

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Jan Lasovský

Polarografické studium komplexu morfolidoximu s mědí

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
7 (1966), No. 1, 231--235

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119852>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1966

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

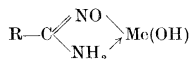
*Katedra organické, analytické a fyzikální chemie přírodovědecké fakulty
Vedoucí katedry: prof. RNDr. et CSc. Eduard Rážíčka*

POLAROGRAFICKÉ STUDIUM KOMPLEXU MORFOLIDOXIMU S MĚDÍ

JAN LASOVSKÝ

(Došlo dne 30. června 1965)

Komplexy amidoximů s kovy byly svého času podrobně studovány z hlediska analytického využití. Byly sledovány reakce některých kovových iontů (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , UO^{2+} aj.) s různě substituovanými amidoximy alifatickými i aromatickými [1, 2, 3]. Autoři provedli analýzy izolovaných komplexů a zjistili, že v naprosté většině případů molekula komplexu obsahuje jeden ligand. V soulase s touto skutečností formulovali potom uvedené komplexní sloučeniny jako vnitřně komplexní soli této struktury:



Úkolem této práce bylo pokusit se o úplnou analýzu komplexu polarografickou metodou. Pokud je splněna podmínka polarografické reversibility jsou výsledky získané touto metodou zpravidla dobře reprodukovatelné. Charakteristické vzájemné závislosti umožňují stanovit konstanty stability K_L , počet ligandů b a počet centrálních kovových iontů m . Poprvé se tímto problémem zabývali Heyrovský, Ilkovič [4]. Podrobný přehled o použití polarografické metody při výzkumu komplexů podal Lingane [5]. Interpretaci polarografické vlny v případě tvorby vícejaderých komplexů se zabýval Aksehnund [6].

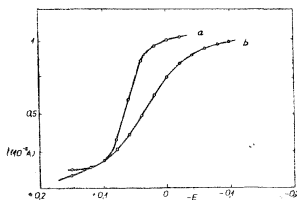
Experimentální část

Morfolidoxim byl připraven jednoduchou metodou [7]. Reakcí hydroxylaminu s benzaldehydem byl připraven benzaldoxim, který byl převeden plynným chlorem na benzhydroxámchlorid. Benzhydroxámchlorid byl potom kondenzován s dvojnásobným ekvivalentním množstvím morfolinu. Vzniklý morfolidoxim byl rekrystalován z etanolu. Kontrola čistoty látky byla provedena bodem tání (119°).

K polarografickému stanovení bylo použito polarografu LP-55 (Labo, Praha), elektrolytické nádoby podle Kalouska s oddělenou nasycenou kalomelovou elektrodou a galvanoměru s citlivostí 10^{-9} A. Pro větší přesnost byly

křivky registrovány ručně. Hodnoty pH byly získány pH-metrem fy Beckman, model G.

Používané roztoky obsahovaly $3,33 \cdot 10^{-5}$ M Cu^{2+} , 0,02 M morfolidoximu a 0,7 M KNO_3 . Rozpouštědlem byla směs vody a alkoholu, přičemž koncentrace etanolu byla 20 %. V průběhu měření se měnila koncentrace mědnatých iontů v rozmezí (33,3—8,3) $\cdot 10^{-5}$ M a koncentrace morfolidoximu v rozmezí (0,02—0,00176) M.



Obr. 1. a) Polarografická vlna $3,33 \cdot 10^{-5}$ M $[\text{Cu}^{2+}]$ v 20 % etanolu. b) Redukce komplexu mědnatých iontů s morfolidoximem v 20 % etanolu $[\text{Cu}^{2+}] = 3,33 \cdot 10^{-5}$ M, $[\text{X}] = 0,01$ M, pH = 6,19, cítl. 1 : 5.

Výsledky a diskuse

Vznik komplexu je provázen posunem půlvlnového potenciálu polarografické vlny k negativním hodnotám a to tím více, čím je komplex stabilnější. Vzniká-li v daném prostředí komplex vícejaderný, projeví se to nesymetrickým tvarem vlny a závislostí půlvlnového potenciálu na koncentraci komplexu.

U morfolidoximu byly nejprve studovány polarografické křivky ve slabě kyselém prostředí (pH = 6,20). V tomto prostředí vznikaly komplexy malé stability, které se redukovali mírně ireversibilně obr. 1. Ze závislosti půlvlnového potenciálu na koncentraci morfolidoximu bylo patrné, že jde o stupňovitou tvorbu komplexu. V takovém případě lze rychle a jednoduše určit složení komplexu, který podléhá elektrodové reakci způsobem navrženým Korytou[8]. Složení komplexu lze určit na základě vztahu

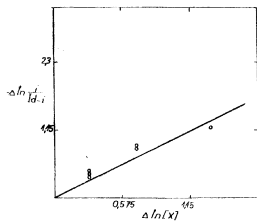
$$-\frac{\partial}{\partial \ln [x]} \ln \frac{i}{I_d - i} = n - i$$

kde n je největší možný počet ligand,
 i — počet ligand komplexu, který podléhá elektrodové reakci,
 $[\text{X}]$ — koncentrace morfolidoximu,
 i_{rev} — okamžitá hodnota proudu,
 I_d — hodnota limitního proudu.

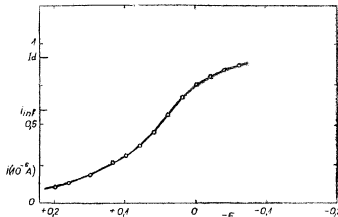
Z experimentálních výsledků vyplývá, že $n - i = 1$ (obr. 2). Je zřejmé, že počet ligand vázaných na centrální iont kovu je minimálně roven dvěma. Vzhledem k celkem nepatrné stabilitě komplexu je pravděpodobné, že v tomto prostředí se morfolidoxim účastní jen stavby solvatačního obalu molekuly.

Nepatrným alkalizováním vzorku několika kapkami 0,02 M KOH dochází k podstatným změnám, které se projeví poklesem limitního proudu a nesymetrickým tvarem polarografické vlny. Stabilita komplexu se podstatně nezmění obr. 3. Hodnota proudu, která odpovídá bodu inflexe křivky se dá podle Souchay a Faucherreho vyjádřit jako: $i_{\text{inf.}} = I_d \cdot \frac{m - \sqrt{m}}{m - 1}$, kde m

vyjadřuje počet centrálních kovových iontů v molekule komplexu [9]. Analýzou získaných polarografických křivek bylo zjištěno, že $m = 2$ — 3 obr. 3.



Obr. 2. Závislost změny koncentrace morfolidoximu na změně $\ln \frac{i}{I_d - i}$ při konstantní hodnotě potenciálu $E = 0,04$ V.



Obr. 3. Nesymetrická polarografická vlna redukce komplexu morfolidoximu s mědnatými ionty v 20% etanolu. $I_d = 0,83 \cdot 10^{-4}$ A, $i_{\text{int.}} = 0,51 \cdot 10^{-4}$ A, $i_{\text{int.}} = 0,6 I_d$, $m = 2$, $[\text{Cu}^{2+}] = 3,33 \cdot 10^{-4}$ M, $[\text{X}] = 0,01$ M, $\text{pH} = 6,42$, ctitl. 1 : 5.

Polarografická rovnice redukce vícejaderného komplexu, který se redukuje za tvorby amalgámy má tvar:

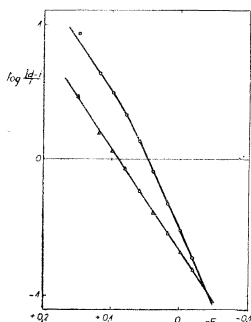
$$E = E_0 - \frac{RT}{m n F} \ln K_k + \frac{RT}{n F} \ln \frac{\alpha_{\text{Me}} \text{Hg}}{(\alpha_{\text{Mezpe}} \cdot a)^m} + \frac{RT}{n F} \ln \frac{(I_d - i)^m}{i} - \frac{RT}{n F} \cdot \frac{b}{m} \ln [\text{X}]$$

kde m je počet centrálních kovových iontů,

- K_k — konstanta stability komplexu,
- α_{MeHg} — příslušné Ilkovičovy koeficienty,
- α_{Mezpe} — příslušné Ilkovičovy koeficienty,
- b — počet ligand,
- I_d — limitní proud,
- i — okamžitý proud,
- $[\text{X}]$ — koncentrace morfolidoximu,
- E — potenciál rtuťové elektrody,
- E_0 — normální potenciál.

Dá se říci, že se od rovnice redukce jednojaderného chelátu liší prakticky jen exponentem $\frac{1}{m}$. Tento exponent se dá leheč zjistit z logaritmické analýzy. Poměry jsou vystiženy na obr. 4.

Dalším alkalizováním roztoku klesá limitní proud až prakticky k nule, a to při pH 7,5. Vlny jiných komplexů nebyly pozorovány, což však může být způsobeno tím, že ještě před redukcí komplexu dochází k redukcí organické složky.



Obr. 4. Logaritmičká analýza nesymetrické polarografické vlny.

O... závislost potenciálu elektrody na $\log \frac{I_a - i}{i}$.
 A... závislost potenciálu elektrody
 na $\log \frac{(I_a - I)^m}{i}$, kde $m = 2$.

Závěr

Z experimentálních výsledků vyplývá, že poměry při vzniku komplexů amidoximů s mědnatými ionty nejsou jednoduché. V roztoku dochází minimálně ke vzniku dvou komplexů v závislosti na pH. Do hodnoty pH = 6,4 je kovový iont postupně koordinován nejméně dvěma molekulami činidla. Stabilita tohoto komplexu je velmi malá a polarograficky se nedá přesně stanovit. Při hodnotách pH = (6,5–7) ukazují výsledky, že je možná přítomnost dvoj- nebo troj-jaderných komplexů. Protože se komplex neredukuje přesně reversibilně, nemusí být některé absolutní hodnoty určeny přesně, proto je počet centrálních iontů určen jen v rozmezí hodnot 2–3. Dále je třeba upozornit, že uvedené výsledky nemusí být v rozporu s původně formulovanou strukturou izolovaných komplexů, neboť složení izolovaného komplexu nemusí odpovídat jeho složení v roztoku.

LITERATURA

- [1] Ružička, E., Kuraš, M.: Chem. listy 44, 41 (1950).
- [2] Ružička, E., Kuraš, M.: Chem. listy 44, 90 (1950).
- [3] Kuraš, M., Bartoň, J.: Coll. 24, 1720 (1959).
- [4] Heyrovský, J., Ilkovič, D.: Coll. 7, 198 (1935).
- [5] Lingane, J. J.: Chem. Revs. 29, 1 (1941).
- [6] Akseľmund, V.: Dokl. Akad. nauk. 98, 799 (1954).
- [7] Mollin, J.: Soukromé sdělení.
- [8] Koryta, J.: Chem. listy 51, 1544 (1957). Coll. 24, 3057 (1959).
- [9] Souhay, P., Faucherre, J.: Bull. soc. chim. France 1947, 529.

РЕЗЮМЕ

ПОЛАРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ
МОРФОЛИДОКСИМА С БИДЕЮ

ЯН ЛАСОВСКИ

Эта работа исследовала возникновение комплекса морфолидоксима с ионами меди; было установлено, что возникают минимально 2 комплекса в зависимости от рН. С величиной рН = 6,4 координан металлический ион по крайней мере двумя молекулами лиганда. При величине рН = (6,5—7) результаты показывают, что возможно присутствие двух- и трехядерных комплексов.