

Komplexné zlúčeniny medi s organickými ligandmi (I) Príspevok k chémii salicylátomednatých komplexov

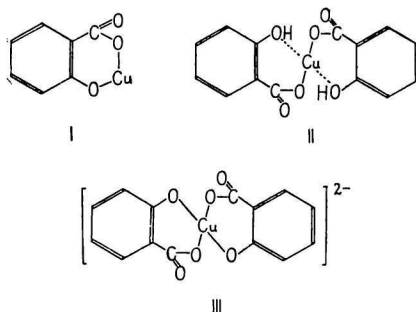
J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ, V. JOKL

*Katedra anorganickej a organickej chémie Farmaceutickej fakulty
Univerzity Komenského, Bratislava*

*Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

V práci sa uvádzajú spresnené podmienky syntézy dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu, ako aj údaje o rozpustnosti vo vode a o podmienkach a priebehu dehydratácie tejto zlúčeniny. Rovnovážne systavy salicylátomednatých komplexov vo vodných roztokoch sa študovali spektrofotometricky a elektroforézou na papieri.

Spektrofotometrické štúdiá systémov mednatý ión—salicylanový ión—voda viedli v závislosti od pH k identifikácii viacerých typov komplexných zlúčenín, ktorým sa pripisuje chelátová štruktúra. V kyslo reagujúcich sústavách (pH 4–7, resp. 4–6) sa predpokladá prítomnosť molekulového chelátu (I) s pomerom reagujúcich zložiek 1 : 1 [1, 3, 4], ako aj ďalšieho molekulového chelátu (II) s pomerom reagujúcich zložiek 1 : 2 v prospech liganda [2, 4]. V oblasti pH 7–9 sa identifikovala existencia aniónového chelátu (III) takisto s pomerom reagujúcich zložiek 1 : 2 v prospech liganda [1]:



Existencia bis(salicyláto)mednatého aniónu v zásadito reagujúcich sústavách je v súlade s výsledkami preparatívnych prác, v priebehu ktorých sa izolovali rozličné soli kyseliny bis(salicyláto)mednatej a študovali sa ich vlastnosti [5–10]. Naproti tomu pri interakcii mednatých a salicylanových iónov vo vodných roztokoch vznikajú (bez upravovania pH) kyslo reagujúce systavy, z ktorých za predpokladu dostatočnej koncentrácie reagujúcich zložiek kryštalizuje zlúčenina zloženia $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [5–7, 11, 12].

Röntgenová štruktúrna analýza tejto zlúčeniny ukázala, že ide o dihydrát

bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu nechelátovej štruktúry, v ktorom sa kyselinové zvyšky kyseliny salicylovej viažu na centrálny atóm meďi ako jednofunkčné ligandy výhradne cez kyslíkový atóm karboxylovej skupiny [13].

V našej práci sme sa pokúsili objasniť vzťah medzi zlúčeninami, identifikovanými v sústavách meďnatý ión—salicylanový ión—voda spektrofotometrickou metódou, a bis(salicyláto)diakvomeďnatým komplexom, ktorý z týchto sústav (pri $\text{pH} \approx 4$) kryštalizuje ako dihydrát. Popritom sme sa venovali spresneniu podmienok prípravy dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu a štúdiu niektorých vlastností tejto zlúčeniny.

Experimentálna časť

Chemikálie a prístroje

Použil sa salicylan sodný, najčistejší, výrobok fy Bayer. Všetky ostatné chemikálie boli čs. výroby, analyticky čisté.

Na temperovanie dvojplášťových nádob pri stanovení rozpustnosti sme používali univerzálny ultratermostat „Wobser“ typ U-3. Absorpčné spektrá sme získali pomocou registračného spektrofotometra CF-4 (Optica, Milano). Pri štúdiu komplexov elektroforézou na papieri sme používali experimentálne podmienky, pracovný postup a zariadenie opísané v [14]. pH študovaných systémov sme merali výchylkovým elektrónkovým pH -metrom Seibold GV-52. Tepelný rozklad sme sledovali Boëtiusovým mikroprístrojom na stanovenie bodu topenia.

Príprava dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu

Jednoduchú prípravu tejto zlúčeniny, opísanú v [7, 11, 12], možno uskutočniť premiešaním dostatočne koncentrovaných vodných roztokov pentahydrátu síranu meďnatého a salicylanu sodného (alebo salicylanu draselného), obsahujúcich východiskové látky v ekvivalentovom pomere. Vznikajú pri tom zeleno zafarbené, kyslo reagujúce sústavy, z ktorých sa už pri laboratórnej teplote vylučuje dihydrát bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu vo forme tyrkysovo zafarbených ihlicovitých kryštálikov.

Pri spresňovaní podmienok prípravy sme zisťovali optimálnu koncentráciu roztokov východiskových látok sériou syntéz za použitia rôzne koncentrovaných vodných roztokov pentahydrátu síranu meďnatého, resp. salicylanu sodného. Dobré výsledky sme dosiahli pri reakciách 6—8 % roztokov $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ s 10—12 % roztokmi salicylanu sodného. Kryštalizácia dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu prebieha v týchto prípadoch pozvoľna, kryštáliky sú z preparatívneho hľadiska dostatočne hrubozrnné a aj výtazky sú uspokojivé.

Pri syntézach za použitia východiskových látok v ekvimolárnom pomere kryštalizuje z reakčných zmesí, podobne ako v predchádzajúcich prípadoch, dihydrát bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu. Ak sa vychádza z rovnakých množstiev salicylanu sodného, sú výtazky v týchto prípadoch ešte vyššie než pri použití východiskových látok v ekvivalentovom pomere.

a) Z reakčnej zmesi 12,8 g (0,08 mólu) salicylanu sodného a 10 g (0,04 mólu) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ za použitia celkove 290 ml vody ako rozpúšťadla a premývacej kvapaliny sme

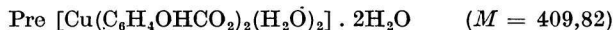
izolovali 11,1 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu, t. j. 67,8 % teoretického výťažku.

b) Z reakčnej zmesi 12,8 g salicylanu sodného (0,08 mólu) a 20 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,08 mólu) sme izolovali za rovnakých podmienok ako v predchádzajúcom prípade 13 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu, t. j. 79,4 % teoretického výťažku (počítané na množstvo salicylanu sodného, použité v oboch syntézach).

Dihydrát bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu možno prekryštalizovať ochladením jeho vodných roztokov na laboratórnu teplotu, nasýtených pri 60 °C. Takýmto spôsobom sa získali aj monokryštály, použité na röntgenovú štruktúrnu analýzu tejto zlúčeniny [13]. Pri vyšších teplotách dochádza vo vodnom roztoku už k čiastočnému rozkladu dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu, takže sa nezískavajú jednotné produkty.

Analýza

Zloženie produktov, izolovaných z jednotlivých syntéz, sme určili na základe vázkového stanovenia obsahu medi ako bis(oxináto)meďnatý chelát [15], ako aj stanovenia obsahu uhlíka a vodíka elementárnou analýzou.



vypočítané:	15,51 % Cu,	41,03 % C,	4,43 % H;
zistené:	a) 15,38 % Cu,	41,13 % C,	4,61 % H;
	b) 15,42 % Cu,	41,20 % C,	4,58 % H.

Rozpustnosť dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu vo vode

Nasýtené roztoky dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu sme pripravovali v temperovaných dvojploškových nádobách pri 20, 30, 40 a 50 °C ($\pm 0,05$ °C) 30 minútovým miešaním suspenzie tejto zlúčeniny v redestilovanej vode. Zo systémov sme potom ciachovanou pipetou cez mikronuču G-3 odoberali vždy 20–30 ml nasýteného roztoku. Koncentráciu medi, stanovenú v jednotlivých vzorkách vázkovo ako bis(oxináto)meďnatý chelát, sme prepočítali na molárnu koncentráciu dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu v jeho nasýtenom roztoku pri danej teplote. Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

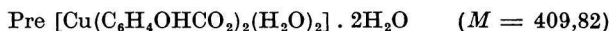
Rozpustnosť dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu vo vode

t °C	Molárna koncentrácia nasýteného roztoku
20	$2,46 \cdot 10^{-2}$
30	$3,33 \cdot 10^{-2}$
40	$4,69 \cdot 10^{-2}$
50	$6,82 \cdot 10^{-2}$

Dehydratácia a tepelný rozklad dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu

a) Priebek dehydratácie nad vysušovadlami pri laboratórnej teplote a atmosferickom tlaku

Váhové zmeny návažkov (okolo 1,5 g), uchovávaných v exsikátore nad kysličníkom fosforečným, nasvedčujú tomu, že v priebehu 8–10 dní stráca pôvodný akvokomplex celý obsah viazanej vody.

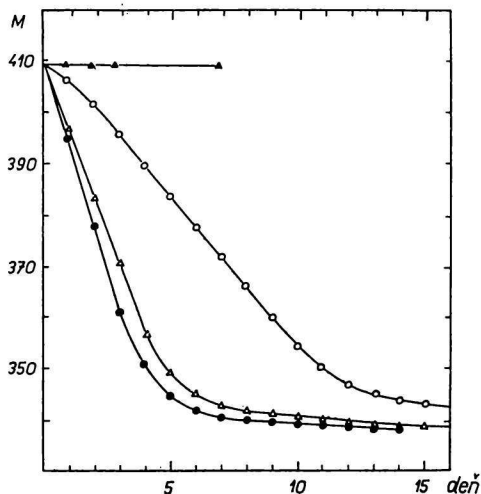


vypočítané: 17,58 % H_2O ;

zistené: 17,21 % H_2O (priemer z troch stanovení).

Strata viazanej vody je spojená s výraznou farebnou zmenou. Pôvodné tyrkysové sfarbenie akvokomplexu sa mení na zelenohnedé sfarbenie bezvodého zlúčeniny, pričom tvar a lesk kryštálikov zostáva zachovaný. Samotný proces dehydratácie je reverzibilný. Vzorka bezvodého zlúčeniny, uchovávaná v uzavretej nádobe nad vodou, získava späť v priebehu niekoľkých dní pôvodné tyrkysové sfarbenie a váhová zmena potvrdzuje regeneráciu zlúčeniny zloženia $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Suspendovaním bezvodého zlúčeniny vo vode dochádza popri čiastočnom rozpustení prakticky okamžite k regenerácii pôvodného akvokomplexu.

Závislosť dehydratácie od tlaku vodných pár v atmosfére nad kryštálikmi dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu sme sledovali za použitia rôzne koncentrovaných roztokov kyseliny sírovej ako vysušovadla. Súčasne sme sledovali priebeh dehydratácie v závislosti od času, a to na základe váhových zmien návažkov (okolo 1,5 g), zaznamenaných v 24 hodinových intervaloch. Stratu obsahu viazanej vody sme pozorovali pri uchovávaní vzoriek nad 96,80 % a 70 % kyselinou sírovou. Nad 65 % kyselinou sírovou už neprebíha dehydratácia v pozorovateľnej miere. Roztoky kyseliny sírovej sme používali v množstvách okolo 500 g, takže zmena koncentrácie v dôsledku pohlcovania vody je prakticky zanedbateľná. Výsledky sú znázornené na obr. 1.

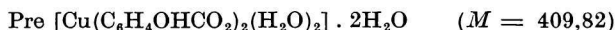


Obr. 1. Váhové zmeny návažkov dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu ($M = 409,82$), prepočítané na zmeny M , nad rôzne koncentrovanými roztokmi kyseliny sírovej. Intervaly 24 hodín, laboratórna teplota (20 ± 2 °C), atmosferický tlak.

● 96 % H_2SO_4 ○ 70 % H_2SO_4
 △ 80 % H_2SO_4 ▲ 65 % H_2SO_4

b) Dehydratácia účinkom zvýšenej teploty

Návažky dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu (1,0–1,5 g) sme uchovávali v termostate na nezakrytých miskách pri 85–90 °C. Z váhových zmien možno usúdiť, že za týchto podmienok dochádza v priebehu dvoch hodín k úplnej dehydratácii.



vypočítané: 17,58 % H_2O ;

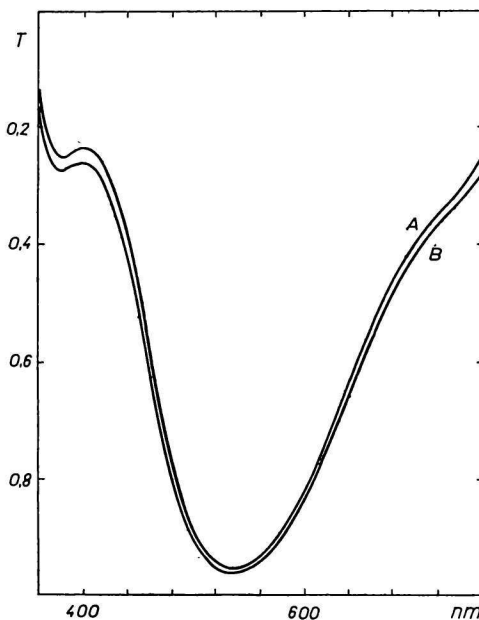
zistené: 17,84 % H_2O .

c) Tepelný rozklad dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu v uzavrenom priestore

Kryštáliky, zatavené v sklenej kapiláre, sme zahrievali za podmienok, obvyklých pre stanovenie bodu topenia organických látok v mikromeradle. Topenie kryštálikov, spojené s farebnou zmenou, prebieha v rozpätí teplôt 72–78 °C. Zo vzniknutej zeleno zafarbenej taveniny vyrastajú takmer okamžite zelené kryštáliky tvaru platničiek, ktoré sa ďalším zahrievaním rozkladajú pri $t \approx 160$ °C.

Štúdium komplexných zlučienín, prítomných vo vodných roztokoch dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu v závislosti od pH, pomocou elektroforézy na papieri

Ako základný elektrolyt sme používali $5 \cdot 10^{-2}$ M roztok salicylanu sodného, ktorého pH sme v silne kyslej oblasti upravovali pomocou kyseliny dusičnej, v rozmedzí pH 4–6 pomocou octanového tlmivého roztoku, v rozmedzí pH 7–9 veronálovým tlmivým roztokom a v silne alkalickéj oblasti hydroxidom sodným. Iónovú silu základného elektrolytu sme upravovali dusičnanom sodným na 0,1. Aby sme zabránili vylučovaniu kyseliny salicylovej, pripravovali sme systavy s $\text{pH} < 4$ v 15 % vodnom roztoku *n*-propánolu. Na papier sme nanášali 1–2 μl 10^{-2} M vodného roztoku dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu. Po skončení elektroforézy sme med detegovali pomocou dietylditiokarbamátu sodného. Namerané hodnoty elektroforetickej pohyblivosti sa vzťahujú na pohyblivosť tetraetylamónneho katiónu, pričom sme urobili korekciu na elektroosmózu. Krivka elektroforetickej pohyblivosti je znázornená na obr. 2.



Obr. 2. Absorpčné spektrá roztokov:

A. dihydrát bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu ($C = 10^{-2}$ M) vo vode; B. sústava meďnatý ión ($C = 10^{-2}$ M) – salicylanový ión ($C = 2 \cdot 10^{-2}$ M) – voda; 3 cm kvety.

Úplne analogický priebeh krivky elektroforetickej pohyblivosti sme zistili aj v tom prípade, ak sme namiesto roztoku dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu nanašali na papier 10^{-2} M roztok $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. V tomto prípade sa príslušné salicylátomeďnaté komplexy vytvárali interakciou meďnatých iónov so salicylanovými iónmi základného elektrolytu.

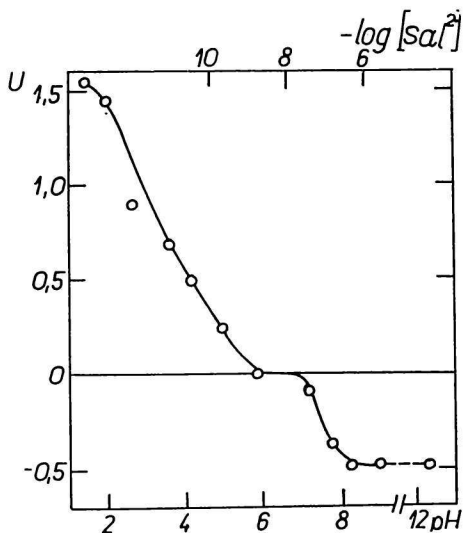
V silne alkalickkej oblasti sme robili aj pokusy so zvýšenou koncentráciou salicylanu sodného v základnom elektrolyte ($2 \cdot 10^{-1}$ M), čo však nemalo vplyv na pohyblivosť zóny bis(salicyláto)meďnatovaného aniónu.

Absorpčné spektrá sústav, pripravených rozpustením dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu vo vode, resp. zmiešaním roztokov s obsahom meďnatých a salicylanových iónov v ekvivalentovom pomere

Ako roztok *A* sme použili 10^{-2} M roztok dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu v redestilovanej vode.

Roztok *B* sme pripravili zmiešaním rovnakých objemov $2 \cdot 10^{-2}$ M roztoku $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a $4 \cdot 10^{-2}$ M roztoku salicylanu draselného (v redestilovanej vode).

Iónovú silu oboch roztokov sme pomocou KNO_3 upravili na 0,1. pH roztokov bolo 4 ($\pm 0,03$). Absorpčné spektrá sme merali pri laboratórnej teplote v rozpätí vlnových dĺžok 360–760 nm (obr. 3). Hrúbka kvety bola 3,000 cm.



Obr. 3. Krivka elektroforetickej pohyblivosti salicylátomeďnatých komplexov v roztoku.

$C_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-2}$ M, $C_{\text{Sal}^-} = 5 \cdot 10^{-2}$ M, $t = 20$ °C, $15 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$; U = relatívna elektroforetická pohyblivosť, vztiahnutá na pohyblivosť tetraetylammónneho katiónu. Na výpočet rovnovážnych koncentrácií $[\text{Sal}^2-]$ v strednej oblasti pH sa použila konštanta kyslosti pre fenolickú skupinu kyseliny salicylovej ($\text{p}K_2 = 13,4$).

Výsledky a diskusia

Dihydrát bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu kryštalizuje zo sústav meďnatý ión—salicylanový ión—voda (pH ≈ 4), ktoré obsahujú reagujúce zložky v ekvivalentovom pomere ($\text{Cu}^{2+} : \text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2^- = 1 : 2$):



Rovnaký priebeh reakcie možno pozorovať aj v sústavách s obsahom mednatých iónov v nadbytku, napríklad s ekvimolárnym pomerom reagujúcich zložiek ($\text{Cu}^{2+} \text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2^- = 1:1$), dokonca s vyšším výťažkom dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu.

Rozpustnosť dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu (resp. jeho disociačných produktov) stúpa vo vode v závislosti od zvyšujúcej sa teploty. Nad 60°C však dochádza vo vodnom roztoku už k čiastočnému rozkladu tejto zlúčeniny.

Dihydrát bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu stráca obsah viazanej vody už pri laboratórnej teplote a atmosferickom tlaku, ak tlak vodných pár nad kryštálmi nepresahuje hodnotu ca 1,3 mm. Sledovaním priebehu dehydratácie v závislosti od času sa nepodarilo za týchto podmienok zistiť podstatnejšiu rozdielnosť medzi únikom molekúl vody viazaných bezprostredne v koordinačnej sfére medi a molekúl H_2O viazaných v kryštálovej mriežke vodíkovými väzbami na molekuly bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu. K úplnej dehydratácii tejto zlúčeniny dochádza aj účinkom zvýšenej teploty (pri $85\text{--}90^\circ\text{C}$) už v priebehu dvoch hodín. Proces dehydratácie je reverzibilný. Účinkom vodných pár na bezvodú zlúčeninu sa regeneruje dihydrát bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu.

Pri zahrievaní dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu v zatazenej kapiláre prebieha topenie kryštálikov, spojené s farebnou zmenou, v rozpätí $72\text{--}78^\circ\text{C}$. Pozorovaná zmena skupenstva je sprevádzaná vznikom kryštálikov inej, zatiaľ neidentifikovanej zlúčeniny, ktoré sa ďalším zahrievaním rozkladajú pri teplotách okolo 160°C .

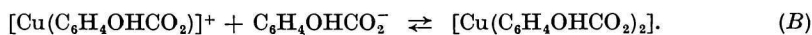
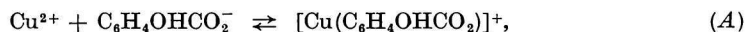
Prehľadnú informáciu o zložení salicylátomednatých komplexov v roztoku dáva príslušná krivka elektroforetickej pohyblivosti ako závislosť aktuálnej elektroforetickej pohyblivosti zóny medi od pH základného elektrolytu [16]. Na krivke elektroforetickej pohyblivosti sú zreteľne diferencované dve vlny. V silne kyslej oblasti je pohyblivosť zóny prakticky totožná s pohyblivosťou hydratovaných mednatých iónov ($U = +1,6$). Počnúc pH asi 2, katodická pohyblivosť sa postupne znižuje, avšak v oblasti $\text{pH} \approx 4$, v ktorej z koncentrovanejších roztokov kryštalizuje dihydrát bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu, je ešte zreteľná. V ďalšom znižovanie katodickej pohyblivosti pokračuje a plateau v rozpätí pH 6—7 predstavuje oblasť výhradnej existencie definovanej neutrálnej zlúčeniny. Anodická časť krivky (zásaditá oblasť pH) charakterizuje tvorbu bis(salicyláto)mednatanového aniónu. Prekvapuje iba jeho nízka pohyblivosť, ktorá by sa očakávala podstatne vyššia.

Vodný roztok dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu (10^{-2} M) reaguje kyslo ($\text{pH} \approx 4$). Jeho absorpčné spektrum je charakterizované pred-

všetkým maximom pri $\lambda = 400$ nm a výrazným minimom pri $\lambda = 530$ nm. Smerom k väčším vlnovým dĺžkam potom svetelná absorpcia roztoku intenzívne stúpa, jej ďalšie maximum je však už mimo meranej oblasti. Rovnaké pH a v podstate súhlasný priebeh absorpčnej krivky charakterizuje aj sústavu meďnatý ión (10^{-2} M)—salicylanový ión ($2 \cdot 10^{-2}$ M)—voda. Z uvedeného vyplýva, že roztoky, pripravené obidvoma spôsobmi, sú prakticky analogického zloženia.

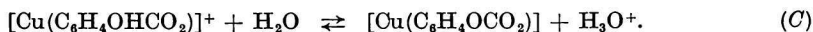
Získané poznatky fyzikálnochemického štúdia systémov meďnatý ión—salicylanový ión—voda spolu s výsledkami preparatívneho štúdia nasvedčujú tomu, že v týchto prípadoch ide o dynamické rovnovážne sústavy, v ktorých zloženie prítomných salicylátomeďnatých komplexov závisí od pH. Skutočnosť, že pri $\text{pH} \approx 4$ z týchto sústav kryštalizuje dihydrát bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu, súčasne ukazuje, že je nevyhnutné vziať do úvahy aj prítomnosť nechelátových komplexov v roztoku, čo sa v prácach [1–4] neurobilo.

Neutrálny komplex s pomerom reagujúcich zložiek 1 : 2 v prospech liganda, zistený spektrofotometrickým štúdiom systémov meďnatý ión—salicylanový ión—voda v kyslej oblasti [2, 3], je podľa všetkého identický s bis(salicyláto)diakvomeďnatým komplexom. Predstava o chelátovej štruktúre (II) tejto zlúčeniny je potom neopodstatnená. Prítomnosť ďalšieho komplexu v týchto sústavách s pomerom reagujúcich zložiek 1 : 1 [1–4] možno vysvetliť disociáciou molekúl bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu, resp. priebehom reakcie medzi meďnatými a salicylanovými iónmi v dvoch stupňoch:



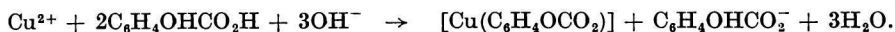
(Účast molekúl vody na vytváraní komplexov sa v rovniciach neuvádza.)

Táto predstava je v súlade so zistenou katodickou pohyblivosťou zóny medi v rozpätí pH 2—6. Klesajúca hodnota katodickej pohyblivosti pri narástanií pH však ukazuje, že súčasne dochádza k postupnej tvorbe neutrálneho komplexu, ktorého oblasť výhradnej existencie je pri pH 6—7. Tvorba tejto zlúčeniny, identifikovanej v roztoku aj spektrofotometrickým štúdiom [1, 3, 4], je sprevádzaná uvoľňovaním protónov, čo vyplýva z chelatácie za účasti fenolickej skupiny salicylanového liganda:



Predstava o tvorbe chelátu podľa rovnice (C) vysvetľuje aj kyslú reakciu vodných roztokov bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu, resp. sústav meďnatý ión—salicylanový ión—voda. Je v súlade aj s potenciometrickým štúdiom systémov meďnatý ión—kyselina salicylová—voda [3]. V roztokoch s obsahom meďnatých iónov a kyseliny salicylovej v pomere 1 : 2 sa zistil

neutralizačný bod pri pH 6,5, ktorý zodpovedá spotrebe 3 ekvivalentov hydroxidu:



Vznik bis(salicyláto)meďnatanového aniónu v zásaditej oblasti pH nie je diskutabilný.

Približné hodnoty konštant stability, ktoré sme určili graficky z priebehu krivky elektroforetickej pohyblivosti [16, 17]:

$$\log K_1 \geq 10; \quad \log K_2 = 7,$$

sú blízke hodnotám, ktoré stanovil A. K. Babko (10,6 a 6,3) [1].

Pri porovnaní s výsledkami elektroforetického štúdia je prekvapujúce, že štúdium salicylátomeďnatých komplexov v roztoku za použitia vymieňачov iónov, opísané v práci [3], nevedlo k identifikovaniu nijakého komplexu s charakterom katiónu.

Ďakujeme prom. fyz. T. Obertovi za pomoc pri meraní absorpčných spektier a prom. farm. V. Hartelovej za elementárnu analýzu.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ АДДЕНДАМИ (I)
К ХИМИИ САЛИЦИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

Ю. Кречмар-Шмогрович, В. Йокл

Кафедра неорганической и органической химии
Фармацевтического факультета Университета им. Коменского, Братислава

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета
Университета им. Коменского, Братислава

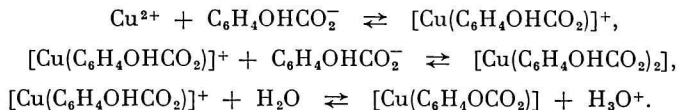
Взаимодействие ионов двухвалентной меди с ионами салициловой кислоты в водном растворе ведет при $pH \approx 4$ к образованию соединений нехелатного типа, дигидрата бис(салицилато)диаквомедного комплекса. При достаточной концентрации исходных веществ, кристаллизует это вещество из систем, содержащих реагирующие компоненты в эквивалентном (1 : 2), а также в эквимольном (1 : 1) соотношениях.

Молярная концентрация насыщенных растворов дигидрата бис(салицилато)диаквомедного комплекса является при $20^\circ 2,46 \cdot 10^{-2}$; $30^\circ 3,33 \cdot 10^{-2}$; $40^\circ 4,69 \cdot 10^{-2}$; $50^\circ 6,82 \cdot 10^{-2}$.

Дигидрат бис(салицилато)диаквомедного комплекса теряет содержание присоединенной воды уже при комнатной температуре и атмосферическом давлении, если давление водяного пара над кристаллами не превышает, приблизительно, 1,3 мм давления. Действием повышенной температуры настает полная дегидратация уже при $85-90^\circ$ Процесс дегидратации является в обоих случаях обратимым.

Состав салицилатомедных комплексов в водных растворах изучался электрофорезом на бумаге и спектрофотометрически. Высказывается мнение, по которому салицилатомедный хелат (с отношением компонентов 1 : 1) является составной частью равновесных

систем, образующихся диссоциацией молекул бис(салицилато)диаquoмедного комплекса, или взаимодействием ионов двухвалентной меди с ионами салициловой кислоты в водных растворах, в кислой области pH :



(Участие молекул воды при образовании комплексов в уравнениях не обозначенно.) Доля участия отдельных видов салицилатомедных комплексов в равновесных системах зависит от pH . Область исключительного существования салицилатомедного хелата является pH 6—7.

Preložil M. Fedoroňko

KOMPLEXVERBINDUNGEN DES KUPFERS MIT ORGANISCHEN
LIGANDEN (I)
BEITRAG ZUR CHEMIE DER KUPFER(II)-SALICYLATOKOMPLEXE

J. Krätšmár-Šmogrovič, V. Jokl

Lehrstuhl für anorganische und organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava

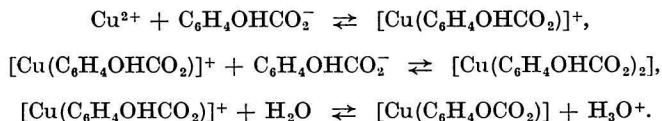
Lehrstuhl für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava

Die Wechselwirkung der Kupfer(II)- und Salicylat-Ionen in wässrigen Lösungen führt bei $pH \approx 4$ zur Bildung einer Nichtchelatverbindung, des Dihydrats vom Bis(salicylato)diaquo-kupfer(II)-Komplex. Unter der Voraussetzung einer ausreichenden Konzentration der Ausgangsstoffe, kristallisiert diese Verbindung aus Systemen, in denen sich die Reaktionskomponenten in äquivalentem (1 : 2) sowie auch äquimolarem (1 : 1) Verhältnis befinden.

Die molare Konzentration der gesättigten wässrigen Lösungen des Dihydrats des Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II)-Komplexes beträgt bei 20 °C 2,46 · 10⁻²; 30 °C 3,33 · 10⁻²; 40 °C 4,69 · 10⁻²; 50 °C 6,82 · 10⁻².

Das Dihydrat des Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II)-Komplexes verliert das gebundene Wasser schon bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck, falls die Wasserdampf-tension über den Kristallen nicht oberhalb 1,3 mm liegt. Durch Erhöhung der Temperatur erfolgt eine vollständige Dehydratation schon bei 85—90 °C. Der Dehydratationsprozess ist in beiden Fällen reversibel.

Die Zusammensetzung der Kupfer(II)-salicylatokomplexe wurde mittels Papierelektrophorese und spektrophotometrisch untersucht. Es wird angenommen, daß das Kupfer(II)-salicylatochelat (mit dem Komponentenverhältnis 1 : 1) eine Komponente von jenen Gleichgewichtssystemen darstellt, die durch Dissoziation von Molekülen des Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II)-Komplexes bzw. durch Interaktion der Kupfer(II)- und Salicylat-Ionen in saurem pH-Bereich wäßriger Lösungen entstehen:



(Die Teilnahme der Wassermoleküle an der Komplexbildung ist in den Gleichungen nicht angeführt.) Der Anteil einzelner Formen der Kupfer(II)-salicylatokomplexe in den Gleichgewichtssystemen ist vom pH abhängig. Der Bereich der Alleinexistenz des Bis(salicylato)-kupfer(II)-Chelats ist bei pH 6–7.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Babko A. K., *Ž. obšč. chim.* **17**, 443 (1947).
2. Bobtelsky M., Bar-Gadda J., *Bull. Soc. chim. France* **1953**, 276.
3. Heitner-Wirguin C., Cohen R., *Bull. Soc. chim. France* **1960**, 293.
4. Das R. C., Aditya S., *J. Indian Chem. Soc.* **42**, 15 (1965).
5. Piria R., *Ann.* **93**, 262 (1855).
6. Ley H., Erler O., *Z. anorg. Chem.* **56**, 418 (1908).
7. Pickering S. U., *J. Chem. Soc.* **101**, 174 (1912).
8. Wark J. W., *J. Chem. Soc.* **1927**, 1753.
9. Spacu G., Kuraš M., *J. prakt. Chem.* **139**, 322 (1934).
10. Rabega C., *Acad. Rep. Populare Romîne, Bul. Stiint. A.* **1**, 479 (1949); *Chem. Abstr.* **45**, 9798 (1951).
11. Rosenthaler L., *Pharm. Acta Helv.* **24**, 186 (1949).
12. Inoue M., Kishita M., Kubo M., *Acta Cryst.* **16**, 699 (1963).
13. Hanie F., Michalov J., *Acta Cryst.* **13**, 299 (1960).
14. Jokl V., Majer J., Mazáčová M., *Chem. zvesti* **18**, 584 (1964).
15. Jílek A., Koča J., *Vážková analyza a elektroanalyza II*, 128. Technicko-vědecké vydavatelství, Praha 1951.
16. Jokl V., *J. Chromatography* **13**, 451 (1964).
17. Jokl V., *J. Chromatography* **14**, 71 (1964).

Do redakcie došlo 24. 8. 1965

Adresa autorov:

Doc. dr. PhMr. Juraj Krätsmár-Šmogrovič, CSc., Katedra anorganickej a organickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, Kalinčiakova 8.

Doc. RNDr. PhMr. Vladimír Jokl, CSc., Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, ul. Odbojárov 12.