

etanolu, aby jeho konečná koncentrácia bola 40 %. Ďalej sa po kvapkách pridá etylén-dibromid (1 mól) a reakčná zmes sa 8 hodín zahrieva pri teplote 90—95 °C. Po ochladení roztoku a okyslení zriedenou HCl na pH 3 sa vylúčia biele kryštáliky EDDJ. Výťažok látky pri syntéze je okolo 50 %. Surový produkt sa niekoľkokrát prekryštalizuje z horúcej vody.

Tabuľka 1

Sledovanie percenta bromidov uvoľnených pri kondenzácii

Čas v hod.	% Br ⁻	Čas v hod.	% Br ⁻
1	50,7	4	74,2
2	63,1	6	76,4
3	69,5	8	76,8

V pripravenej EDDJ vysušenej na vzduchu do konštantnej váhy sa stanovil obsah kryštálovej vody. Sušením látky v sušiarňi v rozmedzí 30—90 °C látka stráca na váhe toľko, čo zodpovedá 5 molekulám kryštálovej vody. Sušením pri vyšších teplotách nastáva rozklad kyseliny. Zhodný výsledok sa dosiahol, ak sa látka sušila v sušiacej pištoľi nad izopropylalkoholom. Vo vysušenej EDDJ sa stanovil obsah uhlíka a vodíka metódou podľa Kőrbla. Dusík sa stanovil Dubskeho modifikáciou Dumasovej metódy. Výsledky sú priemerom troch analýz.

*Analýza*Pre C₁₀H₁₆O₈N₂ (M = 292,24)

vypočítané: 41,10 % C, 5,52 % H, 9,59 % N;
zistené: 41,13 % C, 5,68 % H, 9,48 % N.

Pri sledovaní bodu topenia sa zistilo, že EDDJ pri teplote okolo 210 °C hneď, pričom ani do teploty 290 °C nedochádza k jej topeniu.

Spektrofotometrické sledovanie tvorby komplexov EDDJ v závislosti od pH

Prístroje a roztoky

Spektrofotometer UNICAM SP-500. Pri stanovení konštant stability sa používal adaptér na meranie pri konštantnej teplote.

Registračný spektrofotometer UNICAM SP-700 na meranie v ultrafialovej oblasti v rozsahu 186—220 nm (komplexy Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺).

Výhylkový elektrónkový pH-meter Seibold GV-52 (± 0,05 pH) so sklenenou elektródou (G 14 A), vhodnou na meranie v silne alkalickom prostredí, a s nasýtenou kalomelovou elektródou (obidve Seibold).

0,01 M roztok dvojsodnej soli EDDJ.

0,1 M roztoky Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ a Fe³⁺, pripravené z príslušných dusičnanov p. a.

0,1 M-HClO₄.

0,1 M-NaOH.

0,1 M-KNO₃.

Na sledovanie tvorby komplexov EDDJ v závislosti od pH s jednotlivými ťažkými kovmi sme použili metódu absorpčných kriviek [5]. Na tento účel sme pripravili sériu roztokov s konštantným obsahom kovu a s niekoľkonásobným nadbytkom EDDJ (jednotlivé koncentrácie sú uvedené pod príslušnými grafmi). Roztoky systému Co^{3+} —EDDJ sme pripravili oxidáciou roztokov Co^{2+} —EDDJ s H_2O_2 , ktorý sme odstránili povarením.

pH pripravených roztokov sme upravili pomocou NaOH, resp. HClO_4 . Iónovú silu sme upravili s KNO_3 . Zistili sme, že pH roztokov v dôsledku pomerne dobrej pufrácie schopnosti EDDJ bolo v roztokoch nezmenené ešte aj po niekoľkých dňoch.

V ultrafialovej oblasti spektra sa pripravené roztoky merali oproti blanku (KNO_3 , HClO_4 , resp. NaOH), ktorý neobsahoval EDDJ v dôsledku jej zanedbateľnej absorpcie proti príslušnému komplexu. Vo všetkých prípadoch sa zistilo, že rovnováha v roztokoch sa ustáľuje okamžite, pričom jednotlivé roztoky sa merali 1 až 2 hodiny po príprave.

Zloženie a konštanty stability komplexov

Zloženie jednotlivých komplexov sme sledovali spektrofotometrickou titráciou [6]. Pre každý komplex sme pripravili sériu roztokov s konštantnou koncentráciou iónu kovu a so stúpajúcou koncentráciou EDDJ. pH roztokov sme upravili na najvýhodnejšiu hodnotu pre každý sledovaný komplex.

Konštanty stability komplexov ťažkých kovov s výrazným absorpčným maximom (Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+}) sme určili stanovením koncentrácie komplexu a voľného iónu kovu v oblasti pH, kde dochádza k dostatočnej disociácii komplexu. Na konečný výpočet sme použili vzťah, ktorý odvodili V. L. Hughes a A. E. Martell [7] pre výpočet konštant stability EDTA s Cu^{2+} , Ni^{2+} a Co^{2+} :

$$K = \frac{[\text{MeY}][\text{H}^+]^2 \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{k_1 k_2} \right)}{[\text{Me}](k_3 k_4) \Sigma Y} \quad (1)$$

Na stanovenie konštant stability uvedených komplexov sme pripravili roztoky s ekvimolárnym množstvom EDDJ a príslušného kovu, čo ako ukázali výsledky tejto práce, je zloženie všetkých sledovaných komplexov. Pri všetkých roztokoch sme pH upravili s HClO_4 , resp. NaOH a iónovú silu s KNO_3 . Absorbanciu pri jednotlivých charakteristických absorpčných maximách sme merali ihneď po príprave roztokov (rovnováha sa ustáľuje okamžite).

Na stanovenie konštant stability ďalších komplexov sme použili spektrofotometrickú metódu pomerných konštant. Na tento účel sme pripravili roztoky, ktoré obsahovali ekvimolárne množstvá EDDJ, iónu, ktorého konštantu stability sa určuje, a Co^{2+} , resp. Ni^{2+} , ktorých konštanty stability sme stanovili predchádzajúcim spôsobom. pH roztokov sme upravili na 5,0 a iónovú silu na 0,1 (KNO_3). Takto pripravené roztoky sme hodnotili meraním absorbancie pri charakteristických vlnových dĺžkach po ustálení rovnováhy v roztoku. Vo všetkých prípadoch stačila doba ustáľovania 24 hodín.

Ako základný ión kovu v jednotlivých dvojiciach iónov vystupuje vždy ten, ktorého konštantu stability (určená priamo predchádzajúcim spôsobom) je najbližšia ku konkurenčnému iónu. Zostavili sme tieto výmenné sústavy: Co^{2+} — Zn^{2+} —EDDJ, Co^{2+} — Pb^{2+} —EDDJ, Co^{2+} — Cd^{2+} —EDDJ, Cu^{2+} — Ni^{2+} —EDDJ.

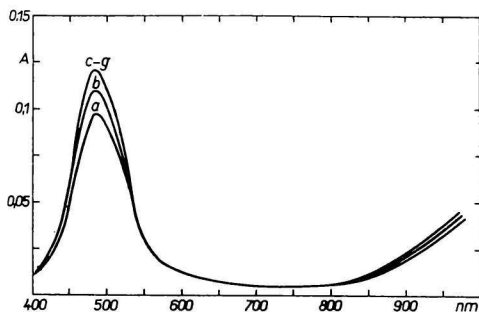
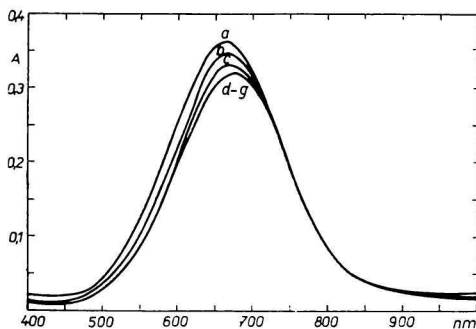
Konštanty stability sme vypočítali podľa vzťahov publikovaných v práci [7].

Výsledky a diskusia

Na obr. 1 sú uvedené absorpčné krivky systému Cu^{2+} —EDDJ. Z priebehu kriviek vyplýva, že v rozsahu pH 5,0—11 vzniká jediný komplex, ktorý je sfarbený do modra (absorpčné maximum 675 nm). V oblasti pH ca 3,8—5 nastáva zintenzívnenie sfarbenia, čo možno prisúdiť pravdepodobne príslušnému hydrogénkomplexu [4]. Uvedené výsledky sme potvrdili aj sledovaním absorpčných kriviek v ultrafialovej oblasti. Absorpčné maximum vznikajúceho komplexu v ultrafialovej oblasti leží pri 254 nm.

Absorpčné krivky Co^{2+} —EDDJ uvádzame na obr. 2. Priebeh kriviek pouka-

Obr. 1. Absorpčné krivky komplexov Cu^{2+} —EDDJ v závislosti od pH. Koncentrácia Cu^{2+} $1 \cdot 10^{-3}$ M, koncentrácia EDDJ $6 \cdot 10^{-3}$ M, 3 cm kvvety. a) pH 3,80; b) pH 4,20; c) pH 4,50; d) pH 5,00; e) pH 6,95; f) pH 9,00; g) pH 11,00.



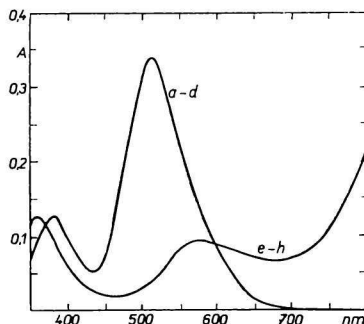
Obr. 2. Absorpčné krivky komplexov Co^{2+} —EDDJ v závislosti od pH.

Koncentrácia Co^{2+} $2 \cdot 10^{-3}$ M, koncentrácia EDDJ $6 \cdot 10^{-3}$ M, 3 cm kvvety. a) pH 3,45; b) pH 3,85; c) pH 4,30; d) pH 4,70; e) pH 6,00; f) pH 7,70; g) pH 10,95.

Obr. 3. Absorpčné krivky komplexov Co^{3+} —EDDJ (krivka a—d) a Ni^{2+} —EDDJ (krivka e—h).

Koncentrácia Co^{3+} $1 \cdot 10^{-3}$ M, koncentrácia Ni^{2+} $6 \cdot 10^{-3}$ M, koncentrácia EDDJ $5 \cdot 10^{-3}$ M (komplex Co^{3+} —EDDJ), koncentrácia EDDJ $1,8 \cdot 10^{-2}$ M (komplex Ni^{2+} —EDDJ), 1 cm kvvety (komplex Co^{3+} —EDDJ) a 3 cm kvvety (komplex Ni —EDDJ).

a) pH 3,40; b) pH 5,50; c) pH 8,40; d) pH 10,30; e) pH 4,20; f) pH 6,45; g) pH 8,70; h) pH 11,30.



zuje jednoznačne na tvorbu jedného komplexu. Uvedený reakčný produkt je ružovo sfarbený (absorpčné maximum 486—488 nm). Absorpčné krivky systému Co^{3+} —EDDJ (obr. 3, krivka *a—d*) majú v celej sledovanej oblasti (pH 3,4—10,3) zhodný priebeh. Všetky roztoky boli červenofialovo sfarbené, pričom v roztokoch o uvedenej koncentrácii sa pri pH 3,3 vylučovala z roztoku EDDJ.

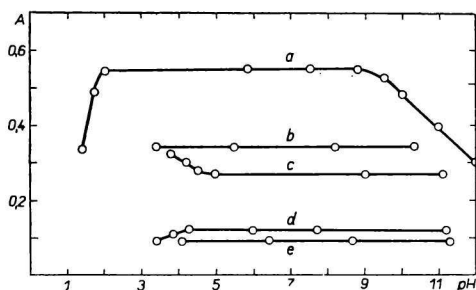
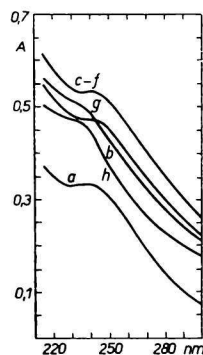
Absorpčné krivky systému Ni^{2+} —EDDJ (obr. 3, krivka *e—h*) majú rovnako ako v predchádzajúcom prípade zhodný priebeh, pričom pri $\text{pH} < 4,0$ sa z roztoku vylučovala EDDJ. Absorpčné krivky roztokov Fe^{3+} —EDDJ sa sledovali v ultrafialovej oblasti, pretože vo viditeľnej oblasti vykazujú len slabé hnedožlté sfarbenie bez charakteristického absorpčného maxima. Výsledky priebehu absorpčných kriviek sú uvedené na obr. 4. Z absorpčných kriviek možno usúdiť, že v oblasti $\text{pH} 2,0$ — $9,0$ vzniká jediný komplex (absorpčné maximum 251—253 nm), ktorý je v oblasti $\text{pH} < 2$ disociovaný. Zmenu absorpčných kriviek v oblasti $\text{pH} > 9$ možno prisúdiť vzniku príslušného hydroxokomplexu.

Na obr. 5 sú vyhodnotené absorpčné krivky ako závislosť absorbancie od pH v maximách absorpcie jednotlivých komplexov. Na týchto krivkách možno prehľadne sledovať oblasť existencie komplexov pri daných experimentálnych podmienkach.

Obr. 4. Absorpčné krivky komplexov Fe^{3+} —EDDJ v závislosti od pH.

Koncentrácia Fe^{3+} $1 \cdot 10^{-5}$ M, koncentrácia EDDJ $5 \cdot 10^{-5}$ M, 3 cm kremenné kvety.

- a*) pH 1,40; *b*) pH 1,75; *c*) pH 2,00; *d*) pH 5,80; *e*) pH 7,50;
f) pH 8,80; *g*) pH 9,50; *h*) pH 11,05.

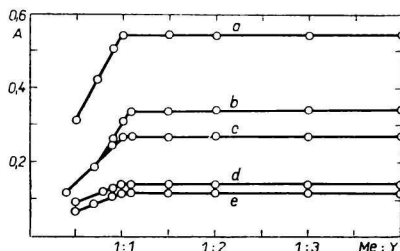


Obr. 5. Krivky závislosti absorbancie od pH.

- a*) Fe^{3+} —EDDJ, $\lambda = 225$ nm;
b) Co^{3+} —EDDJ, $\lambda = 510$ nm;
c) Cu^{2+} —EDDJ, $\lambda = 630$ nm;
d) Co^{2+} —EDDJ, $\lambda = 488$ nm;
e) Ni^{2+} —EDDJ, $\lambda = 580$ nm.

Sledovanie zloženia vznikajúcich komplexov

Zloženie komplexov Cu^{2+} —EDDJ, Co^{2+} —EDDJ, Co^{3+} —EDDJ, Ni^{2+} —EDDJ a Fe^{3+} —EDDJ sme sledovali spektrofotometrickou titráciou metódou molárnych pomerov (obr. 6). Ako vyplýva z priebehu kriviek, vo všetkých prípadoch vznikajú komplexy zloženia 1 : 1, ktoré sa overilo metódou izomolárnych sérií.



Obr. 6. Spektrofotometrické titračné krivky.
 a) Fe^{3+} —EDDJ, koncentrácia Fe^{3+} $1 \cdot 10^{-5}$ M, pH 3,00; $\lambda = 225$ nm, 3 cm kremenné kyvety;
 b) Co^{3+} —EDDJ, koncentrácia Co^{3+} $1 \cdot 10^{-3}$ M, pH 6,00, $\lambda = 510$ nm, 1 cm kyvety;
 c) Cu^{2+} —EDDJ, koncentrácia Cu^{2+} $1 \cdot 10^{-3}$ M, pH 5,50, $\lambda = 630$ nm, 3 cm kyvety;
 d) Co^{2+} —EDDJ, koncentrácia Co^{2+} $2 \cdot 10^{-3}$ M, pH 5,50, $\lambda = 488$ nm, 3 cm kyvety;
 e) Ni^{2+} —EDDJ, koncentrácia Ni^{2+} $5 \cdot 10^{-3}$ M, pH 5,00, $\lambda = 360$ nm, 3 cm kyvety.

Tabuľka 2

Absorpčné maximá a $\log \epsilon$ komplexov EDDJ

Komplex	Absorpčné maximum nm	$\log \epsilon$
Cu^{2+}	670—675	2,021
Ni^{2+}	360	0,823
	580	0,645
	915—925	1,367
Co^{2+}	486—488	1,305
Fe^{3+}	240	4,262
Co^{3+}	380	2,096
	510	2,531

Zloženie komplexov Pb^{2+} , Zn^{2+} a Cd^{2+} sa sledovalo aj metódou spektrofotometrickej titrácie v ultrafialovej oblasti (220 nm), kde tieto komplexy majú mierne absorpčné maximum. Merania sa robili na registračnom spektrofotometri UNICAM SP-700. Rovnako ako v predchádzajúcich prípadoch dokázala sa tvorba komplexov zloženia 1 : 1.

Pre jednotlivé komplexy s charakteristickými absorpčnými maximami sa meraním roztokov, ktoré obsahovali 5—10 násobné nadbytky EDDJ, zistili

mólove absorptivity (ε). Hodnoty uvedené v tab. 2 sú priemerom piatich meraní, pričom v jednotlivých prípadoch sa nezaznamenali odchýlky vyššie než $\pm 0,5\%$.

Tabuľka 3
Pomerné konštanty stability EDDJ;
 $\mu = 0,1 \text{ KNO}_3$, $t = 20^\circ \text{C}$

Me/Me'	$\log K_R$	
Co ²⁺ /Pb ²⁺	1,70	0,05
Co ²⁺ /Zn ²⁺	1,08	0,03
Co ²⁺ /Cd ²⁺	2,50	—
Cu ²⁺ /Ni ²⁺	0,45	0,01

Konštanty stability

Vyhodnotením absorpčných kriviek komplexov Ni²⁺, Co²⁺ a Fe³⁺ v oblasti pH, kde dochádza k ich disociácii, vypočítali sa konštanty stability podľa vzťahu (1). Výsledky týchto konštánt (tab. 4) sa uvádzajú ako priemer vypočítaný z piatich paralelných roztokov, pričom každý roztok sa meral pri 4 až 6 hodnotách v okolí absorpčného maxima. Pre jednotlivé hodnoty $\log K$ sa vypočítali príslušné smerodajné odchýlky ($n = 20\text{--}30$).

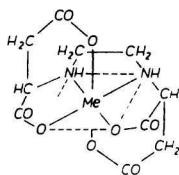
Tabuľka 4
Konštanty stability komplexov EDDJ a EDTA;
 $\mu = 0,1 \text{ KNO}_3$, $t = 20^\circ \text{C}$

Komplex	EDDJ		EDTA
	$\log K$		$\log K [8]$
Fe ³⁺	22,0	0,1	25,1
Cu ²⁺	18,45	0,04	18,80
Ni ²⁺	18,02	0,03	18,62
Co ²⁺	14,02	0,05	16,31
Zn ²⁺	12,9	0,1	16,50
Pb ²⁺	12,3	0,1	18,04
Cd ²⁺	11,5	—	16,46

Konštanty stability ďalších ťažkých kovov sa stanovili metódou výmenných rovnovážnych systémov, v ktorých vystupuje vždy jeden z iónov, ktorého konštantu stability sa vypočítala predchádzajúcim spôsobom. V tab. 3 sú uvedené takto získané relatívne konštanty stability ($\log K_R$) s ich smerodajnými odchýlkami ($n = 20-30$). Výsledné hodnoty konštant stability ($\log K$) v týchto prípadoch sa vypočítali z $\log K_R$ po dosadení hodnoty $\log K$ pre Co^{2+} , resp. Ni^{2+} . Hodnotu $\log K$ pre Cd^{2+} treba brať v dôsledku veľkého rozdielu v stabilite pri Co^{2+} a Cd^{2+} len ako orientačnú. Pre porovnanie sú v tab. 3 okrem získaných hodnôt $\log K$ pre EDDJ uvedené konštanty stability EDTA [8].

Získané konštanty stability sledovaných ťažkých kovov umožňujú vysloviť predpoklad, že v prípade mednatého komplexu, ktorého $\log K$ je len o niečo menší než pri EDTA, vzniká vzhľadom na koordinačné číslo medzi 4 rovnako ako pri EDTA komplex planárnej konfigurácie s tromi päťčlennými cyklami. Pri ostatných ťažkých kovoch s koordinačným číslom 6 vzhľadom na vznik ďalších dvoch šesťčlenných cyklov dochádza k zníženiu stálosti týchto komplexov, čo sa prejavuje nižšími konštantami stability. Pri väčšine komplexov s koordinačným číslom 6 sú hodnoty $\log K$ oproti komplexom EDTA nižšie približne o 3—5 s výnimkou komplexov Ni^{2+} a Co^{2+} , pri ktorých je zníženie konštant menšie.

Podľa doterajších vedomostí o štruktúre komplexov komplexanového typu možno pri EDDJ predpokladať túto štruktúru:



Ďakujeme prof. farm. V Hartelovej z Katedry anorganickej a organickej chémie Farmaceutickej fakulty UK v Bratislave za elementárne analýzy.

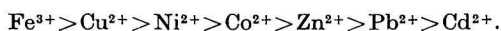
НОВЫЕ КОМПЛЕКСАНЫ (VIII)

ЭТИЛЕНДИАМИНО-*N,N'*-ДИЯНТАРНАЯ КИСЛОТА И ИЗУЧЕНИЕ ЕЕ КОМПЛЕКСОВ С ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Я. Майер, В. Шпрингер, Б. Копецка

Кафедра аналитической химии фармацевтического факультета Университета им. Коменского, Братислава

В работе описывается синтез нового комплексана этилендиамино-*N,N'*-диянтарной кислоты. Нашли, что ЭДДЯ образует со всеми, в работе приведенными, тяжелыми металлами комплексы состава 1 : 1. Взаимное соотношение констант устойчивости отдельных комплексов можно написать в следующем порядке:



Из приведенных комплексов Cu^{2+} образует с ЭДДА практически одинаково устойчивый комплекс, как и с ЭДТА. Устойчивость остальных комплексов ниже на 1—5 единиц $\log K$.

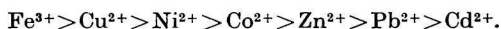
Preložila T. Dillingerová

NEUE KOMPLEXANE (VIII)
ÄTHYLENDIAMINO-*N,N'*-DIBERNSTEINSÄURE UND STUDIUM IHRER
KOMPLEXE MIT SCHWERMETALLEN MITTELS
SPEKTROPHOTOMETRISCHER METHODEN

J. Majer, V. Špringer, B. Kopecká

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

Die Synthese eines neuen Komplexans der Äthylendiamino-*N,N'*-dibernsteinsäure wird beschrieben. Es konnte festgestellt werden, daß die Äthylendiamino-*N,N'*-dibernsteinsäure mit allen in dieser Arbeit untersuchten Schwermetallen Komplexe mit der Zusammensetzung 1 : 1 bildet. Das gegenseitige Verhältnis der Stabilitätskonstanten der einzelnen Komplexe läßt sich durch die Reihenfolge ausdrücken:



Von den angeführten Kationen bildet Cu^{2+} mit der Äthylendiamino-*N,N'*-dibernsteinsäure einen praktisch gleich stabilen Komplex wie mit EDTA; die Stabilität der übrigen Komplexe ist um 1—5 Einheiten des $\log K$ niedriger.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Jokl V., Majer J., *Chem. zvesti* **19**, 249 (1965).
2. Přebil R., Majer J., Neuvěřené výsledky.
3. Jokl V., Majer J., Scharf H., Kroll H., *Mikrochim. Acta* (v tlači).
4. Dvořáková E., Nagyová M., Majer J., Neuvěřené výsledky.
5. Sommer L., Jin Tsin-jao, *Chem. listy* **55**, 576 (1961).
6. Asmus E., *Z. anal. Chem.* **178**, 104 (1950).
7. Hughes V. L., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 694 (1953).
8. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **37**, 937 (1954).

Do redakcie došlo 20. 1. 1966

Adresa autorov:

Doc. PhMr. Jaroslav Majer, CSc., prom. farm. Vladimír Špringer, prom. farm. Božena Kopecká, Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.