

3

## Nové komplexany (V)

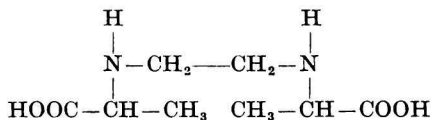
### Komplexy kyseliny ethylendiamin-*N,N'*-dipropionové- $\alpha,\alpha'$ a kyseliny ethylendiamin-*N,N'*-dipropionové- $\alpha,\alpha'$ -*N,N'*-dioctové s kationty/alkalických zemin a s některými dalšími/dvojmocnými kationty

J. MAJER, M. KOTOUČEK, E. DVOŘÁKOVÁ

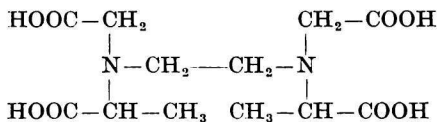
*Katedra analytické chemie Farmaceutické fakulty University Komenského,  
Bratislava*

V práci byly Schwarzenbachovou metodou potenciometricky sledovány disociační konstanty kyseliny ethylendiamin-*N,N'*-dipropionové- $\alpha,\alpha'$  (I) a kyseliny ethylendiamin-*N,N'*-dipropionové- $\alpha,\alpha'$ -*N,N'*-dioctové (II)\* a komplexní sloučeniny těchto kyselin s kationty  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  a  $Fe^{2+}$ . Získané hodnoty disociačních konstant a konstant stability obou uvedených kyselin pro  $\mu = 0,1$  ( $KNO_3$ ) a  $t = 20$  °C byly srovnávány s EDDA, případně s EDTA.

V předcházejících našich pracích [1] byly sledovány komplexotvorné vlastnosti látek, odvozených od základní struktury EDTA, v kterých uhlíkatý řetězec, spojující oba atomy dusíku, byl substituován methylovými skupinami. V této práci jsme sledovali, do jaké míry ovlivní komplexotvorné vlastnosti methylové skupiny, umístěné na karboxyalkylových skupinách EDDP $\alpha$ , resp. EDDP $\alpha$ DA. Rovněž tyto dvě látky lze považovat za sloučeniny odvozené od základních struktur EDDA, resp. EDTA:



I



II

\* Použité zkratky:

EDDP $\alpha$  kyselina ethylendiamin-*N,N'*-dipropionová- $\alpha,\alpha'$ , EDDP $\alpha$ DA kyselina ethylendiamin-*N,N'*-dipropionová- $\alpha,\alpha'$ -*N,N'*-dioctová, EDDA kyselina ethylendiamin-*N,N'*-dioctová, EDTA kyselina ethylendiamin-*N,N,N',N'*-tetraoctová.

EDDP $\alpha$  jsme připravili kondensací ethylendiaminu s kyselinou  $\alpha$ -brompropionovou podle britského patentu [2] a EDDP $\alpha$ DA běžnou kondensací EDDP $\alpha$  s kyselinou chloroctovou v alkalickém prostředí [3].

### Experimentální část

#### *Příprava kyseliny ethylendiamin- $N,N'$ -dipropionové- $\alpha,\alpha'$ a kyseliny ethylendiamin- $N,N'$ -dipropionové- $\alpha,\alpha'$ - $N,N'$ -dioctové*

##### EDDP $\alpha$

2 moly kyseliny  $\alpha$ -brompropionové jsme převedli na sodnou sůl dvěma moly NaHCO<sub>3</sub> za chlazení ledem. K roztoku jsme přidali další dva moly NaHCO<sub>3</sub> a po kapkách 1 mol ethylendiaminu. Reakční směs jsme 6 až 8 hodin zahřívali na teplotu 80 °C. Po ochlazení roztoku a okyselení 20 % HCl na pH  $\doteq$  5 se vyloučily bílé krystalky EDDP $\alpha$ . Výtěžek látky byl okolo 50 %. Isolovanou látku jsme dvakrát překrystalisovali z horké vody a po vysušení stanovili obsah dusíku.

Pro C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> ( $M = 204,22$ )

vypočteno: 13,72 % N;  
nalezeno: 13,78 % N.

##### EDDP $\alpha$ DA

1 mol EDDP $\alpha$  jsme převedli na sodnou sůl dvěma moly NaOH v malém množství vody. K roztoku jsme přidali 2 moly sodné soli kyseliny chloroctové a reakční směs jsme zahřívali 6 až 8 hodin na teplotu 95 °C. Reakci roztoku jsme během kondensace sledovali a udržovali na hodnotě pH 10–11 postupným přidáváním dvou molů NaOH. Po skončení reakce jsme EDDP $\alpha$ DA isolovali jako málo rozpustný produkt okyselením reakční směsi 20 % HCl na pH  $\doteq$  2. Vylučování EDDP $\alpha$ DA z roztoku probíhá velmi pomalu. Látku jsme překrystalisovali dvakrát z horké vody a po vysušení stanovili obsah dusíku.

Pro C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> ( $M = 320,29$ )

vypočteno: 8,74 % N;  
nalezeno: 8,71 % N.

Čistotu obou látek jsme sledovali též potenciometricky neutralizační titrací: EDDP $\alpha$  99,7 %, EDDP $\alpha$ DA 99,9 %

### *Potenciometrická měření*

Chemikálie, aparatura, zařízení

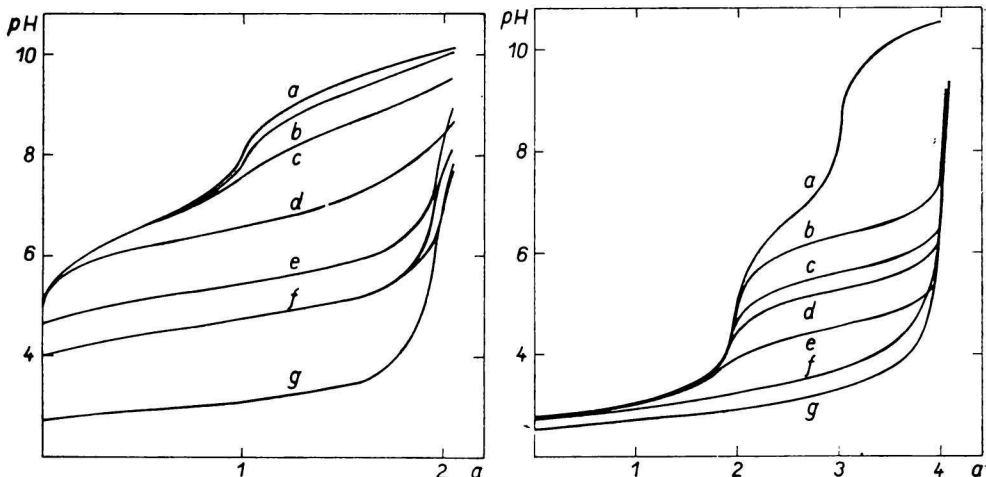
EDDP $\alpha$  a EDDP $\alpha$ DA byly výše uvedené čistoty. Použité chemikálie Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, KNO<sub>3</sub> (všechny čistoty p. a.) byly — kromě solí Fe<sup>2+</sup> a Zn<sup>2+</sup> — ještě jednou překrystalisovány. Ostatní chemikálie, aparatura a zařízení na měření pH bylo stejné jako v předchozí práci [4].

### Disociační konstanty EDDP $\alpha$ a EDDP $\alpha$ DA

Průběhy neutralizačních křivek 1  $10^{-3}$  M-EDDP $\alpha$  a EDDP $\alpha$ DA v 0,1 N-KNO $_3$  při teplotě 20 °C jsou znázorněny na obr. 1 a 2.

U EDDP $\alpha$ DA je tvar neutralizační křivky podobný neutralizační křivce EDTA. Její disociační konstanty jsme vypočítali z naměřených hodnot stejným způsobem, kterého použil G. Schwarzenbach [5] a který jsme uvedli v prvním sdělení této řady [1].

Neutralizační křivka EDDP $\alpha$  je podobná neutralizační křivce EDDA, tj. disociace obou protonů probíhá v oddělených pufracích oblastech.



Obr. 1. Neutralizační křivky: a) EDDP $\alpha$  (1  $10^{-3}$  M); další křivky za přidání iontů: b) Ca $^{2+}$ ; c) Mg $^{2+}$  (1  $10^{-2}$  M); d) Mn $^{2+}$ ; e) Cd $^{2+}$ ; f) Pb $^{2+}$ , Zn $^{2+}$ ; g) Cu $^{2+}$  (1  $10^{-3}$  M).

$\mu = 0,1$  (KNO $_3$ );  $t = 20$  °C;  $a = \text{mol KOH/mol EDDP}\alpha$ .

Obr. 2. Neutralizační křivky: a) EDDP $\alpha$ DA (1  $10^{-3}$  M); další křivky za přidání iontů: b) Ba $^{2+}$ ; c) Sr $^{2+}$ ; d) Mg $^{2+}$ ; e) Ca $^{2+}$  (1  $10^{-2}$  M); f) Mn $^{2+}$ ; g) Cu $^{2+}$  (1  $10^{-3}$  M).

$a = \text{mol KOH/mol EDDP}\alpha$ DA.

Z několika hodnot pH v první a druhé pufracích oblasti jsme určili hodnoty disociačních konstant  $K_1$  a  $K_2$  podle vztahů

$$K_1 = \frac{[\text{H}] \cdot [\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{A}]}, \quad (1)$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}] \cdot [a \cdot C_A + [\text{H}] - [\text{OH}]]}{(1 - a) \cdot C_A - [\text{H}] + [\text{OH}]}, \quad (2)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}] \cdot [\text{A}]}{[\text{HA}]}, \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}] \cdot [(a - 1) \cdot C_A + [\text{H}] - [\text{OH}]]}{(2 - a) \cdot C_A - [\text{H}] + [\text{OH}]}, \quad (4)$$

kde  $H_2A$  = nedisociovaná EDDP $\alpha$ ,

$a$  = počet molů KOH na 1 mol kyseliny,

$C_A$  = analytická koncentrace kyseliny,

$[H]$ ,  $[OH]$  = koncentrace vodíkových a hydroxylových iontů.

Pro výpočet  $[H^+]$  jsme použili aktivitní koeficient 0,1 N-KNO<sub>3</sub>  $\gamma = 0,733$ .

Experimentální hodnoty jsou uvedeny v tab. 1 a 2.

Tabulka 1

Experimentální hodnoty neutralizační křivky EDDP $\alpha$

$t = 20^\circ C$ ,  $\mu = 0,1$

$a$	$C_A \cdot 10^{-3}$	pH		$C_A \cdot 10^{-3}$	pH
0,404	0,986	6,417	1,313	0,977	9,110
0,505	0,985	6,591	1,414	0,976	9,284
0,606	0,984	6,771	1,515	0,975	9,440

Tabulka 2

Experimentální hodnoty neutralizační křivky EDDP $\alpha$ DA

$t = 20^\circ C$ ,  $\mu = 0,1$

$a$	$C_A \cdot 10^{-3}$	pH		$C_A \cdot 10^{-3}$	pH		$C_A \cdot 10^{-3}$	pH
0,202	0,982	2,796	2,424	0,961	6,512	3,434	0,952	10,060
0,404	0,980	2,848	2,525	0,960	6,685	3,535	0,951	10,178
0,606	0,978	2,908	2,626	0,959	6,865	3,636	0,950	10,275

*Konstanty stability komplexů EDDP $\alpha$  a EDDP $\alpha$ DA  
s kovovými kationty*

Naměřené hodnoty pH neutralizačních křivek EDDP $\alpha$  a EDDP $\alpha$ DA za přítomnosti soli kovového iontu s poměrem kyselina : kov = 1 : 1, v případě iontů alkalických zemin s poměrem 1 : 10 jsou na obr. 1 a 2.

Z jednotlivých bodů pufruční oblasti titračních křivek jsme vypočítali konstanty stability vzniklých komplexů podle následujících vztahů pro celkovou koncentraci kyseliny (6), kovového iontu (7) a celkovou koncentraci kyselého vodíku (8) předpokládajíc z průběhu titračních křivek tvorbu jednoduchých komplexů MA v poměru 1 : 1 u obou kyselin.

Vztahy pro výpočet  $K_{MA}$  u EDDP $\alpha$ :

$$K_{MA} = \frac{[MA]}{[M][A]}, \quad (5)$$

$$C_A = [A] + [MA], \quad (6)$$

$$C_M = [M] + [MA], \quad (7)$$

$$(2 - a) \cdot C_A = [H] + \alpha \cdot [A], \quad (8)$$

$$[A] = \frac{(2 - a) \cdot C_A - [H] + [OH]}{\alpha}, \quad (9)$$

$$K_{MA} = \frac{C_A - \beta \cdot [A]}{[A] \cdot (C_M + \beta \cdot [A] - C_A)}, \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{2 \cdot [H]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[H]}{K_2},$$

$$\beta = \frac{[H]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[H]}{K_2} + 1.$$

Tabulka 3

Experimentální hodnoty neutralizačních křivek EDDP $\alpha$   
za přítomnosti soli kovového iontu  
 $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 0,1$

Mg <sup>2+</sup>	$a$	1,407	1,507	1,607	Ca <sup>2+</sup>	$a$	1,407	1,507	1,607
	$C_A \cdot 10^{-3}$	0,965	0,964	0,963		$C_A \cdot 10^{-3}$	0,965	0,964	0,963
	$C_M \cdot 10^{-2}$	1,062	1,061	1,060		$C_M \cdot 10^{-2}$	1,062	1,061	1,060
	pH	8,453	8,616	8,766		pH	9,079	9,246	9,392
Cu <sup>2+</sup>		1,037	1,244	1,452	Zn <sup>2+</sup>	$a$	1,037	1,244	1,452
	$C_A \cdot 10^{-3}$	0,986	0,984	0,982		$C_A \cdot 10^{-3}$	0,986	0,984	0,982
	$C_M \cdot 10^{-3}$	= $C_A \cdot 10^{-3}$				$C_M \cdot 10^{-3}$	= $C_A \cdot 10^{-3}$		
	pH	3,055	3,162	3,299		pH	4,737	4,888	5,092
Cd <sup>2+</sup>	$a$	1,037	1,244	1,452	Pb <sup>2+</sup>	$a$	1,037	1,244	1,452
	$C_A \cdot 10^{-3}$	0,986	0,984	0,982		$C_A \cdot 10^{-3}$	0,986	0,984	0,982
	$C_M \cdot 10^{-3}$	= $C_A \cdot 10^{-3}$				$C_M \cdot 10^{-3}$	= $C_A \cdot 10^{-3}$		
	pH	5,466	5,612	5,796		pH	4,727	4,876	5,050
Mn <sup>2+</sup>		1,256	1,456	1,674	Fe <sup>2+</sup>	$a$	1,264	1,472	1,681
	$C_A \cdot 10^{-3}$	0,981	0,979	0,977		$C_A \cdot 10^{-3}$	0,995	0,993	0,991
	$C_M \cdot 10^{-3}$	= $C_A \cdot 10^{-3}$				$C_M \cdot 10^{-3}$	= $C_A \cdot 10^{-3}$		
	pH	6,798	7,044	7,428		pH	5,630	5,813	6,068

Konstanty stability u EDDP $\alpha$ DA jsme vypočítali z obdobných vztahů, upravených pro kyselinu tetrakarbonovou.

V těchto vztazích pro větší přehlednost neuvádíme náboje iontů. Experimentální hodnoty jsou v tab. 3 a 4.

Hodnoty pH jsou průměrnými hodnotami ze tří měření. Tabulka neuvádí hodnoty pro výpočet konstant stability komplexu EDDP $\alpha$  s ionty Ba $^{2+}$  a Sr $^{2+}$ . Průběh těchto

Tabulka 4  
Experimentální hodnoty neutralizačních křivek EDDP $\alpha$ DA  
za přítomnosti soli kovového iontu  
 $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\mu = 0,1$

Mg $^{2+}$	$a$	3,049	3,252	3,658	Ca $^{2+}$	$a$	3,049	3,252	3,658
	$C_A \cdot 10^{-3}$	0,948	0,946	0,943		$C_A \cdot 10^{-3}$	0,948	0,946	0,943
	$C_M \cdot 10^{-2}$	0,994	0,992	0,988		$C_M \cdot 10^{-2}$	1,046	1,044	1,040
	pH	5,290	5,386	5,630		pH	4,566	4,659	4,904
Sr $^{2+}$	$a$	3,049	3,252	3,658	Ba $^{2+}$	$a$	3,049	3,252	3,658
	$C_A \cdot 10^{-3}$	0,948	0,946	0,943		$C_A \cdot 10^{-3}$	0,948	0,946	0,943
	$C_M \cdot 10^{-2}$	0,955	0,954	0,950		$C_M \cdot 10^{-3}$	0,822	0,820	0,817
	pH	5,604	5,701	5,950		pH	6,275	6,390	6,676
Mn $^{2+}$	$a$	2,991	3,202	3,413	Fe $^{2+}$	$a$	2,995	3,206	3,416
	$C_A \cdot 10^{-3}$	0,970	0,968	0,964		$C_A \cdot 10^{-3}$	0,984	0,982	0,980
	$C_M \cdot 10^{-3}$	$= C_A \cdot 10^{-3}$				$C_M \cdot 10^{-3}$	$= C_A \cdot 10^{-3}$		
	pH	3,692	3,821	3,986		pH	3,425	3,566	3,757

Tabulka 5  
Experimentální hodnoty neutralizačních křivek soustavy  
EDDP $\alpha$ DA—tren—M—M'

$$C_A = C_{\text{tren}} = C_M = 0,989 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{M'} = 0,999 \cdot 10^{-2}$$

$$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}, \mu = 0,1$$

$a$	Cu $^{2+}$		Zn $^{2+}$		Cd $^{2+}$	
	pH	$K_r$	pH	$K_r$	pH	$K_r$
4,961	6,458	$9,861 \cdot 10^{-19}$	7,069	$1,426 \cdot 10^{-20}$	7,813	$7,006 \cdot 10^{-23}$
5,482	6,695	$8,361 \cdot 10^{-19}$	7,289	$1,152 \cdot 10^{-20}$	8,052	$6,448 \cdot 10^{-23}$
6,005	6,894	$9,250 \cdot 10^{-19}$	7,497	$1,435 \cdot 10^{-20}$	8,283	$6,380 \cdot 10^{-23}$



Константа стабильности помѣрно пѣвнѣго комплексу EDDP $\alpha$  с ионом Cu<sup>2+</sup> была вычислена без оглѣду на протонисаци аминскупин в кyselѣм протрѣдї, которая мѣже прѣсност уведенѣе hodnoty овлївнѣват.

Влїв метыловѣ скупины на двѣоу карбохыалкыловѣх скупинах EDDP $\alpha$ DA на ееї vlastnosti lze nejлѣпе sledovat z odлїшнѣго chovанї oproti EDTA. Je zde опѣт patrнѣй vlїv на basicitu dusїку, сож се проевуе вышшїми hodnotami pK<sub>3</sub> а pK<sub>4</sub>. Zvѣшенѣ basicita dusїку влївем inductione се дѣле проевуе и на карбохылех збыткѣх propionovѣх kyselїn, jejichж kyselost je мїрнѣ zvѣшенѣ. Hodnoty pK<sub>1</sub> а pK<sub>2</sub> jsou si navzѣjem velmi blїzkѣ, z ѣhoж lze usuzovat, že metыlovѣ skупина pѣsobї i на просторovѣ uspořаданї карбохыалкыловѣх збыткѣх. Влїв на просторovѣ uspořаданї ligandѣх се проевуе и на hodnotách konstant stability. U alkalїckѣх zemїn klesѣ stability komplexѣх v pořадї Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> shodнѣ s EDTA, pouze u komplexu s Mg<sup>2+</sup> byla nalezenѣ vѣтшї pѣvнost komplexu нѣж u EDTA. Konstanty stability EDDP $\alpha$ DA s ionty Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> а Fe<sup>2+</sup> jsou нїжшї oproti hodnotám u EDTA. Tato skutečnost odporuje sїce zїїштѣнѣм poznatkѣм о vztahu mezi disociací posledнїho protonu u komplexotvornѣх лѣтек а stabilitou vytvѣренѣх komplexѣх, ale zѣroveň znovu potvrzuje, že metыlovѣ skупина се проевуе на stabilitu chelátu s kovy vѣтшї мѣроу svѣm влївем на просторovѣ uspořаданї chelátovѣх kruhѣх, нѣж на pѣvнost vazby mezi dusїkem а centrálnїm atomem komplexu.

#### НОВЫЕ КОМПЛЕКСАНЫ (V)

##### КОМПЛЕКСЫ КИСЛОТ ЭТИЛЕНДИАМИН-*N,N'*-ДИПРОПИОНОВОЙ- $\alpha,\alpha'$ И ЭТИЛЕНДИАМИН-*N,N'*-ДИПРОПИОНОВОЙ- $\alpha,\alpha'$ -*N,N'*-ДИУКСУСНОЙ С КАТИОНАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И НЕКОТОРЫМИ ДРУГИМИ ДВУХВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ

Я. Майер, М. Котоучек, Э. Дворжакова

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета  
Университета им. Коменского, Братислава

В работе изучается влияние метиловой группы, находящейся в  $\alpha$ -положении по отношению к карбоксильной группе, на кислотноосновные и комплексообразующие свойства кислот этилендиамин-*N,N'*-дипропионовой- $\alpha,\alpha'$  и этилендиамин-*N,N'*-дипропионовой- $\alpha,\alpha'$ -*N,N'*-диуксусной. Потенциометрически определили константы диссоциации обоих кислот и константы устойчивости этих веществ с двухвалентными катионами металлов: Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup> с ионной силой  $\mu = 0,1$  (KNO<sub>3</sub>) и  $t = 20^\circ$ . Влияние метиловой группы на свойства обоих комплексанов исследовалось сравнением полученных значений констант диссоциации и констант устойчивости с константами веществ, которые имеют подобную структуру, а именно с кислотами этилендиамин-*N,N'*-диуксусной или этилендиамин-*N,N,N',N'*-



-тетрауксусной. Измерения показали, что в случае этилендиамин- $N,N'$ -дипропионо-вой- $\alpha,\alpha'$  кислоты метиловая группа вызывает только слабое повышение основности обоих атомов азота и почти незначительные изменения значений констант устойчивости с приведенными ионами. В случае этилендиамин- $N,N'$ -дипропионо-вой- $\alpha,\alpha'$ - $N,N'$ -диуксусной кислоты наблюдаются более значительные изменения величин констант диссоциации и констант устойчивости, что можно объяснить, главным образом, влиянием метиловой группы на пространственное расположение хелата.

*Preložila T. Dillingeroová*

NEUE KOMPLEXANE (V)  
KOMPLEXE DER ÄTHYLENDIAMIN- $N,N'$ -DIPROPION- $\alpha,\alpha'$ -SÄURE UND DER  
ÄTHYLENDIAMIN- $N,N'$ -DIPROPION- $\alpha,\alpha'$ - $N,N'$ -DIESSIGSÄURE MIT  
ERDALKALIMETALL-IONEN UND EINIGEN ANDEREN ZWEIWER-  
TIGEN KATIONEN

J. Majer, M. Kotouček, E. Dvořáková

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

Es wurde der Einfluß der Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Karboxylgruppe auf die acidobasischen Eigenschaften und Komplexbildungseigenschaften der Äthylendiamin- $N,N'$ -dipropion- $\alpha,\alpha'$ - und Äthylendiamin- $N,N'$ -dipropion- $\alpha,\alpha'$ - $N,N'$ -diessigsäure untersucht. Die Dissoziationskonstanten beider Säuren und die Stabilitätskonstanten deren Komplexe mit zweiwertigen Kationen —  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  — wurden potentiometrisch bei der Ionenstärke  $\mu = 0,1$  ( $KNO_3$ ) und bei  $t = 20^\circ C$  ermittelt. Der Einfluß der Methylgruppe auf die Eigenschaften beider Komplexe wurde dann durch den Vergleich von Werten deren Dissoziationskonstanten und Stabilitätskonstanten mit den entsprechenden Werten der strukturell ähnlichen Äthylendiamin- $N,N'$ -diessigsäure bzw. Äthylendiamin- $N,N,N',N'$ -tetraessigsäure verfolgt. Die Messungen zeigten, daß bei der Äthylendiamin- $N,N'$ -dipropion- $\alpha,\alpha'$ -säure die Methylgruppe nur eine geringe Erhöhung der Basizität beider Stickstoffatome und fast vernachlässigbare Unterschiede zwischen den Werten der Stabilitätskonstanten von Komplexen mit den angeführten Ionen verursacht. Bei der Äthylendiamin- $N,N'$ -dipropion- $\alpha,\alpha'$ - $N,N'$ -diessigsäure konnten größere Unterschiede sowohl zwischen den Dissoziationskonstanten als auch zwischen den Werten der Stabilitätskonstanten festgestellt werden, was vor allen auf den Einfluß der Methylgruppe auf die räumliche Anordnung des Chelats zurückzuführen ist.

*Preložil M. Liška*

LITERATURA

1. Majer J., Dvořáková E., *Chem. zvesti* **17**, 402 (1963).
2. Bersworth F. Ch., Brit. pat. 723 316 (1955).
3. U. S. pat. 2 103 505; cit. Příbil R., *Komplexony v chemické analyse*. Nakladatelství ČSAV, Praha 1953.

4. Dvořáková E., Majer J., *Chem. zvesti* **20**, 233 (1966).
5. Schwarzenbach G., Ackermann H., *Helv. Chim. Acta* **30**, 1798 (1947).
6. Schwarzenbach G., Freitag E., *Helv. Chim. Acta* **34**, 1503 (1951).
7. Courtney R. C., Chaberek S., Martell A. E., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4814 (1953).

Do redakcie došlo 20. 5. 1965

*Adresa autorů:*

*Doc. PhMr. Jaroslav Majer, CSc., prom. farm. Milan Kotouček, prom. farm. Edita Dvořáková, Katedra analytické chemie Farmaceutické fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.*