skratky:

mezo-DBTA kyselina *mezo*-2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctová, *rac*-DBTA racemická kyselina 2,3-diaminobután-*N,N,N',N'*-tetraoctová, EDTA kyselina etyléndiamín-*N,N,N',N'*-tetraoctová, tren 2,2',2''-trisaminotrietylamin.



Obr. 1. Neutralizačné krivky: a) $1 \cdot 10^{-3}$ M *rac*-DBTA a po pridaní iónov v ekvimolárnej koncentrácii b) Ca^{2+} ; c) Mn^{2+} ; d) Fe^{2+} ; e) Cd^{2+} ; f) Zn^{2+} ; g) Pb^{2+} ; h) Cu^{2+} .
 $a = \text{mol KOH/mol DBTA}$ ($\mu = 0,1$; $t = 20^\circ \text{C}$).

vykonali metódou výmennej reakcie s trenom, ktorú uvádzajú G. Schwarzenbach a E. Freitagová [4].

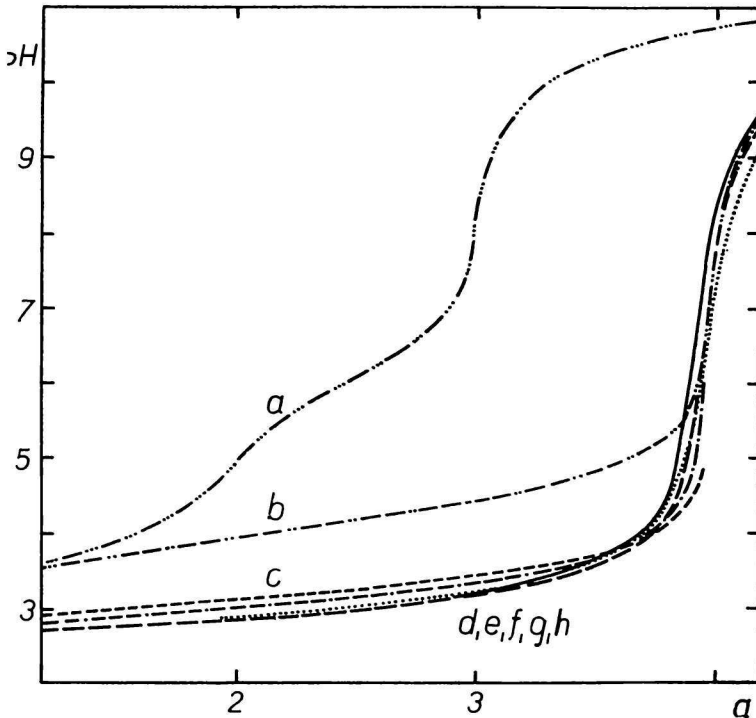
Experimentálna časť

Chemikálie a roztoky

Rac-DBTA a *mezo*-DBTA sa pripravili už opísaným spôsobom [1] s následnou kontrolou čistoty stereoizomérov pomocou elektroforézy ako v práci [2].

Z *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA sme pripravili 0,002 M roztoky. *Mezo*-DBTA sme pre malú rozpustnosť previedli známym množstvom KOH na dvojdraselnú soľ. Presná koncentrácia obidvoch roztokov sa stanovila neutralizačnou potenciometrickou titráciou.

Trichlorid 2,2',2''-trisaminotrietylaminia $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3 \cdot 3\text{HCl}$ sme pripravili viacstupňovou syntézou z etyléndibromidu a ftalimidu draselného podľa E. Ristenparta [5]. Surový produkt sme viackrát prekryštalizovali z horúceho zriedeného etanolu a vysušili vo vákuu pri 78°C . Produkt sme okrem obsahu dusíka kontrolovali na čistotu potenciometrickým stanovením obsahu chloridov.



Obr. 2. Neutralizačné krivky: a) $1 \cdot 10^{-3}$ M mezo-DBTA a po pridaní iónov v ekvimolárnej koncentrácii b) Ca^{2+} ; c) Mn^{2+} ; d) Fe^{2+} ; e) Cd^{2+} ; f) Zn^{2+} ; g) Pb^{2+} ; h) Cu^{2+} .

Vodu sme dvakrát redistilovali za pridaní NaOH a chránili pred vzdušným CO_2 . Hydroxid draselný bez uhličitanov sme pripravili podľa G. Schwarzenbacha [6].

Všetky použité dusičnany kovov boli čistoty p. a. a okrem dusičnanu mangánatého a zinočnatého sa ešte raz prekryštalizovali.

Roztok trichloridu trenu a roztoky dusičnanov kovov sme pripravili 0,01 M, dusičnan vápenatý 0,1 M. Roztoky kovových solí sme faktorizovali komplexometricky.

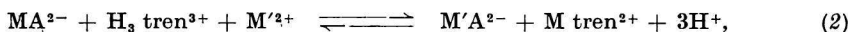
V prípade železatej soli sme použili $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p. a. Roztok obsahoval známe množstvo H_2SO_4 na zabránenie hydrolyzy. Stopy železitých iónov sme odstránili nasycovaním roztoku čisteným vodíkom za pridaní malého množstva práškovej platinovej černe. Obsah Fe^{2+} sme stanovili permanganátometricky.

Prístroje a zariadenie

pH sme merali na prístroji PHM-4 fy Radiometer, Dánsko, s presnosťou odčítania 0,003 pH za použitia vysokoohmovej sklenej a nasýtenej kalomelovej elektródy. pH-meter sme kalibrovali na štandardné tlmivé roztoky 0,05 M kyslý ftalan draselný a 0,01 M štvorboritan sodný. Merané roztoky sme temperovali ultratermostatom na teplotu 20°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$).

*Konštanty stability komplexov mezo-DBTA
a rac-DBTA s Cu²⁺, Cd²⁺ a Zn²⁺*

Polyamín tren tvorí s Cu²⁺, Zn²⁺ a Cd²⁺ pomerne stabilné komplexy typu M tren²⁺ [7]. Schwarzenbachovou metódou výmenných rovnováh medzi trenom a komplexanom, pri ktorej prebieha reakcia podľa rovnice (2):



sme určili konštanty stability sledovaných komplexov Cu²⁺, Cd²⁺ a Zn²⁺ za použitia iónov Ca²⁺ ako pomocného centrálného iónu M'.

Pretože rovnováha reakcie (2) sa ustáľuje pomaly, a to niekoľko hodín až 6–7 dní, merania z viacerých bodov titračnej krivky sme vykonali tak, že do 100 ml odmerných baniek sme pripravili roztoky, ktoré obsahovali DBTA o koncentrácii 0,001 M, trichlorid trenu a katión kovu v ekvimolárnom množstve ku DBTA a pomocný katión Ca²⁺ asi v desaťnásobnej koncentrácii. Roztoky sme pomocou KNO₃ upravili na iónovú silu $\mu = 0,1$ a do jednotlivých baniek sme pridali rôzne množstvá 0,1 M-KOH, ktoré zodpovedali 4,5–6,5 móľom KOH na móľ DBTA. V uvedených roztokoch sme merali pH v určitých časových intervaloch až do ustálenia rovnováhy. Merania pH v alkalickíj oblasti treba uskutočniť s vylúčením vplyvu atmosferického CO₂, ktorý sa viaže trenom.

Rovnovážnu konštantu K_r reakcie (2):

$$K_r = \frac{[\text{M}'\text{A}] [\text{M tren}] [\text{H}]^3}{[\text{MA}] [\text{H}_3 \text{ tren}] [\text{M}']} \quad (3)$$

sme vypočítali z nameraného pH sústavy, z celkovej analytickej koncentrácie trenu (c_t), komplexanu (c_A), kovového iónu (c_M), pomocného kovového iónu ($c_{M'}$), z počtu móľov KOH pridaných na 1 móľ kyseliny aminopolykarbónovej ($\alpha = \text{mol KOH/mol DBTA}$) a z celkovej koncentrácie disociovatelného vodíka podľa jednoduchých vzťahov:

$$(7 - \alpha) c_A = \delta[\text{H}_3 \text{ tren}] + [\text{H}] - [\text{OH}], \quad (4)$$

$$c_t = [\text{M tren}] + \gamma[\text{H}_3 \text{ tren}], \quad (5)$$

$$c_A = [\text{MA}] + [\text{M}'\text{A}], \quad (6)$$

$$c_{M'} = [\text{M}'\text{A}] + [\text{M}'], \quad (7)$$

$$c_M = [\text{MA}] + [\text{M tren}], \quad (8)$$

$$\delta = k_{1t} k_{2t} / [\text{H}]^2 + 2k_{1t} / [\text{H}] + 3,$$

$$\gamma = k_{1t} k_{2t} k_{3t} / [\text{H}]^3 + k_{1t} k_{2t} / [\text{H}]^2 + k_{1t} / [\text{H}] + 1,$$

kde k_{1t} , k_{2t} , k_{3t} sú postupné disociačné konštanty H₃ tren³⁺ s hodnotami [7]:

$$-\log k_{1t} = 8,56; \quad -\log k_{2t} = 9,59; \quad -\log k_{3t} = 10,29.$$

Z rovnovážnej konštanty K_r a zo známych hodnôt konštant stability komplexov centrálného iónu s trenom $K_{\text{M tren}}$, komplexu pomocného katiónu s komplexanom $K_{\text{M}'\text{A}}$ a disociačných konštant trenu môžeme vypočítať konštantu stability K_{MA} :

$$K_{\text{MA}} = \frac{K_{\text{M tren}} K_{\text{M}'\text{A}} k_{1t} k_{2t} k_{3t}}{K_r}. \quad (9)$$

V tab. 1 sú niektoré experimentálne hodnoty a výsledné hodnoty rovnovážnych konštant K_r a konštant stability K_{MA} spolu s použitými hodnotami pre $K_{M \text{ tren}}$ a $K_{M'A}$. Uvedené hodnoty K_r sú priemerné hodnoty zo 6 až 8 meraných roztokov. Hodnota konštanty stability vápenatého komplexu *mezo*-DBTA je z práce [1]. Pri *rac*-DBTA sme po opätovnom premeraní použili korigovanú hodnotu $\log K_{CaA} = 12,70 \pm 0,05$, získanú vyhodnotením neutralizačných kriviek s ekvimolárnou koncentráciou Ca^{2+} v prostredí 0,1 M-KNO₃ pri $t = 20^\circ C$. Hodnoty pre konštanty stability komplexov s trenom, a to $\log K_{Cu \text{ tren}} = 19,1$ a $\log K_{Zn \text{ tren}} = 14,65$ sú z prác [8, 9].

Tabuľka 1

Experimentálne hodnoty sústav DBTA—M—M'—tren; rovnovážne konštanty K_r a konštanty stability K_{MA} komplexov *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA
 $t = 20^\circ C$, $c_A = c_t = c_M$, $\mu = 0,1$ (KNO₃)

	M	M'	$c_A \cdot 10^{-3}$	$c_{M'} \cdot 10^{-3}$	α	p[H]	$-\log K_r$	$\log K_{M \text{ tren}}$	$\log K_{M'A}$	$\log K_{MA}$
<i>mezo</i> -DBTA	Cd	Ca	0,998	0,999	5,510	8,443	$23,34 \pm 0,04$	12,19	9,67	$16,77 \pm 0,04$
	Zn	Ca	0,998	0,999	5,493	7,750	$21,25 \pm 0,03$	14,65	9,67	$17,13 \pm 0,03$
	Cu	Ca	0,970	0,966	5,483	7,196	$19,57 \pm 0,03$	19,1	9,67	$19,90 \pm 0,03$
<i>rac</i> -DBTA	Cd	Ca	0,989	0,999	5,500	8,210	$22,64 \pm 0,07$	12,19	12,70	$19,09 \pm 0,07$
	Zn	Ca	0,966	0,966	5,520	7,533	$20,14 \pm 0,04$	14,65	12,70	$19,07 \pm 0,04$
	Cu	Ca	0,966	0,966	5,520	6,816	$18,39 \pm 0,02$	19,1	12,70	$21,76 \pm 0,02$

Konštantu stability kademnatého komplexu s trenom uvedenú v tab. 1 s hodnotou $\log K_{Cd \text{ tren}} = 12,19$ sme experimentálne namerali z neutralizačných kriviek trichloridu 2,2',2''-trisaminotrietylaminia s iónmi Cd^{2+} o ekvimolárnej koncentrácii v prostredí 0,1 M-KNO₃. $K_{Cd \text{ tren}}$ sme vyhodnotili rovnakým spôsobom ako G. Schwarzenbach [9] algebricky, z rovníc pre celkovú analytickú koncentráciu trenu, kovového iónu, disociovateľného vodíka a zo známych disociačných konštant protonizovaného trenu. Niektoré z experimentálnych hodnôt neutralizačnej krivky sú v tab. 2.

Hodnoty p[H] v tabuľkách znamenajú záporný logaritmus koncentrácie $[H^+]$ a získali sa použitím aktivitného koeficienta 0,1 M-KNO₃ $\gamma = 0,733$ [10].

Tabuľka 2

Experimentálne hodnoty neutralizačnej krivky
 $[H_3 \text{ tren}]^{3+}$ za prítomnosti ekvimolárnej
koncentrácie Cd^{2+}
 $t = 20^\circ C$, $\mu = 0,1$ (KNO₃)

$C_t \cdot 10^{-3}$	0,999	0,996	0,993
α	1,213	1,516	1,820
p[H]	6,437	6,525	6,616

*Konštanty stability komplexov mezo-DBTA
a rac-DBTA s Mn²⁺ a Fe²⁺*

Pre ľahkú oxidáciu týchto katiónov v alkalickom prostredí sa výmenná reakcia s trenom dosť obťažne uskutočňuje, pričom výsledky nie sú veľmi uspokojivé. [Konštanty stability mangánatých a železnatých komplexov sme preto vyhodnotili z neutralizačných kriviek DBTA s iónmi kovu o ekvimolárnej koncentrácii, keďže tieto komplexy majú nižšie hodnoty konštant stability, takže ich možno vyhodnotiť aj priamo z neutralizačných kriviek ešte s pomerne dostatočnou presnosťou.

Titrácie sa vykonali v atmosfére dusíka, ktorý sa úplne zbavil kyslíka premývaním cez alkalický roztok pyrogalolu a vedením cez rozžeravenú medenú špirálu. Titrované roztoky sa pred pridaním iónu kovu zbavili kyslíka. Z jednotlivých hodnôt pH neutralizačnej krivky v oblasti dvoch až štyroch mólov pridaného KOH/DBTA sa algebricky vyhodnotili konštanty stability z celkovej analytickej koncentrácie DBTA a iónu kovu a z celkovej koncentrácie disociovateľného vodíka podľa výsledných vzťahov so zanedbaním tvorby hydrogénkomplexov:

$$[A] = \frac{(4 - a)c_A - [H]}{\alpha}, \quad (10)$$

$$K_{MA} = \frac{c_A - \beta[A]}{[A](c_M - c_A + \beta[A])}, \quad (11)$$

$$\beta = 1 + [H]/k_4 + [H]^2/k_3k_4 + [H]^3/k_2k_3k_4 + [H]^4/k_1k_2k_3k_4,$$

$$\alpha = [H]/k_4 + 2[H]^2/k_3k_4 + 3[H]^3/k_2k_3k_4 + 4[H]^4/k_1k_2k_3k_4,$$

kde k_1, k_2, k_3, k_4 sú postupné disociačné konštanty komplexanu ako štvorsýtnej kyseliny H_4A .

Namerané hodnoty jednej neutralizačnej krivky sú v tab. 3. Výsledné hodnoty sú priemerné hodnoty štyroch titrácií. Záporné logaritmy disociačných konštant *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA majú hodnoty [1]: *mezo*-DBTA 1,80; 2,53; 6,27; 11,25 a *rac*-DBTA 2,41; 3,54; 6,12; 11,74.

Tabuľka 3

Niektoré experimentálne hodnoty neutralizačných kriviek *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA za prítomnosti iónov Mn^{2+} alebo Fe^{2+} v ekvimolárnej koncentrácii a výsledné hodnoty konštant stability železnatých a mangánatých komplexov

$t = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $c_M = c_A$, $\mu = 0,1$ (KNO_3)

		Mn			$\log K_{MnA}$	Fe			$\log K_{FeA}$
<i>mezo</i> -DBTA	$c_A \cdot 10^{-3}$	1,002	1,001	0,999	$14,11 \pm 0,05$	0,953	0,951	0,949	$15,11 \pm 0,05$
	α	2,858	2,963	3,172		2,772	2,976	3,179	
	$p[H]$	3,503	3,554	3,670		3,231	3,326	3,441	
<i>rac</i> -DBTA	$c_A \cdot 10^{-3}$	0,981	0,980	0,979	$16,72 \pm 0,10$	0,974	0,973	0,972	$17,18 \pm 0,20$
	α	2,950	3,055	3,160		2,964	3,069	3,175	
	$p[H]$	3,188	3,236	3,287		3,138	3,197	3,256	

Diskusia

V tejto práci namerané konštanty stability komplexov *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA s kationmi Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} a Mn^{2+} sme porovnávali s výsledkami získanými polarograficky [2] za rovnakých podmienok ($\mu = 0,1$; $t = 20^\circ\text{C}$). Výsledky obidvoch metód sú pre porovnanie uvedené v tab. 4. Polarografické hodnoty K_{MA} v práci [2], merané metódou výmenných rovnováh, sme postavili na základné hodnoty konštant stability kademnatých komplexov, merané potenciometricky. Pretože sme v tejto práci museli pri *rac*-DBTA dodatočne korigovať logaritmus konštanty stability kademnatého komplexu oproti pôvodne uvádzanému v práci [2] o hodnotu $+ 0,38 \log K$, majú byť všetky polarografické hodnoty pri komplexanoch *rac*-DBTA s Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} a Mn^{2+} vyššie o rovnakú hodnotu. V tab. 4 sú uvedené už takto korigované polarografické hodnoty.

Tabuľka 4
Hodnoty K_{MA} namerané potenciometricky
a polarograficky [2]

M^{2+}	<i>mezo</i> -DBTA		<i>rac</i> -DBTA	
	$\log K_{\text{MA}}$		$\log K_{\text{MA}}$	
	potenciometricky	polarograficky	potenciometricky	polarograficky
Cu^{2+}	$19,90 \pm 0,02$	$19,82 \pm 0,19$	$21,76 \pm 0,03$	$21,74 \pm 0,17$
Zn^{2+}	$17,13 \pm 0,04$	$17,35 \pm 0,10$	$19,07 \pm 0,03$	$19,23 \pm 0,09$
Mn^{2+}	$14,11 \pm 0,05$	$14,18 \pm 0,13$	$16,72 \pm 0,10$	$16,68 \pm 0,14$
Cd^{2+}	$16,77 \pm 0,04$		$19,09 \pm 0,07$	

Pri porovnaní potenciometricky nameraných hodnôt s polarografickými hodnotami môžeme vo všeobecnosti potvrdiť dobrý súhlas v rámci udávaných chýb, a to aj s potenciometrickými hodnotami pre mangánaté komplexy, ktoré sa vyhodnotili z hodnôt pH jednoduchých neutralizačných kriviek. Pomerne najväčšie rozdiely sú v prípade zinočnatých komplexov, kde sú potenciometrické hodnoty priemerne asi o $0,2 \log K_{\text{MA}}$ nižšie než polarografické hodnoty. Podobný rozdiel sa namerá aj pri EDTA [9]. Stredné chyby uvedené pre $-\log K_f$ (tab. 1) sme priradili aj hodnotám $\log K_{\text{MA}}$, takže sme do tejto chyby nezahrnuli stredné chyby na výpočty použitých konštant $K_{\text{M tren}}$, $K_{\text{M'A}}$ a $k_{\text{H, tren}}$. Preto absolútne maximálne chyby K_{MA} sú väčšie a môžu dosahovať až $\pm 0,2 \log K_{\text{MA}}$.

Sledované kyseliny *mezo*-DBTA a *rac*-DBTA sa navzájom líšia len priestorovou konfiguráciou. Ako sme však už uviedli [1, 2], obidve kyseliny majú rozdielne disociačné konštanty a konštanty stability kovových chelátov, ktorých hodnoty sa pri jednotlivých stereoisoméroch líšia priemerne o dve

jednotky $\log K$, čo znamená, že priestorová konfigurácia vo veľkej miere ovplyvňuje tvorbu chelátu.

Kým *mezo*-DBTA v porovnaní s EDTA tvorí s alkalickými kovmi slabšie cheláty priemerne o jednotku $\log K$, komplexy s kationmi ťažkých kovov, ktoré sa sledovali potenciometricky alebo polarograficky, sú stabilnejšie než pri EDTA, s výnimkou Pb.

Komplexotvornosť je najviac zvýšená voči Cu, Zn a Co, čo je pravdepodobne spôsobené zvýšenou bazicitou dusíka v aminoskupinách. Pevnosť komplexov pri *mezo*-DBTA klesá v poradí $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Pb} = \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Mn}$. Pri *rac*-DBTA je poradie $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Co} = \text{Zn} = \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Mn}$; aj tu môžeme pozorovať slabo zvýraznenú komplexotvornosť s Cu a Zn.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСАНЫ (IV)
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ *МЕЗО*-
И РАЦЕМИЧЕСКОЙ 2,3-ДИАМИНОБУТАН-*N,N,N',N'*-ТЕТРАУКСУСНОЙ
КИСЛОТ С НЕКОТОРЫМИ ДВУХВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ

Э. Дворжакова, Я. Майер

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета
Университета им. Коменского, Bratislava

В работе потенциметрически изучались константы устойчивости хелатов стереоизомерных комплексанов *мезо*- и рацемической 2,3-диаминобутан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислот (ДБТА) с катионами Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} методом обменных равновесий с 2,2',2''-трисаминотриэтиламинном (треном) по Шварценбаху. В случае комплексов Mn^{2+} и Fe^{2+} константы устойчивости были вычислены алгебраически на основе кривых нейтрализации при соотношении кислота—ион металла 1 : 1. Измерения проводились в растворах с ионной силой $\mu = 0,1$ (KNO_3) и $t = 20^\circ$. Результаты сравнивались с опубликованными значениями, найденными полярографически, и в пределах ошибки измерения их можно считать совпадающими. Беря во внимание меньшие значения констант устойчивости комплексов щелочноземельных металлов с *мезо*-ДБТА по сравнению с ЭДТА, которая имеет аналогичную структуру, более высокие значения констант устойчивости у комплексов *мезо*-ДБТА с изучаемыми тяжелыми металлами можно отнести, в основном, к повышенной основности атомов азота аминогрупп. Наибольшее относительное повышение констант устойчивости наблюдается у комплексов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Co^{2+} , которые, в среднем, на единицу $\log K$ выше, чем у ЭДТА.

У *rac*-ДБТА значения почти те же самые, что и у 1,2-диаминоциклогексан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислоты и также наблюдается небольшое повышение комплексообразования в случае ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} .

Preložila T. Dillingarová

NEUE KOMPLEXANE (IV)
 POTENTIOMETRISCHE UNTERSUCHUNG VON KOMPLEXEN DER *MESO*-
 UND RAZEMISCHEN 2,3-DIAMINO BUTAN-*N,N,N',N'*-TETRAÄSSIGSÄURE MIT
 EINIGEN ZWEIWER TIGEN KATIONEN

E. Dvořáková, J. Majer

Lehrstuhl für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
 an der Komenský-Universität, Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wurden die Stabilitätskonstanten der stereoisomeren Komplexanen der *meso*- und *razemischen* 2,3-Diaminobutan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure (DBTA) mit den Kationen Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} und Fe^{2+} untersucht, u. zw. mittels der Methode der Austausch-Gleichgewichte nach Schwarzenbach mit 2,2',2''-Trisaminotriäthylamin (Tren). Im Falle der Mn^{2+} - und Fe^{2+} -Komplexe wurden die Stabilitätskonstanten aus den Neutralisationskurven beim Verhältnis Säure—Metall 1 : 1 algebraisch ermittelt. Die Messungen wurden bei der Ionenstärke $\mu = 0,1$ (KNO_3) und bei $t = 20^\circ\text{C}$ durchgeführt. Durch den Vergleich der erzielten Ergebnisse mit den veröffentlichten, polarographisch ermittelten Werten konnte im Rahmen der Experimentalfehler im allgemeinen eine Übereinstimmung festgestellt werden. Im Hinblick auf die niedrigeren Werte der Stabilitätskonstanten von Komplexen der *meso*-DBTA mit den Erdalkalimetallen gegenüber EDTA (die eine ähnliche Struktur aufweist), sind die höheren Werte der Stabilitätskonstanten der Komplexe der *meso*-DBTA mit den angeführten schweren Metallen zum großen Teil auf die erhöhte Basizität der Stickstoffatome der Aminogruppen zurückzuführen. Die relativ größte Erhöhung der Werte der Komplexkonstanten konnte bei den Komplexen mit Cu^{2+} , Zn^{2+} und Co^{2+} festgestellt werden; bei diesen Komplexen sind die Werte der Logarithmen der Stabilitätskonstanten im Durchschnitt um eine Einheit des $\log K$ größer als bei EDTA.

Bei der *razemischen* DBTA sind diese Werte jenen der 1,2-Diaminocyclohexan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure sehr ähnlich, und eine mäßig erhöhte Komplexbildungsfähigkeit mit Cu^{2+} und Zn^{2+} ist auch in diesem Falle bemerkbar.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Majer J., Dvořáková E., *Chem. zvesti* **17**, 402 (1963).
2. Majer J., Novák V., Svičková M., *Chem. zvesti* **18**, 481 (1964).
3. Novák V., Majer J., Svičková M., *Chem. zvesti* **19**, 817 (1965).
4. Schwarzenbach G., Freitag E., *Helv. Chim. Acta* **34**, 1503 (1951).
5. Ristenpart E., *Ber.* **29**, 2531 (1896).
6. Schwarzenbach G., Biedermann W. W., *Helv. Chim. Acta* **31**, 331 (1948).
7. Schwarzenbach G., Ackermann H., *Helv. Chim. Acta* **32**, 1543 (1949).
8. Schwarzenbach G., Prue J. E., *Helv. Chim. Acta* **33**, 963 (1950).
9. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **37**, 937 (1954).
10. *Fysikálně chemické tabulky II*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1954.

Do redakcie došlo 20. 5. 1965

Adresa autorov:

Prom. farm. Edita Dvořáková, doc. PhMr. Jaroslav Majer, CSc., Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.