

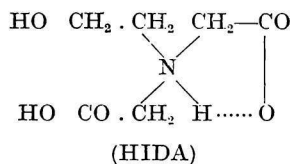
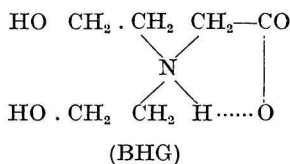
Studium komplexních sloučenin v roztoku pomocí elektroforézy na papíře (III)* O chelataci alkoholickým hydroxylem

V. JOKL, J. MAJER, M. MAZÁČOVÁ

*Katedra analytické chemie Farmaceutické fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

Byly proměřeny křivky elektroforetické pohyblivosti komplexů glycinu, *N,N*-bishydroxyethylglycinu, kyseliny iminodioctové a kyseliny *N*-hydroxyethyliminodioctové s řadou dvojmocných a trojmocných centrálních iontů. Na jejich základě bylo určeno pravděpodobné složení a přibližné konstanty stability komplexů. Je diskutován vliv substituce hydroxyethylovou skupinou na charakter vznikajících chelátů.

V souvislosti se studiem komplexotvorných vlastností kyseliny 1,3-diaminopropan-ol(2)-*N,N,N',N'*-tetraoctové se ukázala potřeba bližšího objasnění účasti alkoholického hydroxyly na chelataci komplexanového typu. Proto jsme studovali komplexotvorné chování dvou látek, které pro svou jednoduchou stavbu mohou sloužit jako látky modelové: *N,N*-bishydroxyethylglycinu (BHG)** a kyseliny *N*-hydroxyethyliminodioctové (HIDA)***. Obě látky tvoří plynulý přechod mezi známými komplexotvornými činidly triethanolaminem a kyselinou nitrilotrioctovou. Aby bylo možné studovat vliv



přítomnosti hydroxyethylové skupiny na tvorbu komplexů, rozhodli jsme se paralelně sledovat nesubstituovaný glycin (G) a kyselinu iminodioctovou (IDA).

Pomocí metody potenciometrických neutralizačních titrací byla již dříve vyšetřována tvorba komplexů glycinu [1, 2], BHG [3], IDA [4, 5] i HIDA [6, 7]; kromě toho byly studovány komplexy železa s BHG pomocí měření redoxních potenciálů a polarografických měření [8]. Tyto práce vesměs vedly k důležitým závěrům o stabilitě vznikajících komplexů, avšak jejich složení.

* II. sdělení: *J. Chromatography* 14, 71 (1964).

** Použité zkratky: G glycin, BHG *N,N*-bishydroxyethylglycin, IDA kyselina iminodioctová, HIDA kyselina *N*-hydroxyethyliminodioctová.

*** Kyseliny mají ve vodném roztoku strukturu obojetného iontu s intramolekulární vodíkovou vazbou [13].

resp. otázka účasti hydroxyly na chelataci zůstaly v některých případech otevřené a přímo bylo poukázáno [3] na možnosti elektromigračních studií, které by tu mohly přispět k objasnění řady otázek. Proto jsme k výzkumu komplexů BHG a HIDA v roztoku použili metodu elektroforézy na papíře. Její použití pro studium tvorby a složení komplexů kovů s anionty slabých kyselin bylo propracováno a s úspěchem aplikováno na zdejší katedře [9—12].

Experimentální část

Chemikálie a aparatura

N,N-bishydroxyethylglycin byl připraven na zdejší katedře kondenzací diethanolaminu a kyseliny monochloroctové [14] modifikovaným postupem [15]. Kyselina *N*-hydroxyethyliminodiocetová byla připravena obdobně kondenzací ethanolaminu a kyseliny monochloroctové [16].

Ostatní chemikálie, použité při přípravě roztoků komplexů, základních elektrolytů a k detekcím, byly vesměs analyticky čisté. Soli těžkých kovů byly dusičnany s výjimkou síranu železnatého.

Měření pH při titracích a při přípravě základních elektrolytů bylo prováděno elektronkovým kompenzačním pH-metrem PHK-1 (Mikrotechna, Praha) za použití skleněné a nasycené kalomelové elektrody. Roztoky byly titrovány v kádinkách temperovaných vodou z ultratermostatu U 8 (VEB Prüfgeräte, Medingen/Dresden) na $20 \pm 0,1$ °C. Během titrace bezuhlčitanovým hydroxidem draselným byl roztok probubláván dusíkem. Při přípravě roztoků komplexů k nanášení bylo pH sledováno výhylkovým elektronkovým pH-metrem Seibold GV-52.

Elektroforéza se prováděla na temperovací desce z mosazného plechu o rozměrech 50×30 cm, zařízené pro průtok vody z ultratermostatu při $20 \pm 0,1$ °C. Pracovali jsme bez elektrolových nádobek s platinovými přívodními elektrodami v částečně modifikovaném uspořádání podle [17]. Při všech pokusech jsme použili chromatografický papír Whatman 1. Rozměr elektroforegramů byl 25×22 cm, rozměr můstků 20×22 cm. Zdrojem napětí byl Stejnoseměrný rozvod Tesla BM 208 s nestabilizovaným regulovatelným výstupním napětím do 500 V. Potenciální spád byl asi 15 V/cm.

Pracovní metodika

Příprava roztoků

Všechny základní elektrolyty pro elektroforézu měly tlumenou koncentraci vodíkových iontů. Mimo vlastní pufrací oblasti činidel byly přidávány tlumivé soustavy s malou komplexotvorností vůči studovaným iontům: kombinovaný tlumič monochloroctanový a mravenčanový pro pH 2,5—4, octanový pro pH 4—5,5 a veronalový pro pH 7—8,5. Základní elektrolyty byly smíchány ze zásobních roztoků jednotlivých složek. Všechny roztoky měly $5 \cdot 10^{-2}$ M koncentraci studované aminokyseliny a jejich iontová síla byla upravena přídatkem KNO_3 na hodnotu $\mu = 0,1$. pH hotových roztoků bylo změřeno.

Asi $5 \cdot 10^{-2}$ M roztoky komplexů kovů byly připraveny tak, aby byla stechiometricky zaručena možnost tvorby komplexů 1 : 3. K nanášení bylo pH menšího množství roztoku za potenciometrické kontroly zhruba upraveno na pH příslušného základního elektrolytu.

Elektroforéza

Pruhy chromatografického papíru a můstky [17] byly zvlhčeny protažením základním roztokem a odsáty suchým filtračním papírem. Po sestavení aparatury se 30 minut vyčkal na vyrovnání vlhkosti v papíře, poté byly mikropipetou naneseny vzorky (1–2 μ l) a prováděna elektroforéza po dobu 1 hodiny. Pak byly elektroforegramy usušeny, podle potřeby detekce jednotlivých iontů rozstříhány po délce na proužky, detegovány a pak opět slepeny v původní poloze za účelem vyhodnocení.

Detekce komplexů se uskutečnila obvyklými činidly k důkazu příslušných centrálních iontů: ferrokyanidem pro železo, diethyldithiokarbaminanem pro měď, α -nitroso- β -naftolem pro kobalt, dimethylglyoximem pro nikl, kyselinou 8-hydroxychinolinsulfonovou pro zinek (v UV světle), siričkem amonným pro kadmium a olovo, alizarinsulfonanem pro hliník a lanthan. Mangan byl z komplexu uvolněn postříkáním roztokem zinečnaté soli a pak detegován obvykle oxidací na MnO_2 a benzidinem. Glukóza se detegovala amoniakálním roztokem Ag_2O , antipyrin a kation tetraethylamonný Dragendorffovým činidlem.

Vyhodnocení

Souběžně s komplexy byl nanášen $(C_2H_5)_4NJ$ jako standard pohyblivosti a antipyrin jako indikátor elektroosmózy [18]. V roztocích kyselějších než pH 3 jsme jako indikátor elektroosmózy použili glukózu [19]. Pohyblivosti iontů byly vztahovány na pohyblivost $(C_2H_5)_4N^+$ jako jednotku. Všechny v práci uvedené pohyblivosti jsou takto určené relativní hodnoty. Pro měření se u souměrných skvrn bral střed, u protažených místo maximální intenzity u čela skvrny.

Konstanty kyselosti

Pro kvantitativní vyhodnocení elektroforetických pokusů je potřebná znalost kyselostních konstant činidel. Pro glycin jsme převzali hodnoty podle [1]. Publikované hodnoty pro další studovaná činidla [3–7] platí pro podmínky (teplota, iontová síla) odlišné od našich. Proto jsme pro potřebu elektroforetických měření určili hodnoty koncentračních konstant kyselosti BHG, IDA a HIDA při 20 °C a iontové síle $\mu = 0,1$ (KNO_3) obvyklým vyhodnocením potenciometrických titračních křivek (tab. 1). BHG jsme titrovali kyselinou dusičnou a hydroxidem draselným, IDA a HIDA hydroxidem draselným. Titrace IDA a HIDA kyselinou dusičnou prokázaly, že bazicita obou látek ve vodném roztoku je nepatrná. Titrace HIDA louhem nejvíe žádné známky kyselého charakteru hydroxylového protonu.

Tabulka 1

Konstanty kyselosti
[$t = 20$ °C, $\mu = 0,1$ (KNO_3)]

	G [1]	BHG	IDA	HIDA
pK_{a1}	2,24	1,99	2,78	2,43
pK_{a2}	9,85	8,41	9,37	8,89

Elektroforéza komplexů

Křivky pohyblivosti

Komplexy studovaných aminokyselin jsme podrobili sériím elektroforetických pokusů za použití základních elektrolytů s tlumeným pH v širokém rozsahu acidity. Hodnoty koncentrace volného ligandu [A] v základním elektrolytu jsme počítali obvyklým způsobem podle vztahu

$$[A] = \frac{c_A \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H]^2 + [H] \cdot K_{a1} + K_{a1} \cdot K_{a2}}, \quad (1)$$

kde c_A = celková koncentrace činidla,

K_{a1} a K_{a2} = konstanty kyselosti.

Grafickým vyjádřením závislosti relativní elektroforetické pohyblivosti na koncentraci volného ligandu v základním elektrolytu jsou křivky pohyblivosti. Jejich vyhodnocení umožňuje usuzovat na složení a stabilitu komplexů za předpokladu, že nejde o smíšené a vícejaderné komplexy.

Složení komplexů [11]

Na křivkách pohyblivosti jsou vyvinuta nebo aspoň naznačena vodorovná platá. Vymezuji existenční oblast definovaného stupně komplexu. Hodnota pohyblivosti je v jednoduché lineární korelaci s reciprokou odmocninou molekulové váhy komplexu podle vztahu

$$\frac{u}{z} = a \cdot m^{-1/2} + b, \quad (2)$$

kde u = elektroforetická pohyblivost,

m = molekulová váha komplexu,

z = náboj komplexu,

a a b = empirické konstanty.

Pro námi standardně používané experimentální podmínky ($t = 20^\circ\text{C}$, iontová síla $\mu = 0,1$, papír Whatman 1, stupeň zvlhčení papíru 1,2, hodnoty pohyblivosti relativní k $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$) mají konstanty hodnotu $a = 14,7$, $b = -0,29$. Větší odchylky od korelace mohou nastat u komplexů s těžkými centrálními atomy a v případě adsorpce komplexu na papír.

Stabilita komplexů [12]

Mezi prodlevami jsou klesající větve křivky pohyblivosti, vymezující oblast tvorby dalších stupňů komplexu. Měřitelná aktuální elektroforetická pohyblivost U má aditivní charakter a je funkcí koncentrace volného ligandu [A]:

$$U = \frac{\sum_{i=0}^n u_i \beta_i [A]^i + u_{\text{MOH}} \frac{k_H}{[H]}}{\sum_{i=0}^n \beta_i [A]^i + \frac{k_H}{[H]}}, \quad (3)$$

kde u_i = elektroforetická pohyblivost i -tého stupně komplexu,

β_i = globální konstanta komplexity i -tého stupně $K_1 \cdot K_2 \dots K_i$,

k_{i1} = první hydrolytická konstanta centrálního iontu.

Určení přibližné konstanty komplexity se provede na křivce pohyblivosti graficky nalezením bodu „poloviční pohyblivosti“:

$$U_{1/2} = (u_{i-1} + u_i)/2. \quad (4)$$

Jemu odpovídající hodnota $1/[A]$ je rovna přibližně konstantě komplexity K_i (čili $-\log [A] = \log K_i$). Hodnoty u určují prodlevy na křivce pohyblivosti; nejsou-li experimentálně dostupné, odhadnou se podle korelace (2).

Výsledky a diskuse

Glycinátový ion ($M = 74,04$) je dvojdonorové činidlo s jedním negativním nábojem. Průběh křivky pohyblivosti *měďnatého* komplexu (obr. 1) poukazuje jasně na vznik elektroneutrální sloučeniny MA_2 o značně velké stabilitě. Za použitých koncentračních podmínek nedochází k tvorbě komplexu MA_3^- . Zcela odlišný průběh mají křivky pohyblivosti *zinečnatého*, *kaďemnatého*, *kobaltnatého* a *nikelnatého* chelátu, které jsou navzájem analogické: vznikají aniontové komplexy, jejichž anodické pohyblivosti jsou podle rovnice (2) v dobrém souhlasu s hodnotami očekávanými pro sloučeniny MA_3^- . *Manganatý* chelát je málo stabilní a při zvýšené alkalitě dochází ke srážení hydroxidu.

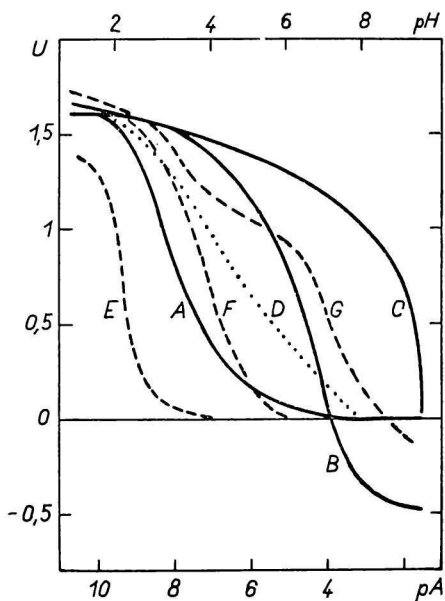
Křivka *olovnatého* komplexu má podobný průběh jako u *měďnatého*; avšak vzhledem k předpokládanému koordinačnímu číslu olova 3 a k afinitě olova ke kyslíkovému donorovému atomu je možné uvažovat i o vzniku hydroxokomplexu $PbAOH$.

Dvojmocné železo se v kyseljším roztoku chová obdobně jako ostatní dvojmocné kovy, avšak asi od pH 6 dochází k oxidaci. Křivky pohyblivosti komplexů trojmocných kovů Fe^{III} , Al a La dovolují menší určitost kvalita-

Tabulka 2
Elektroforeticky určené přibližné konstanty komplexity
[$t = 20$ °C, $\mu = 0,1$ (KNO_3)]

Činidlo	$\log K_i$	Cu	Zn	Cd	Co ^{II}	Ni	Mn	Fe ^{II}	Pb
glycin	$\log K_1$	8,7	6,1	6,1	5,7	6,5	4,1	5,1	(7,5)
	$\log K_2$	7,2	4,4	3,9	3,5	4,9	(1,6)	—	—
	$\log K_3$	—	3,4	2,8	2,2	3,3	—	—	—
BHG	$\log K_1$	8,6	6,5	6,3	6,1	7,7	3,9	(5)	7,5
	$\log K_2$	5,0	4,2	4,0	3,5	5,0	2,1	—	—
IDA	$\log K_1$	10,0	7,5	6,5	7,3	8,2	4,7	6,3	8,0
	$\log K_2$	5,9	5,8	4,8	5,7	6,6	2,7	5,2	(3)
HIDA	$\log K_1$	11,2	9,4	8,6	9,0	10,2	6,4	—	10,2
	$\log K_2$	4,0	3,5	5,2	4,4	5,3	3,3	—	—

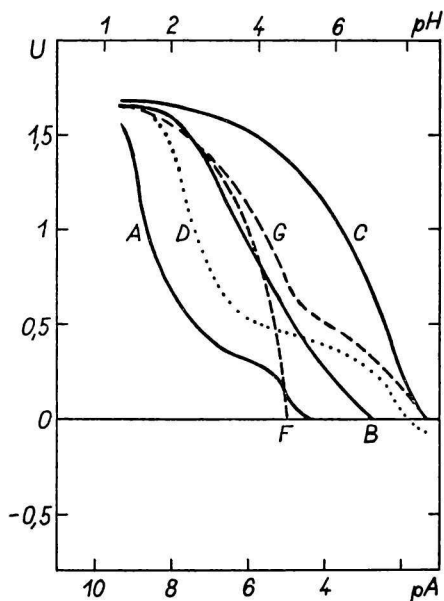
tivních závěrů vzhledem k hydrolytickým dějům, které hlavně u Fe^{III} a Al vystupují v daleko větší míře do popředí. Křivka pohyblivosti železitého komplexu vykazuje v kyselé oblasti pohyblivost okolo $+1,4$, která patří kationtu $(\text{FeOH})_2^{4+}$. Vlna na křivce pohyblivosti v oblasti pH 2—4 pravděpodobně vystihuje tvorbu FeA_2OH . Nad pH 4 dochází ke srážení, aniž je patrná tvorba aniontových komplexů. U hliníku je vlna na křivce pravděpodobně převážně hydrolytického původu — spadá do oblasti pH, v níž hlinitý ion hydrolyzuje minimálně do prvního stupně ($\log k_{\text{H}} = -4$ až $-5,5$ [20]). Křivka lanthanu vykazuje dvě dobře oddělené vlny. První přisuzujeme tvorbě hydratovaného komplexu LaA^{2+} , kterému podle rovnice (2)



Obr. 1. Křivky pohyblivosti komplexů glycinu.

A. Cu^{II} ; B. Zn^{II} ; C. Mn^{II} ; D. Pb^{II} ; E. Fe^{III} ; F. Al^{III} ; G. La^{III} .

$\text{pA} = -\log [\text{A}]$; U = elektroforetická pohyblivost relativní k $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ [$t = 20^\circ\text{C}$, $\mu = 0,1$ (KNO_3)].



Obr. 2. Křivky pohyblivosti komplexů N,N -bishydroxyethylglycinu.

Význam symbolů a podmínky jako na obr. 1.

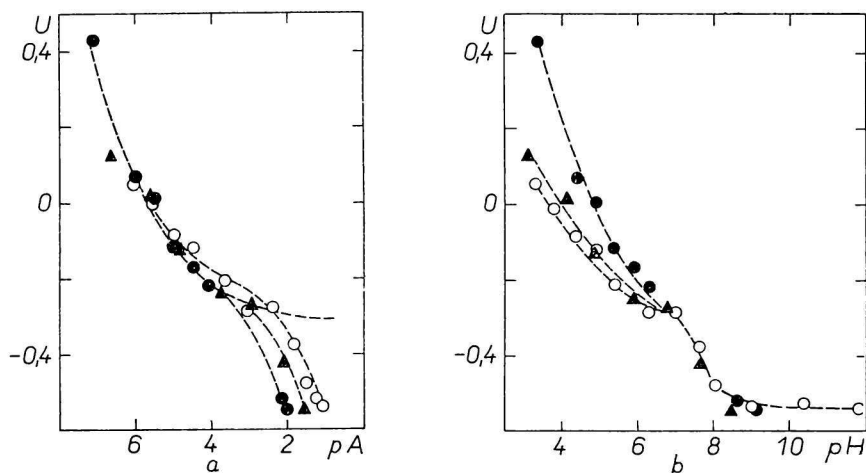
přísluší pohyblivost $+1,12$. Druhá vlna v alkalické oblasti je zřejmě hydrolytického původu ($\log k_{\text{H}} = -8$ až -9 [20]).

Za použití rovnice (4) byl graficky proveden odhad konstant stability komplexů. Nalezené hodnoty jsou uvedeny spolu s hodnotami ostatních studovaných činidel v tab. 2.

Anion N,N -bishydroxyethylglycinátový ($M = 162,18$) může vystupovat až

jako čtyřdonorové činidlo s jedním negativním nábojem. Kromě toho ve zvláštních případech může být chelatace provázána odštěpením protonu alkoholického hydroxyly. Tyto skutečnosti se zřetelně projevují na tvorbě komplexů a tím i na průběhu křivek elektroforetické pohyblivosti.

Křivka pohyblivosti *měďnatého* komplexu (obr. 2) jeví dvě oddělené vlny. Posun druhé vlny si vysvětlujeme tím, že při tvorbě prvního stupně komplexu se na chelataci zúčastní i jedna alkoholická skupina BHG, který vystupuje jako trojdonorové činidlo, a komplex obsahuje dva chelátové kruhy (jak předpokládá také S. Chaberek a spolupracovníci [3]). Při tvorbě druhého stupně komplexu pak musí dojít vzhledem ke koordinačnímu číslu mědi 4



Obr. 3. Křivky pohyblivosti železitého komplexu *N,N*-bishydroxyethylglycinu.

Celková koncentrace BHG: ○ $c_A = 10^{-1}$; ▲ $c_A = 5 \cdot 10^{-2}$; ● $c_A = 10^{-2}$.

U = elektroforetická pohyblivost: a) jako funkce $-\log [A]$; b) jako funkce pH.

k otevření jednoho z chelátových kruhů prvního stupně, a to nastává teprve při zvýšené koncentraci $[A]$. Do jisté míry je oddělení dvou vln patrné také u *nikelnatého* komplexu; na křivkách pohyblivosti komplexů *zinku*, *kadmia* a *kobaltu* je už jen jedna vlna. Ve všech čtyřech případech však chybí na rozdíl od komplexů glycinu jakýkoliv náznak vzniku aniontu. To znamená, že se tvoří při koordinačním čísle 6 jen elektroneutrální komplexy MA_2 , ve kterých vystupuje BHG jako trojdonorové činidlo. Jedna z alkoholických skupin se tedy podílí na chelataci, aniž by při tom odštěpovala proton.

Na křivce pohyblivosti *olovnatého* komplexu je výrazná prodleva, vyznačující existenční oblast hydratovaného komplexu PbA^- . V oblasti pH 7–8 je další vlna s naznačenou anodičnou částí, odpovídající tvorbě hydroxokomplexů $PbAOH$ až $PbA(OH)_2^-$ nebo odštěpení protonu alkoholického

hydroxyly. Křivky pohyblivosti komplexů *manganu* a *dvojmocného železa* mají zcela obdobný průběh jako u glycinu.

Tvorba *železitého* komplexu je spletitá a byla jí věnována mimořádná pozornost [3, 8]. Na křivce pohyblivosti (obr. 3a) je naznačena malá prodleva v oblasti pA 4—3, oddělující dvě vlny. Malá hodnota pohyblivosti v prodlevě (po extrapolaci asi $-0,3$) poukazuje na sloučeninu s velkou molekulovou váhou, v případě náboje -1 okolo 600. Na základě série elektroforetických pokusů s celkovou koncentrací komplexotvorného činidla v základním elektrolytu 10^{-1} , $5 \cdot 10^{-2}$ a 10^{-2} M jsme vyjádřili pohyblivost jednak jako funkci pA (obr. 3a), jednak jako funkci pH (obr. 3b). Experimentální body první vlny zhruba koincidují na obr. 3a, druhé na obr. 3b. To pokládáme za kritérium skutečnosti, že děj první vlny řídí koncentrace [A], a že druhá vlna přísluší ději acidobázickému. S. Chaberek a spolupracovníci [3] předpokládají vznik dvojjaderného komplexu $\text{Fe}_2\text{A}_3^{3-}$ s odštěpením všech protonů. Vzhledem k náboji se domníváme, že první vlna vystihuje spíše tvorbu dvojjaderného komplexu $(\text{FeOH})_2\text{A}_3^-$, kde pouze dvě molekuly BHG odštěpují po 2 protonech, zbývající pak jen 1 proton. Druhá vlna, při které pohyblivost vzrůstá na dvojnásobnou hodnotu, vyjadřuje odštěpení dalšího protonu a vznik komplexu $(\text{FeOH})_2\text{A}_3^{2-}$, stálého až do silně alkalické oblasti.*

Chování *hliníku* a *lanthanu* je úplně analogické jako u glycinu (obr. 2).

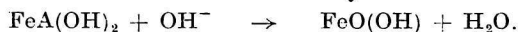
Iminodiacetátový ion ($M = 131,01$) je trojdonorové činidlo se dvěma negativními náboji. Může vytvářet dva pětičlenné chelátové kruhy. Vzhledem k počtu donorových atomů se dají u n -mocných centrálních iontů předpokládat nanejvýš komplexy MA_2^{2-4} . Souhlasí s tím výsledky potenciometrických studií [4, 5] i zjištěné křivky elektroforetické pohyblivosti komplexů.

U dvojmocných prvků (obr. 4) se vytvářejí výsledné komplexy s anodickou pohyblivostí, svědčící pro složení MA_2^{2-} . U *měďnatého* komplexu se jeví podobně jako u BHG oddělení vln obou stupňů. Koordinace druhého ligandu vyžaduje rozpojení jednoho z chelátových kruhů prvního stupně komplexu. V alkalické oblasti okolo pH 9—10 dochází ke zvyšování anodické pohyblivosti v důsledku vzniku hydroxokomplexu.

Centrální ionty s koordinačním číslem 6 mohou plně koordinovat dva trojdonorové ligandy. Proto na křivkách pohyblivosti komplexů *zinku*, *kadmia*,

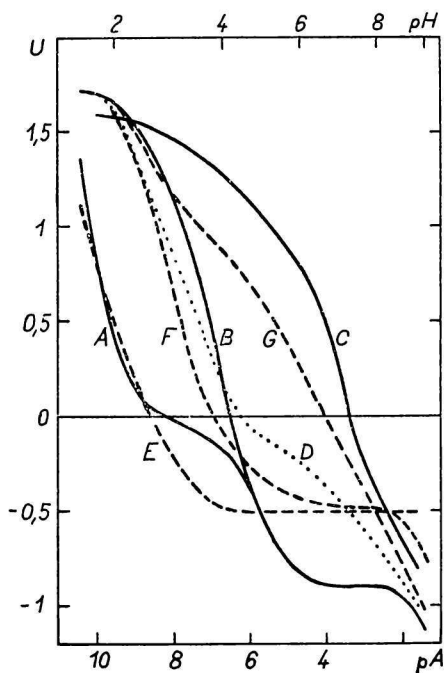
* *Poznámka při korektuře:*

V poslední době znovu studovali reakci Fe^{III} a BHG potenciometricky Nightingale a Benck [*Talanta* **11**, 241 (1964)]. Popírají existenci dvojjaderného komplexu a předpokládají v mírně kyselém prostředí vznik elektroneutrální sloučeniny $\text{FeA}(\text{OH})_2$, která přebytkem zásady přechází na zraženinu oxidohydroxidu železitého:

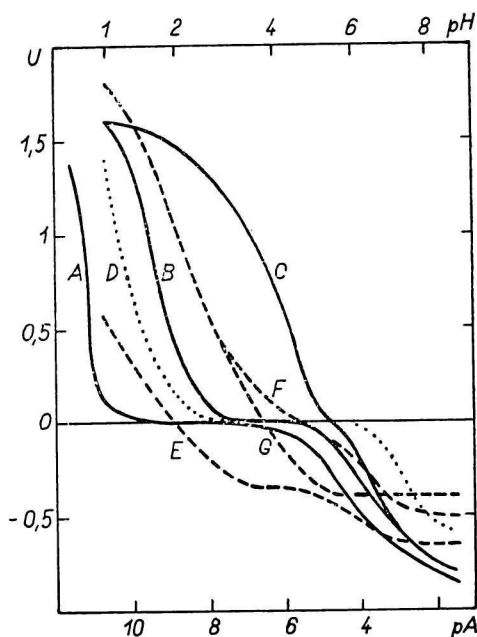


Tento názor je v rozporu s našimi výsledky, evidujícími jednoznačně vznik negativních iontů.

kobaltu, niklu a manganu vlny obou stupňů komplexu splývají v jednu, svědčící o malém rozdílu dílčích konstant komplexity. Až na posuny odpovídající rozdílům stability mají posledně jmenované křivky pohyblivosti zcela obdobný průběh. To platí i o komplexu *železnatém*; křivka pohyblivosti poukazuje jednoznačně na vznik komplexu $\text{Fe}^{\text{II}}\text{A}_2^{2-}$. Chelatace stabilizuje valenční stav centrálního iontu a zamezuje za daných podmínek oxidaci komplexu vzdušným kyslíkem na rozdíl od železnatých chelátů glycinu, BHG a HIDA. Z řady komplexů dvojmocných kovů vybočuje *olovnatý* komplex. Druhá vlna na křivce pohyblivosti po vytvoření neutrálního komplexu PbA vzhledem k posunu do alkalické oblasti a k průběhu charakterizuje



Obr. 4. Křivky pohyblivosti komplexů kyseliny iminodietoové.
 A. Cu^{II} ; B. Zn^{II} ; C. Mn^{II} ; D. Pb^{II} ;
 E. Fe^{III} ; F. Al^{III} ; G. La^{III} .
 $\text{pA} = -\log [\text{A}]$; $U =$ elektroforetická pohyblivost
 $[t = 20\text{ }^\circ\text{C}, \mu = 0,1 (\text{KNO}_3)]$.



Obr. 5. Křivky pohyblivosti komplexů kyseliny *N*-hydroxyethyliminodietoové.
 Význam symbolů a podmínky jako na obr. 4.

podle našeho názoru souběžnou tvorbu komplexu PbA_2^{2-} a hydroxokomplexů s nábojem větším než -2 .

Křivka pohyblivosti *železitého* komplexu je jednoduchá, dosaženou anodickou pohyblivostí prokazuje tvorbu komplexu FeA_2^- bez náznaku tvorby

hydroxokomplexu. *Hlinitý* komplex se chová až na menší stabilitu analogicky, avšak od pH asi 9 se tvoří hydroxokomplex. Křivka pohyblivosti lanthanu je velmi nepřehledná a lze říci jen tolik, že v alkalické oblasti se tvoří ionty s negativním nábojem nejméně -2 .

N-hydroxyethyliminodiacetátový ion ($M = 175,14$) je čtyřdonorové komplexotvorné činidlo se dvěma negativními náboji. Typické pro průběh křivek pohyblivosti komplexů dvojmocných kovů (obr. 5) je velmi výrazné oddělení vln obou stupňů komplexu, které je potlačeno jen u kadmnatého a manganatého komplexu. V tomto jevu spatřujeme opět důkaz účasti hydroxylylu na chelataci. HIDA vystupuje jako potenciálně čtyřdonorové činidlo a při tvorbě prvního stupně chelátu se tvoří tři (u mědnatého komplexu dva) chelátové kruhy, z nichž jeden se musí při koordinaci dalšího ligandu rozpojit, a dochází k tomu až při vyšších koncentracích [A].

Olovnatý komplex se tvoří do prvního stupně již ve značně kyselém prostředí. Elektroneutrální komplex PbA existuje v širokém rozsahu pA 4—8. Teprve v mírně alkalické oblasti další vlna naznačuje tvorbu hydroxokomplexu $PbAOH^-$ nebo odštěpování protonu z alkoholické skupiny. U komplexu *železnatého* se stabilizující účinek IDA ztrácí a již od pH 3 dochází k oxidaci vzdušným kyslíkem; přítomnost hydroxylové skupiny se selektivní komplexotvorností vůči Fe^{III} posouvá redoxní rovnováhu ve prospěch oxidované formy.

V případě *železitého* komplexu prodleva v oblasti pH 3—4 odpovídá pohyblivosti zhruba hydratovanému komplexu FeA_2^- . Při zvyšování pH se objevuje další vlna, poukazující na zvýšení náboje o jednotku odštěpením protonu buď z hydratační vody, nebo z alkoholického hydroxylylu. Na křivce *hlinitého* komplexu se jeví náznak prodlevy v oblasti nulové pohyblivosti, kde předpokládáme neutrální komplex $AlAOH$. Anodická vlna může náležet buď tvorbě komplexu AlA_2^- , nebo $AlA(OH)_2^-$. Z analogie s Al—IDA se kloníme k první možnosti. U *lanthanu* je jednoznačně patrná tvorba komplexu LaA_2^- , jehož složení odpovídá pohyblivost $-0,4$.

Přibližné hodnoty konstant stability (tab. 2) jsou v řádové shodě s přesnými hodnotami určenými potenciometricky [1—7]. V tomto smyslu výsledky elektroforézy jmenované práce potvrzují a v řadě případů doplňují.

Závěr

Ze získaných výsledků je možno potvrdit, že BHG i HIDA jsou potenciálně čtyřdonorová komplexotvorná činidla, protože alkoholický hydroxyl se může podílet jako donorová skupina na tvorbě chelátů. Dokládají to tyto skutečnosti:

1. BHG nevytváří na rozdíl od glycinu aniontové komplexy s dvojmocnými

centrálními ionty s koordinačním číslem 6, tedy se tu uplatňuje jako troj-donorové činidlo.

2. Přestože zásaditost dusíkového atomu v BHG a HIDA je proti nesubstituovaným aminokyselinám výrazně snižena, je stabilita prvního stupně komplexů většinou stejná nebo větší. Počet chelátových kruhů přispívá ke stabilitě komplexů a kompenzuje známý vliv parakclity mezi zásaditostí a komplexotvorností látek s obdobnou strukturou [7, 21].

3. Rozdíl mezi stabilitou prvního a druhého stupně komplexu se u BHG a HIDA proti nesubstituovaným aminokyselinám zvětšuje, protože vazba druhého ligandu je podmíněna zrušením jednoho chelátového kruhu.

Podrobný rozbor průběhu křivek pohyblivosti prokázal, že hydroxyethylové skupiny BHG a HIDA se zúčastňují na chelataci tam, kde ještě nejsou všechna koordinační místa centrálního atomu obsazena dusíky a karboxylovými kyslíky ligandů. Je tomu tak u prvního stupně komplexů BHG a HIDA (kromě Cu-HIDA) a u druhého stupně oktaedrických komplexů BHG.

Při koordinaci alkoholického hydroxyly nedochází za námi použitých podmínek k odštěpení protonu s výjimkou železitých pravděpodobně olovnatých komplexů.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРЕ ЭЛЕКТРОФОРЕЗОМ НА БУМАГЕ (III) ХЕЛАТИЗАЦИЯ СПИРТОВЫМ ГИДРОКСИЛОМ

В. Йок: Я. Майер, М. Мазачова

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета
Университета им. Комenskого, Братислава

Исследовалось образование комплексов *N,N*-бисгидроксиэтилглицина (БГГ) и *N*-гидроксиэтил-иминодиуксусной кислоты (ГИДУ), а также незамещенного глицина и иминодиуксусной кислоты с рядом двухвалентных и трехвалентных центральных ионов. Изучая полученные кривые электрофоретической подвижности как функции концентрации свободного лиганда, можно было найти состав и заряд образующихся комплексов и определить приблизительно константы устойчивости. Во всех случаях образуют БГГ и ГИДУ хелаты в отношении металл—реагент максимально 1 : 2. Гидроксиэтильная группа участвует в хелатизации в том случае, если не заняты все координационные места центрального атома атомами азота и атомами кислорода карбоксильных групп лигандов. Координирование гидроксильной группы происходит на первой стадии образования комплексов обоих реагентов (кроме Cu-ГИДУ) и на второй стадии образования октаэдрически построенных комплексов БГГ. При наших условиях опыта при координировании гидроксильной группы не происходило отщепление протона, кроме комплексов трехвалентного железа и, вероятно, двухвалентного свинца. Комплекс трехвалентного железа с БГГ имеет особое положение и обсуждается его образование и состав. Приблизительные значения констант устойчивости, полученные из кривых электрофоретической подвижности, находятся в согласии с литературными данными.

Preložila T. Dillingarová

STUDIUM DER KOMPLEXVERBINDUNGEN IN LÖSUNG MITTELS
DER PAPIERELEKTROPHORESE (III)
ÜBER CHELATBINDUNG DES ALKOHOLISCHEN HYDROXYLS

V. Jokl, J. Majer, M. Mazáčová

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

Es wurde die Bildung der Komplexe von *N,N*-Bis(hydroxyäthyl)-glycin (BHG) und *N*-Hydroxyäthyliminodiessigsäure (HIDA), sowie auch von nichtsubstituiertem Glycin und Iminodiessigsäure mit einer Reihe zwei- und dreiwertiger Zentralionen untersucht. Die Analyse der erhaltenen Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit als Funktion der Konzentration des freien Liganden ermöglichte die Zusammensetzung und Ladung der entstehenden Komplexe zu beurteilen, und die Komplexbildungskonstanten annähernd zu bestimmen. In allen Fällen bilden BHG und HIDA Chelate mit dem Verhältnis Metall—Reagens höchstens 1 : 2. Die Hydroxyäthylgruppe beteiligt sich an der Chelatbildung, soweit noch alle Koordinierungsstellen des Zentralatoms durch Stickstoffe und Carboxyl-Sauerstoffe der Liganden nicht ausgefüllt sind. Die Koordination des Hydroxyls erfolgt in der ersten Stufe der Komplexbildung beider Reagenzien (außer Cu-HIDA), und in der zweiten Stufe der Bildung von oktaedrisch gebauten Komplexen des BHG. Bei der Koordination des Hydroxyls konnte unter den untersuchten Bedingungen keine Protonabspaltung, mit Ausnahme von Eisen(III)- und wahrscheinlich auch Blei(II)-Komplexen, beobachtet werden. Das Eisen(III)-Komplex von BHG nimmt eine Sonderstellung ein; es wird über die Bildung und Zusammensetzung dieser Komplexverbindung diskutiert. Die mit Hilfe von Kurven der elektrophoretischen Beweglichkeit ermittelten annähernden Werte der Komplexbildungskonstanten stimmen stellenmäßig mit den Literaturangaben überein.

Preložil M. Liška

LITERATURA

1. Irving H. M., Williams R. J. P., Ferrett D. J., Williams A. E., *J. Chem. Soc.* **1954**, 3494.
2. Martell A. E., Calvin M., *Chemie kovových chelátů*, 501. Nakladatelství ČSAV, Praha 1959.
3. Chaberek S., Courtney R. C., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2185 (1953).
4. Chaberek S., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5052 (1952).
5. Schwarzenbach G., Kampitsch E., Steiner R., *Helv. Chim. Acta* **28**, 1133 (1945).
6. Chaberek S., Courtney R. C., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5057 (1952).
7. Schwarzenbach G., Anderegg G., Schneider W., Senn H., *Helv. Chim. Acta* **38**, 1147 (1955).
8. Toren P. E., Kolthoff I. M., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2061 (1955).
9. Jokl V., *Proc. 7 ICCS*, 336, Stockholm 1962.
10. Jokl V., *Českoslov. farm.* **12**, 44 (1963).
11. Jokl V., *J. Chromatography* **13**, 451 (1964).
12. Jokl V., *J. Chromatography* **14**, 17 (1964).

13. Chapman D., Lloyd D. R., Prince R. H., *J. Chem. Soc.* **1963**, 3645.
14. Chramov N. V., Remizov A. R., *Ž. obšč. chim.* **23**, 598 (1953).
15. Majer J., Dosud nepublikováno.
16. Vieles P., Pascal M., Sequin J., *Compt. rend.* **238**, 1819 (1954).
17. Jokl V., *Českoslov. farm.* **5**, 593 (1956).
18. Jokl V., *Českoslov. farm.* **6**, 432 (1957).
19. Markham R., Smith J. D., *Nature* **168**, 406 (1951).
20. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillén L. G., *Stability Constants II. Inorganic Ligands*, 4, 20. The Chemical Society, London 1958.
21. Schwarzenbach G., Ackermann H., Ruckstuhl P., *Helv. Chim. Acta* **32**, 1175 (1949).

Do redakcie došlo 5. 3. 1964

Adresa autorov:

RNDr. PhMr. Vladimír Jokl, C. Sc., doc. PhMr. Jaroslav Majer, C. Sc., prom. farm. Marie Mazáčová, Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava, ul. Odbojárov 12.