

## Nové komplexany (III)

### Polarografické určenie konštant stability komplexov kyseliny *mezo-2,3-diaminobután-N,N,N',N'-tetraoctovej s lantanidmi\**

V. NOVÁK, J. MAJER, M. SVIČEKOVÁ

*Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,  
Bratislava*

Na základe polarografického sledovania výmenných rovnovážnych sústav sa určili hodnoty logaritmov konštant stability normálnych komplexov kyseliny *mezo-2,3-diaminobután-N,N,N',N'-tetraoctovej* s lantanidmi pre  $\mu = 0,10$  ( $\text{KNO}_3$ ) a  $t = 20^\circ\text{C}$ . Hodnoty konštant stability v porovnaní s EDTA sú v priemere o rád nižšie. Grafická závislosť logaritmov konštant stability komplexov lantanidov ako diskontinuitná funkcia atómového čísla lantanidu tvoriaceho centrálny ión komplexu vykazuje stúpanie v rozmedzí štyroch jednotiek  $\log K$  s charakteristickým zlomom pri gadolíniu.

V súvisе s predchádzajúcimi prácami [1, 2] sa pokračovalo v štúdiu chelátotvorných vlastností komplexanov odvodených od 2,3-diaminobutánu. Určili sa hodnoty logaritmov konštant stability normálnych komplexov kyseliny *mezo-2,3-diaminobután-N,N,N',N'-tetraoctovej* (*mezo-DBTA*) s lantanidmi pre  $\mu = 0,10$  ( $\text{KNO}_3$ ) a  $t = 20^\circ\text{C}$  [3]. Z podobných dôvodov ako v predchádzajúcich prácach [2, 3], zameraných na určenie logaritmov konštant stability *mezo-DBTA* a racemickej DBTA s  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  ako dvojmocnými centrálnymi iónmi, použila sa aj v tejto práci na určenie konštant stability modifikovaná metóda podľa G. Schwarzenbacha a spolupracovníkov [4—6], založená na polarografickom sledovaní výmenných rovnovážnych sústav. Keďže teoretické závislosti, vyslovené predpoklady, spôsob experimentálneho uskutočnenia pokusov a použitá grafická metóda vyhodnocovania výsledkov ako zjednodušenie všeobecnejších matematických vzťahov [7] pre dané experimentálne podmienky sú prakticky identické s [2, 3], obmedzujeme sa v ďalšom na stručné konštatovanie experimentálnych výsledkov a v podrobnostiach odkazujeme na uvedené práce.

Pracovná metodika pri všetkých meraných rovnovážnych systémoch sa preverila na sústavách s EDTA a DCTA. V nasledujúcom texte sa pre zjednodušenie vynecháva označenie elementárnych nábojov uvažovaných častíc (vzťažné ióny Cd, Pb, Cu ako dvojmocné, pri lantanidoch trojmocné). Pri voľbe použitých experimentálnych podmienok sa uvažoval i vplyv druhu, čistoty a koncentrácie použitých preparátov, ako aj ostatných zložiek rovnovážnej sústavy (acetátový tlmivý roztok) na výsledné hodnoty  $\log K_R$  a logaritmy konštant stability.

\* Prednesené na Sympóziu o štruktúre a vlastnostiach koordinačných zlúčenín v Bratislave 2.—4. septembra 1964.

## Experimentálna časť

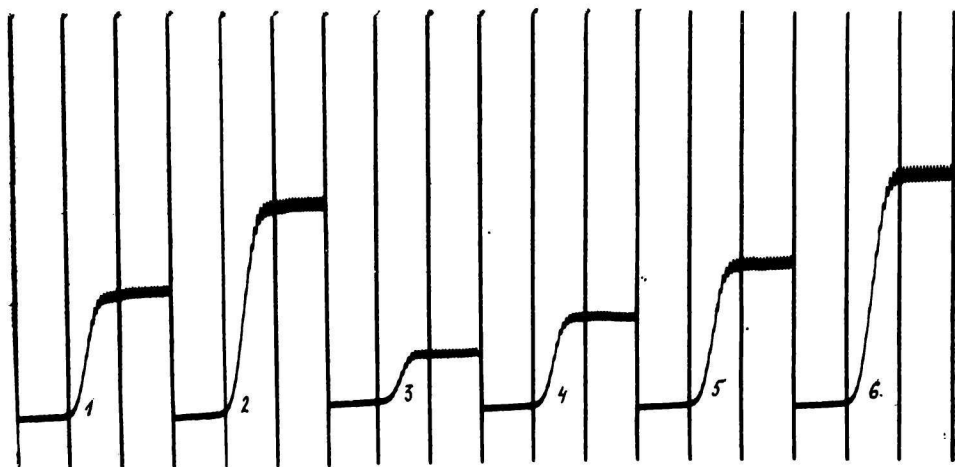
Pre polarografické merania sa zostavili výmenné rovnovážne sústavy typu



Ako komplexotvorné činidlo Y sa použila *mezo*-DBTA, kyselina tetrakarbónová komplexanového typu s disociačnými konštantami [1]:  $pK_1 = 1,80$ ;  $pK_2 = 2,53$ ;  $pK_3 = 6,27$ ;  $pK_4 = 11,25$  [ $\mu = 0,10$  (KCl);  $t = 20^\circ\text{C}$ ], pripravená podľa [2]. Vzťažnými kationmi Me boli Cd, Pb, Cu, resp. Eu.

Pri zostavovaní rovnovážnych sústav zastupovali kation Me' lantanidy vo forme 0,01 M roztokov dusičnanov, získaných priamym rozpustením dusičnanov lantanidov, resp. prevedením príslušných kyslíčnikov alebo uhličitanov na dusičnany. Tieto sa uviedli do roztoku rozpustením vypočítaného návažku za tepla a neprístupu vzduchu v  $\text{HNO}_3$  p. a., zbavenej kyslíčnikov dusíka. Množstvo kyseliny dusičnej sa volilo tak, aby jej malý potrebný nadbytok mal zanedbateľný vplyv na výslednú iónovú silu a pH zostavených rovnovážnych systémov.

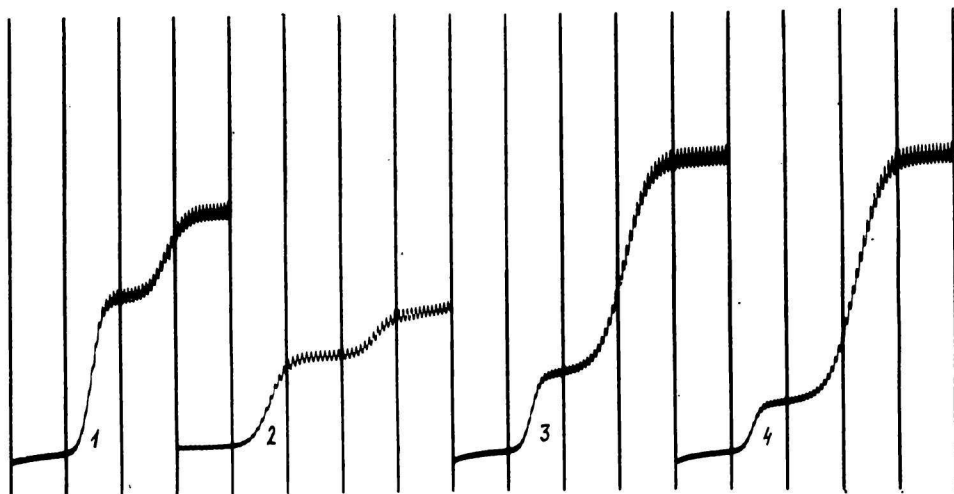
Opierajúc sa o údaje fy Sojuzchimexport o čistote všetkých v práci použitých preparátov lantanidov, uvažovala sa aj veľkosť chyby určených hodnôt logaritmov



Polarogram 1. Polarografické krivky niektorých rovnovážnych výmenných sústav *mezo*-DBTA s lantanidmi.

1. rovnovážny systém: Cd(Sm) *mezo*-DBTA, pomer zložiek 1 1 1 (tab. 1, sústava 19),  $\log K_R = -0,30 \pm 0,04$ ; 2. rovnovážny systém: Cd(Er) *mezo*-DBTA, pomer zložiek 1 : 1 1 (tab. 1, sústava 24),  $\log K_R = +0,78 \pm 0,04$ ; 3. rovnovážny systém: Pb(La) *mezo*-DBTA, pomer zložiek 1 : 5 : 1 (tab. 1, sústava 1),  $\log K_R = -2,22 \pm 0,06$ ; 4. rovnovážny systém: Pb(Nd) *mezo*-DBTA, pomer zložiek 1 1 1 (tab. 1, sústava 4),  $\log K_R = -0,74 \pm 0,04$ ; 5. rovnovážny systém: Pb(Sm) *mezo*-DBTA, pomer zložiek 1 1 1 (tab. 1, sústava 5),  $\log K_R = -0,35 \pm 0,04$ ; 6. rovnovážny systém: Pb(Er) *mezo*-DBTA, pomer zložiek 1 : 1 : 1 (tab. 1, sústava 11),  $\log K_R = +0,71 \pm 0,04$ .

Krivka 1 a 2 registrované od  $-0,4$  V, ostatné od  $-0,2$  V oproti 0,1 NKE; v  $\text{KNO}_3$  ( $\mu = 0,10$ ),  $t = 20^\circ\text{C}$ ; 200 mV/absc.,  $h = 65$  cm, citl. 1/30.



Polarogram 2. Polarografické krivky niektorých rovnovážnych výmenných systémov mezo-DBTA s lantanidmi.

1. rovnovážny systém: Pb(Eu) mezo-DBTA, pomer zložiek 1 1 1 (tab. 1, sústava 6),  $\log K_R = -0,26 \pm 0,03$ ; 2. rovnovážny systém: Eu(Ho) mezo-DBTA, pomer zložiek 1 1 : 1 (tab. 1, sústava 36),  $\log K_R = +0,68 \pm 0,04$ ; 3. rovnovážny systém: Cu(Yb) mezo-DBTA, pomer zložiek 1 5 1 (tab. 1, sústava 42),  $\log K_R = -1,70 \pm 0,08$ ; 4. rovnovážny systém: Cu(Er) mezo-DBTA, pomer zložiek 1 5 : 1 (tab. 1, sústava 40),  $\log K_R = -2,30 \pm 0,07$ .

Krivka 1 registrovaná od  $-0,2$  V, krivka 2 od  $-0,4$  V, ostatné od  $+0,2$  V oproti 0,1 nKE; v  $\text{KNO}_3$  ( $\mu = 0,10$ ),  $t = 20$  °C; 200 mV/absc.,  $h = 65$  cm, citl. 1/30.

konštant stability, zodpovedajúca určitému definovanému znečisteniu východiskových solí lantanidov ostatnými lantanidmi. Keďže sa použili veľmi čisté preparáty lantanidov, uvedené odchýlky sú vo všetkých prípadoch omnoho nižšie, než sú experimentálne chyby určených konštant.

Vo výmenných rovnovážnych sústavách typu (A) sa po ustálení rovnováhy polarograficky stanovila koncentrácia voľného, do komplexu neviazaného podielu kationu Me. Polarografické krivky niektorých vybraných systémov znázorňujú polarogramy 1 a 2. Číselné charakteristiky jednotlivých rovnovážnych výmenných sústav sú prehľadne zhrnuté v tab. 1.

Graficky vypočítané hodnoty  $\log K_R$  rovnovážnych konštant jednotlivých sústav Me—Me'—komplexan sú usporiadané na schémach 1 a 2, ktoré znázorňujú priebeh meraní. Z priložených schém je zrejmé, že k určovanej hodnote  $\log K_R$  môžeme dospieť niekoľkými spôsobmi, t. j. prostredníctvom jednej a súčtom viacerých hodnôt  $\log K$ . Takto získané stredné hodnoty logaritmov rovnovážnych konštant s ohľadom na Cd obsahuje tab. 2. Každá z týchto hodnôt je priemerom najmenej troch jednotlivých rovnovážnych konštant, čím sa podstatne zvýšila a súčasne overila presnosť ich určenia.

Základnou hodnotou pre určenie všetkých konštant stability bola potenciometricky nameraná hodnota kademnatého komplexu mezo-DBTA [8]:  $16,77 \pm 0,04$  [ $\mu = 0,10$  ( $\text{KNO}_3$ );  $t = 20$  °C].

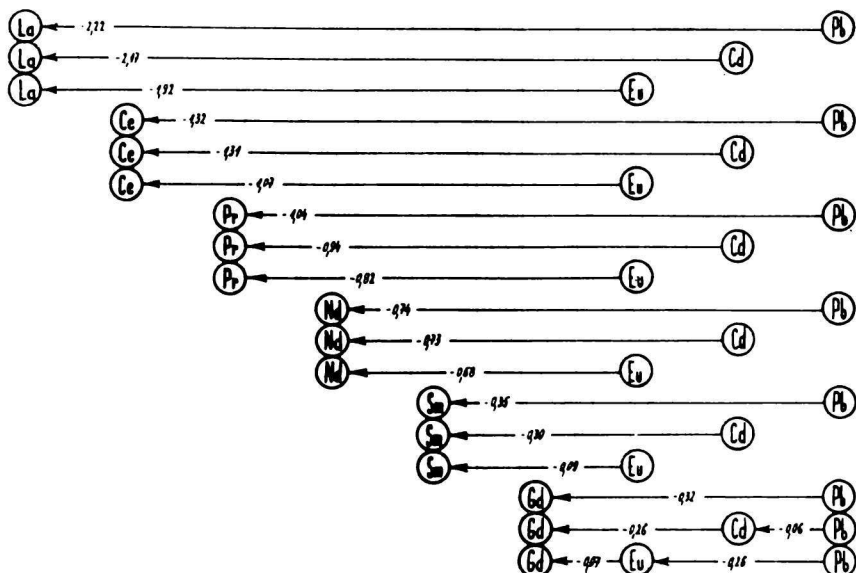


Schéma 1. Postup meraní  $\log K_R$  pri polarografickom sledovaní výmenných rovnovážnych sústav mezo-DBTA s lantanidmi. Šípky vyznačujú smer  $Me \rightarrow Me'$ , dĺžkou však nezodpovedajú uvedeným číselným hodnotám  $\log K_R$ .

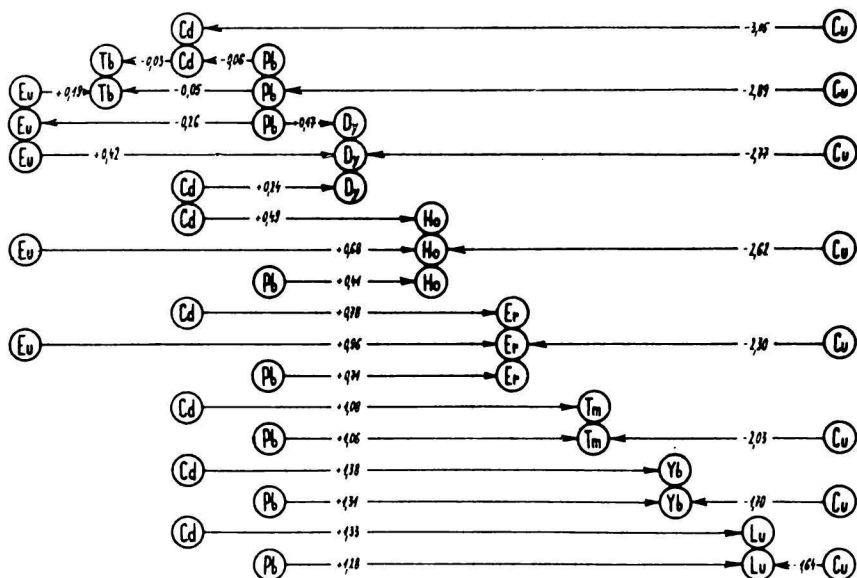


Schéma 2. Postup meraní  $\log K_R$  pri polarografickom sledovaní výmenných rovnovážnych sústav mezo-DBTA s lantanidmi (pokračovanie). Šípky vyznačujú smer  $Me \rightarrow Me'$ , dĺžkou však nezodpovedajú uvedeným číselným hodnotám  $\log K_R$ .

Tabuľka 1

Výmenné rovnovážne sústavy s mezo-DBTA  
 $[\mu = 0,10 (\text{KNO}_3); t = 20 \text{ }^\circ\text{C}]$

| No | Me | Me' | [Me] <sub>c</sub> | [Me'] <sub>c</sub> | [Y] <sub>c</sub> | [Me]   | [MeY] | [Me'] | [Me'Y] | pH   | log K <sub>R</sub> |
|----|----|-----|-------------------|--------------------|------------------|--|-------|-------|--------|------|--------------------|
|    |    |     | · 10 <sup>3</sup> |                    |                  | rovnovážna koncentrácia<br>· 10 <sup>4</sup> |       |       |        |      |                    |
| 1  | Pb | La  | 1                 | 5                  | 1                | 1,57   | 8,43  | 48,43 | 1,57   | 4,22 | -2,22 ± 0,06       |
| 2  | Pb | Ce  | 1                 | 1                  | 1                | 1,80   | 8,20  | 8,20  | 1,80   | 4,26 | -1,32 ± 0,06       |
| 3  | Pb | Pr  | 1                 | 1                  | 1                | 2,32   | 7,68  | 7,68  | 2,32   | 4,08 | -1,04 ± 0,05       |
| 4  | Pb | Nd  | 1                 | 1                  | 1                | 2,87   | 7,13  | 7,13  | 2,87   | 4,42 | -0,74 ± 0,04       |
| 5  | Pb | Sm  | 1                 | 1                  | 1                | 4,02   | 5,98  | 5,98  | 4,02   | 4,31 | -0,35 ± 0,04       |
| 6  | Pb | Eu  | 1                 | 1                  | 1                | 4,26   | 5,74  | 5,74  | 4,26   | 4,37 | -0,26 ± 0,03       |
| 7  | Pb | Gd  | 1                 | 1                  | 1                | 4,10   | 5,90  | 5,90  | 4,10   | 4,37 | -0,32 ± 0,03       |
| 8  | Pb | Tb  | 1                 | 1                  | 1                | 4,86   | 5,14  | 5,14  | 4,86   | 3,77 | -0,05 ± 0,04       |
| 9  | Pb | Dy  | 1                 | 1                  | 1                | 5,49   | 4,51  | 4,51  | 5,49   | 4,36 | +0,17 ± 0,03       |
| 10 | Pb | Ho  | 1                 | 1                  | 1                | 6,16   | 3,84  | 3,84  | 6,16   | 4,31 | +0,41 ± 0,04       |
| 11 | Pb | Er  | 1                 | 1                  | 1                | 6,94   | 3,06  | 3,06  | 6,94   | 4,41 | +0,71 ± 0,04       |
| 12 | Pb | Tm  | 1                 | 1                  | 1                | 7,72   | 2,28  | 2,28  | 7,72   | 3,73 | +1,06 ± 0,05       |
| 13 | Pb | Yb  | 1                 | 1                  | 1                | 8,19   | 1,81  | 1,81  | 8,19   | 4,33 | +1,31 ± 0,06       |
| 14 | Pb | Lu  | 1                 | 1                  | 1                | 8,14   | 1,86  | 1,86  | 8,14   | 4,34 | +1,28 ± 0,06       |
| 15 | Cd | La  | 1                 | 5                  | 1                | 1,65   | 8,35  | 48,35 | 1,65   | 4,00 | -2,17 ± 0,06       |
| 16 | Cd | Ce  | 1                 | 1                  | 1                | 1,82   | 8,18  | 8,18  | 1,82   | 4,25 | -1,31 ± 0,06       |
| 17 | Cd | Pr  | 1                 | 1                  | 1                | 2,52   | 7,48  | 7,48  | 2,52   | 4,10 | -0,94 ± 0,05       |
| 18 | Cd | Nd  | 1                 | 1                  | 1                | 3,02   | 6,98  | 6,98  | 3,02   | 4,42 | -0,73 ± 0,04       |
| 19 | Cd | Sm  | 1                 | 1                  | 1                | 4,16   | 5,84  | 5,84  | 4,16   | 4,32 | -0,30 ± 0,04       |
| 20 | Cd | Gd  | 1                 | 1                  | 1                | 4,27   | 5,73  | 5,73  | 4,27   | 4,39 | -0,26 ± 0,03       |
| 21 | Cd | Tb  | 1                 | 1                  | 1                | 4,91   | 5,09  | 5,09  | 4,91   | 4,40 | -0,03 ± 0,03       |
| 22 | Cd | Dy  | 1                 | 1                  | 1                | 5,67   | 4,33  | 4,33  | 5,67   | 4,39 | +0,24 ± 0,03       |
| 23 | Cd | Ho  | 1                 | 1                  | 1                | 6,37   | 3,63  | 3,63  | 6,37   | 4,35 | +0,49 ± 0,04       |
| 24 | Cd | Er  | 1                 | 1                  | 1                | 7,12   | 2,88  | 2,88  | 7,12   | 4,42 | +0,78 ± 0,04       |
| 25 | Cd | Tm  | 1                 | 1                  | 1                | 7,70   | 2,30  | 2,30  | 7,70   | 3,76 | +1,08 ± 0,05       |
| 26 | Cd | Yb  | 1                 | 1                  | 1                | 8,30   | 1,60  | 1,60  | 8,30   | 4,28 | +1,38 ± 0,06       |
| 27 | Cd | Lu  | 1                 | 1                  | 1                | 8,22   | 1,78  | 1,78  | 8,22   | 4,40 | +1,33 ± 0,06       |
| 28 | Eu | La  | 1                 | 5                  | 1                | 2,13   | 7,87  | 47,87 | 2,13   | 4,28 | -1,92 ± 0,05       |
| 29 | Eu | Ce  | 1                 | 1                  | 1                | 2,25   | 7,75  | 7,75  | 2,25   | 4,27 | -1,07 ± 0,05       |
| 30 | Eu | Pr  | 1                 | 1                  | 1                | 2,79   | 7,21  | 7,21  | 2,79   | 4,30 | -0,82 ± 0,04       |
| 31 | Eu | Nd  | 1                 | 1                  | 1                | 3,40   | 6,60  | 6,60  | 3,40   | 4,23 | -0,58 ± 0,04       |
| 32 | Eu | Sm  | 1                 | 1                  | 1                | 4,74   | 5,26  | 5,26  | 4,74   | 4,21 | -0,09 ± 0,03       |
| 33 | Eu | Gd  | 1                 | 1                  | 1                | 4,80   | 5,20  | 5,20  | 4,80   | 4,30 | -0,07 ± 0,03       |
| 34 | Eu | Tb  | 1                 | 1                  | 1                | 5,55   | 4,45  | 4,45  | 5,55   | 4,31 | +0,19 ± 0,03       |
| 35 | Eu | Dy  | 1                 | 1                  | 1                | 6,19   | 3,81  | 3,81  | 6,19   | 4,29 | +0,42 ± 0,04       |
| 36 | Eu | Ho  | 1                 | 1                  | 1                | 6,86   | 3,13  | 3,13  | 6,86   | 3,44 | +0,68 ± 0,04       |
| 37 | Eu | Er  | 1                 | 1                  | 1                | 7,50   | 2,50  | 2,50  | 7,50   | 4,28 | +0,96 ± 0,05       |
| 38 | Cu | Dy  | 1                 | 5                  | 1                | 0,88   | 9,12  | 49,12 | 0,88   | 4,26 | -2,77 ± 0,11       |
| 39 | Cu | Ho  | 1                 | 5                  | 1                | 1,02   | 8,98  | 48,98 | 1,02   | 3,99 | -2,62 ± 0,09       |
| 40 | Cu | Er  | 1                 | 5                  | 1                | 1,45   | 8,55  | 48,55 | 1,45   | 4,27 | -2,30 ± 0,07       |
| 41 | Cu | Tm  | 1                 | 5                  | 1                | 1,91   | 8,09  | 48,09 | 1,91   | 3,90 | -2,03 ± 0,05       |
| 42 | Cu | Yb  | 1                 | 1                  | 1                | 1,24   | 8,76  | 8,76  | 1,24   | 3,88 | -1,70 ± 0,08       |
| 43 | Cu | Lu  | 1                 | 1                  | 1                | 1,32   | 8,68  | 8,68  | 1,32   | 4,14 | -1,64 ± 0,08       |

Tabuľka 2

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

| Sústava<br>Me → Me' | log $K_R$ sústavy<br>vzhľadom na Cd | Sústava<br>Me → Me' | log $K_R$ sústavy<br>vzhľadom na Cd |
|---------------------|-------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|
| Cd → La             | $-2,17 \pm 0,07$                    | Cd → Tb             | $-0,05 \pm 0,04$                    |
| Cd → Ce             | $-1,29 \pm 0,07$                    | Cd → Dy             | $+0,24 \pm 0,04$                    |
| Cd → Pr             | $-0,96 \pm 0,06$                    | Cd → Ho             | $+0,48 \pm 0,05$                    |
| Cd → Nd             | $-0,71 \pm 0,05$                    | Cd → Er             | $+0,78 \pm 0,05$                    |
| Cd → Sm             | $-0,30 \pm 0,05$                    | Cd → Tm             | $+1,10 \pm 0,06$                    |
| Cd → Eu             | $-0,20 \pm 0,06$                    | Cd → Yb             | $+1,38 \pm 0,07$                    |
| Cd → Gd             | $-0,26 \pm 0,04$                    | Cd → Lu             | $+1,34 \pm 0,07$                    |

Tabuľka 3

Logaritmy konštánt stability komplexov *mezo*-DBTA s lantanidmi v porovnaní s EDTA a DCTA

| Me | log $K_{Me}[\mu = 0,10 \text{ (KNO}_3\text{)}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}]$ |                  |                  |
|----|--|------------------|------------------|
|    | <i>mezo</i> -DBTA  | EDTA [4]         | DCTA [4]         |
| La | $14,60 \pm 0,11$   | $15,50 \pm 0,05$ | $16,26 \pm 0,17$ |
| Ce | $15,48 \pm 0,11$   | $15,98 \pm 0,05$ | $16,78 \pm 0,17$ |
| Pr | $15,81 \pm 0,10$   | $16,40 \pm 0,05$ | $17,31 \pm 0,12$ |
| Nd | $16,06 \pm 0,09$   | $16,61 \pm 0,05$ | $17,68 \pm 0,07$ |
| Sm | $16,47 \pm 0,09$   | $17,14 \pm 0,05$ | $18,38 \pm 0,07$ |
| Eu | $16,57 \pm 0,10$   | $17,35 \pm 0,06$ | $18,62 \pm 0,06$ |
| Gd | $16,51 \pm 0,08$   | $17,37 \pm 0,05$ | $18,77 \pm 0,06$ |
| Tb | $16,72 \pm 0,08$   | $17,93 \pm 0,05$ | $19,50 \pm 0,06$ |
| Dy | $17,01 \pm 0,08$   | $18,30 \pm 0,05$ | $19,69 \pm 0,06$ |
| Ho | $17,25 \pm 0,09$   | —                | —                |
| Er | $17,55 \pm 0,09$   | $18,85 \pm 0,06$ | $20,68 \pm 0,09$ |
| Tm | $17,87 \pm 0,10$   | $19,32 \pm 0,06$ | $20,96 \pm 0,06$ |
| Yb | $18,15 \pm 0,11$   | $19,51 \pm 0,07$ | $21,12 \pm 0,09$ |
| Lu | $18,11 \pm 0,11$   | $19,83 \pm 0,07$ | $21,51 \pm 0,09$ |

Logaritmy konštánt stability *mezo*-DBTA s lantanidmi spolu i s publikovanými hodnotami pre komplexy EDTA a DCTA [4] zahrnuje tab. 3.

### Diskusia

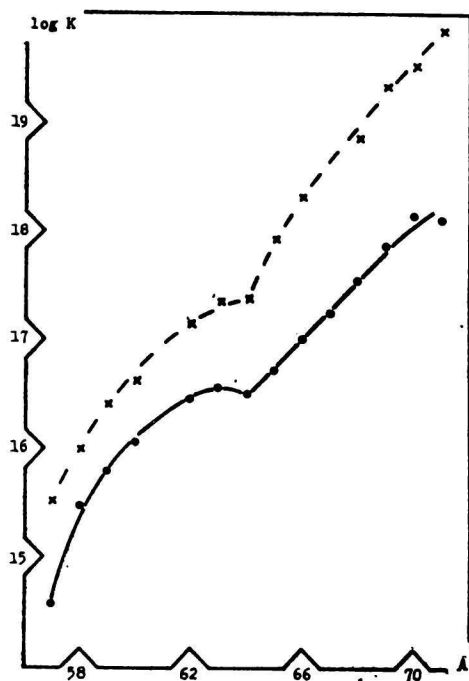
Ako základ pre určenie konštánt stability komplexov *mezo*-DBTA s lantanidmi sa použila modifikovaná metóda podľa [4], okrem iného najmä z dôvodov jej aplikovateľnosti v danom prípade na väčší počet skúmaných kom-

plexov a možnosti bezprostredného porovnania s hodnotami príslušných komplexov EDTA a DCTA, získaných tou istou metódou vypracovanou Schwarzenbachom a spolupracovníkmi.

Všetky merané rovnovážne sústavy sa vopred overili na systémoch s EDTA a DCTA, pričom dosiahnuté výsledky v rámci experimentálnych chýb veľmi dobre súhlasili s publikovanými hodnotami.

Keďže podstata metódy umožňuje dospieť ku konštantám stability prostredníctvom stredných rovnovážnych konštánt (tab. 2) viacerými spôsobmi (schéma 1, 2), použili sme na ich určenie väčší počet, a to 43 výmenných rovnovážnych sústav. Tým sa podstatne zvýšila a súčasne overila ich presnosť. Na druhej strane sme však použili odlišnú definíciu experimentálnej chyby konštánt, priraďujúcu konštantám väčšiu chybu v porovnaní s komplexmi EDTA a DCTA. Takisto hodnota konštanty stability kademnatého komplexu, použitá ako základ pre výpočet konštánt stability, ktorú sme mali k dispozícii, mala o 0,02 log  $K$  menšiu presnosť. Tieto faktory treba brať do úvahy pri vzájomnom porovnávaní experimentálnych chýb udaných pre komplexy lantanidov s *mezo*-DBTA a EDTA, DCTA podľa [4].

Grafická závislosť logaritmov konštant stability komplexov lantanidov s *mezo*-DBTA ako diskontinuitná funkcia atómového čísla lantanidu tvoriaceho centrálny ión komplexu (obr. 1) vykazuje stúpanie v rozmedzí štyroch



jednotiek log  $K$  s charakteristickým zlomom pri gadolíniu. Všetky hodnoty konštant stability sledovaných komplexov lantanidov s *mezo*-DBTA sú v porovnaní s príslušnými komplexmi EDTA slabšie, v priemere o jeden rád.

Konštanty stability komplexov lantanidov s *rac*-DBTA uvedieme v niektorej z najbližších prác.

Obr. 1. Logaritmy konštant stability komplexov lantanidov s *mezo*-DBTA ako diskontinuitná funkcia atómového čísla lantanidu tvoriaceho centrálny ión komplexu v porovnaní s hodnotami publikovanými pre komplexy EDTA.

—o—o— *mezo*-DBTA; —x—x— EDTA [4].

НОВЫЕ КОМПЛЕКСАНЫ (III)  
 ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ  
 КОМПЛЕКСОВ *МЕЗО*-2,3-ДИАМИНОБУТАН-*N,N,N',N'*-ТЕТРАУКСУСНОЙ  
 КИСЛОТЫ С ЛАНТАНИДАМИ

В. Новак, Я. Майер, М. Свичекова

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета  
 Университета им. Коменского, Bratislava

В предыдущем сообщении, касающемся физико-химического исследования новых комплексанов отведенных от 2,3-диаминобутана, привелись полярографически измеренные значения логарифмов констант комплексности нормальных комплексов  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  с стереоизомерными комплексанами: *мезо*-2,3-диаминобутан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислоты (*мезо*-ДВТА) и рацемической 2,3-диаминобутан-*N,N,N',N'*-тетрауксусной кислоты (*рац*-ДВТА). Эта работа является продолжением в изучении хелатообразных свойств *мезо*-ДВТА. Также изучались комплексы с другими центральными атомами. На основании полярографического изучения обменных равновесных систем определились значения логарифмов констант устойчивости нормальных комплексов *мезо*-ДВТА с лантанидами в среде  $KNO_3$  [ $\mu = 0,10$ ;  $t = 20^\circ$ ].

К расчету констант устойчивости применилось 43 равновесных констант обменных равновесных систем измеренных полярографическим методом. Этим существенно повысилась и одновременно проверилась точность их определения. Основной величиной для всех констант была величина комплекса *мезо*-ДВТА с двухвалентным катодом:  $16,77 \pm 0,04$  [ $\mu = 0,10$  ( $KNO_3$ );  $t = 20^\circ$ ].

Значения констант устойчивости изученных комплексов лантанидов с *мезо*-ДВТА в среднем на порядок ниже по сравнению с EDTA. Графическая зависимость логарифмов констант устойчивости комплексов лантанидов в качестве прерывной функции атомного номера образующего центральный ион комплекса показывает повышение в интервале четырех единиц  $\log K$ , с характеристическим переломом у гадолиния. Константы устойчивости комплексов лантанидов с *рац*-ДВТА будут содержанием одной из ближайших работ.

Preložil M. Fedoroňko

NEUE KOMPLEXONE (III)  
 POLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNG DER STABILITÄTSKONSTANTEN  
 VON KOMPLEXEN DER *MESO*-2,3-DIAMINOBU-  
 TAN-*N,N,N',N'*-TETRAESSIGSÄURE MIT LANTHANIDEN

V. Novák, J. Majer, M. Svičková

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

Die vorliegende Arbeit stellt eine Fortsetzung des Studiums der chelatbildenden Eigenschaften der *meso*-2,3-Diaminobutan-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure (*meso*-ДВТА) dar. Es wurden die Komplexe der *meso*-ДВТА mit weiteren Zentralatomen untersucht. Auf Grund polarographischer Untersuchung von Austausch-Gleichgewichtssystemen wurden die Werte der Logarithmen der Stabilitätskonstanten von Normalkomplexen der *meso*-ДВТА mit Lanthaniden im Milieu von  $KNO_3$  ermittelt [ $\mu = 0,10$ ;  $t = 20^\circ C$ ].



Zur Berechnung der Stabilitätskonstanten wurden Werte der 43 Gleichgewichtskonstanten von Austausch-Gleichgewichtssystemen verwendet, die unter Benutzung polarographischer Methode ermittelt wurden, wodurch die Genauigkeit der Bestimmung von Stabilitätskonstanten beträchtlich erhöht und zugleich auch bestätigt wurde. Den Grundwert für alle Konstanten stellte der potentiometrisch ermittelte Wert des Kadmium(II)-komplexes der *meso*-DBTA dar:  $16,77 \pm 0,04$  [ $\mu = 0,10$  ( $\text{KNO}_3$ );  $t = 20^\circ\text{C}$ ].

Die Werte der Stabilitätskonstanten untersuchter Komplexe der Lanthanide mit *meso*-DBTA sind in Vergleich mit EDTA stellenmäßig geringer. Die graphische Darstellung der Logarithmen der Stabilitätskonstanten von Lanthaniden als eine diskontinuierliche Funktion der Atomzahl des Zentralatom-bildenden Lanthanids zeigt eine Steigung im Bereich von vier Einheiten des  $\log K$  mit einem charakteristischem Knick bei Gadolinium.

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 J., *Kandidátska dizertačná práca*. Univerzita Komenského, Bratislava 1965.
4. Schwarzenbach G., Gut R., Anderegg G., *Helv. Chim. Acta* **37**, 937 (1954).
5. Toekstein A., *Chem. průmysl* **8**, 33 (1958); příloha 4.
6. Koryta J., *Chem. Tech.* **7**, 464 (1955).
7. Novák V., Neuvěřené výsledky.
8. Dvořáková E., Neuvěřené výsledky.

Do redakcie došlo 1. 3. 1965

*Adresa autorov:*

*Inž. Vladimír Novák, doc. PhMr. Jaroslav Majer, CSc., prom. farm. Mária Svičková, Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.*