

POLAROGRAFICKÉ VLASTNOSTI SODNEJ SOLI
N-,p-CHLÓRFENYLDIAZOTIOMOČOVINY

MILAN LIVAŘ

Výskumný ústav agrochemickej technológie v Bratislave

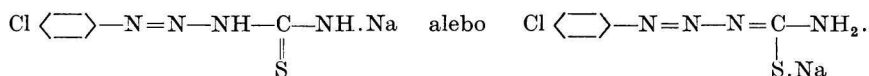
Úvod

Sodná soľ N-,p-chlórfenyldiazotimočoviny je účinnou látkou moderného prostriedku pre boj proti potkanom, známeho pod obchodným názvom „Muritan“. Tento prípravok sa vyznačuje veľmi dobrou účinnosťou; je pritom pomerne málo stály pri aplikácii, čo je však pri raticídnych prípravkoch výhodou, pretože zabudnuté návnady sa po čase samy rozložia a nie sú nebezpečenstvom pre ostatné živočíchy.

Aby sa zistila stálosť účinnej látky pri skladovaní a doba účinnosti pri aplikácii, bolo potrebné vypracovať pokiaľ možno špecifickú a citlivú analytickú metódu. Z fyzikálno-chemických metód, ktoré sa vyskúšali, najlepšie vyhovela týmto požiadavkám polarografia. Podkladom pre vypracovanie analytickej metódy bolo štúdium základných polarografických vlastností a konštant skúmanej látky, ktoré je predmetom tejto práce.

Fyzikálno-chemické vlastnosti sodnej soli N-,p-chlórfenyldiazotimočoviny

Sodnej soli N-,p-chlórfenyldiazotimočoviny sa pripisuje štruktúrny vzorec:



Je to žltá kryštalická látka horkej chuti, stála za sucha i pri vyšších teplotách, avšak v roztoku sa ľahko hydrolyzuje. Ako sodná soľ je vo vode rozpustná len v alkalickom prostredí. V kyslom prostredí sa vylúči nerozpustná N-,p-chlórfenyldiazotimočovina.

Sodná soľ je dobre rozpustná v alkoholoch a v acetóne. Z vodného roztoku kryštaluje s 3,5 molekulami H₂O, ako sa zistilo stanovením vody rôznymi metódami. Tento hydrát je stály i pri vyšších teplotách (pri 80 °C nebol 8 hodín pozorovaný úbytok).

Experimentálna časť

Použitý preparát

Čistota štandardného preparátu sa kontrolovala stanovením obsahu Cl, S a H₂O.

Výsledky	teoretické	nájdené
% Cl	11,85	11,77
% S	10,67	10,67
% H ₂ O	21,05	21,00

Poznámka

Teoretický obsah je počítaný zo sumárneho vzorca $C_7H_6N_4SClNa \cdot 3,5H_2O$. (Molekulová váha 299,67.)

Prístroje a zariadenie

Polarografická nádobka bola tvaru H podľa Lingana a Laitinena s referentnou elektródou, oddelenou od skúmaného roztoku pórovitou diafragmou G4 a agarovým mostíkom. Referentnou elektródou bola nasýtená kalomelová elektróda (SCE). Nádobka mala odpor 2600 Ω , nameraný konduktometricky pri nulovom vkladanom napätí.

Polarograf bol typu V 301 (Čs. Zbrojovka). Galvanometer bol kalibrovaný v mikroampéroch. Pri meraní polvlnových potenciálov sa nastavil potenciálový spád na drôte proti Westonovmu normálnemu článku.

Pretože teplota má vplyv nielen na i_a , ale aj na rýchlosť hydrolyzy, bola polarografická nádobka temperovaná na $\pm 0,1$ °C. Kyslík sa z roztoku odstránil pred polarografickým záznamom prebublávaním elektrolytickým vodíkom po dobu 10 minút.

pH roztokov sa meralo elektrónkovým prístrojom RFT 158 so sklenenou elektródou voči nasýtenej kalomelovej elektróde.

Pracovné podmienky pri jednotlivých stanoveniach

citlivosť	1/20
teplota	20 °C
výška zásobníka ortuti	62 cm
odpor nádobky pri $E = 0$	$R_S = 2600$
referentná elektróda	nasýtená kalomelová
konštanty kapiláry	
pri $E = -1050$ mV	$m = 1,88$ mg/sek. $t = 1,62$ sek.

Spád potenciálu na drôte:

pri meraní polvlnových potenciálov	63,38 mV/1 abscisu
pri ostatných meraniach	100 mV/1 abscisu

Koncentrácia depolarizátora, ako aj pH boli pri jednotlivých stanoveniach rôzne a sú uvedené na polarogramoch.

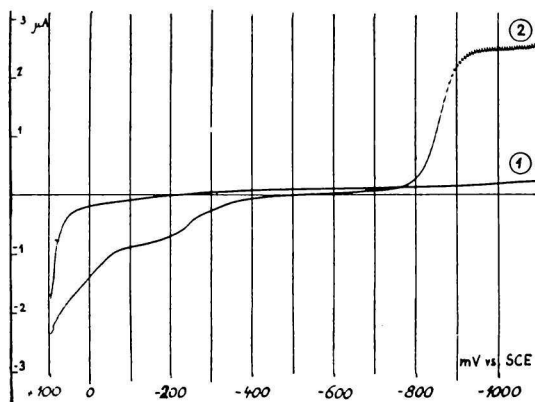
Pracovný postup

Ako vyplýva z vlastností skúmanej látky, bolo potrebné zvoliť alkalický základný elektrolyt. Ako tlmieč sa použil Sørensenov borátový tlmieč s hodnotou pH od 7,7 do 9,7. Aby sa zaistilo dokonalé rozpustenie skúmanej látky, výsledný roztok základného elektrolytu obsahoval 12 % objemových etylalkoholu (96 %-ného). Potlačenie maxim sa dosiahlo pri obsahu želatíny 0,027 %. Aby nenastala značnejšia hydrolyza skúmanej látky v čase medzi uvedením do roztoku a polarografovaním, nepripravoval sa zásobný roztok depolarizátora, ale pre každé stanovenie sa na mikrováhach navážilo potrebné malé množstvo látky a uviedlo sa do roztoku priamo v polarografickej nádobke. Tým sa čas od uvedenia do roztoku po záznam skrátil na 10 minút.

Konečný pracovný postup bol tento:

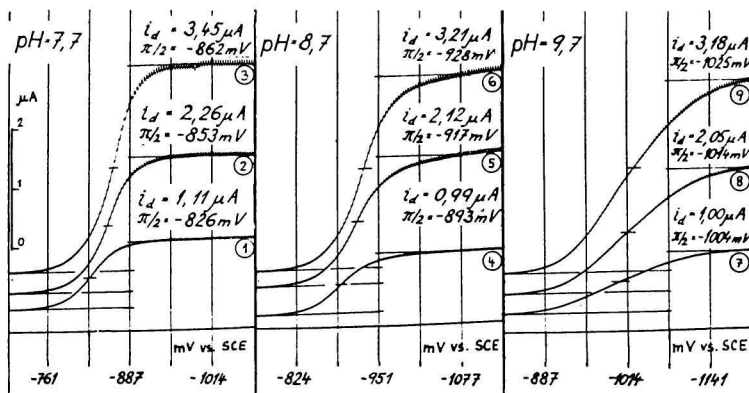
0,5—3 mg látky sme v malej odvažovačke navážili na mikrováhach a spolu s odvažovačkou vhodili do polarografickej nádobky. Do nádobky sme pridali 2 ml 96 % etylalkoholu a po rozpustení látky 10 ml roztoku tlmieča a 1 ml 0,36 % roztoku želatíny. Roztok sme 10 minút prebublávali vodíkom a krivku sme zaznamenali pri citlivosti 1/20.

Výsledky experimentálnej práce
Celkový priebeh oxydácie a redukcie



Polarogram 1. Oxydácia a redukcia skúmanej látky na kvapkovej elektróde.
pH = 7,71, krivka 1: $c = 0$, krivka 2: $c = 4 \cdot 10^{-4}$ M.

Ako je zrejmé z polarogramu 1, sodná soľ N-,p-chlórfenyldiazotimočoviny sa na kvapkovej elektróde oxyduje aj redukuje. Kým anodická vlna odpovedajúca oxydácii je silne pretiahnutá a má zle vyvinutý limitný prúd, katodická vlna je strmá, s dobre vyvinutým limitným prúdom, a preto je aj vhodná na kvantitatívne stanovenie. Všetky závislosti sme stanovili iba pre katodickú vlnu. Pretože sa nepodarilo experimentálne stanoviť počet elektrónov potrebných na redukciiu a oxydáciu, ťažko usudzovať, akým elektródovým dejom odpovedá katodická a anodická vlna. Podľa polvlnového potenciálu analogického polvlnového potenciálu redukcie iných diazolátok možno usudzovať, že katodická vlna je spôsobená redukciiou skupiny $-N=N-$. Táto redukcia je pri iných



Polarogram 2. Závislosť $\pi/2$ od pH a koncentrácie.

diazolátkach ireverzibilnú. Dôkaz ireverzibility pre sodnú soľ *N*-,*p*-chlórphenyldiazotio-
močoviny je uvedený v nasledujúcom odseku.

V tab. 1 je uvedené číslo krivky, polvlnový potenciál v mV nameraný na polarograme
a polvlnový potenciál korigovaný o $i \cdot R$ (v zátvorke). Na diagrame sú nanesené nekori-
gované hodnoty.

Tabuľka 1

$\frac{c}{\text{pH}}$	$2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	$6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
7,71	č. 1; —826 (—825)	č. 2; —853 (—850)	č. 3; —862 (—858)
8,71	č. 4; —893 (—892)	č. 5; —917 (—914)	č. 6; —928 (—924)
9,71	č. 7; —1004 (—1001)	č. 8; —1014 (—1011)	č. 9; —1025 (—1021)

Táto závislosť znázornená na polarograme 2 a diagrame 1 je rozhodujúca pre posúdenie
charakteru elektródového deja a pre vhodnú voľbu pH pri praktickej analýze. Posun

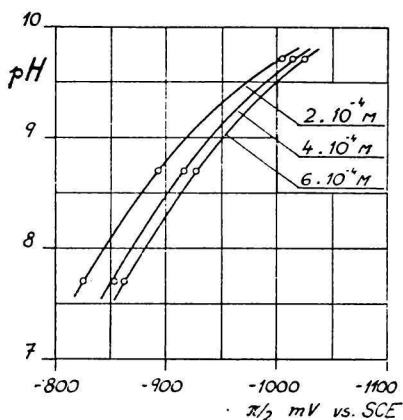


Diagram 1. Závislosť $\pi/2$ od pH a koncentrácie.

polvlnového potenciálu so zmenou koncentrácie depolarizátora nasvedčuje tomu, že
redukcia sodnej soli *N*-,*p*-chlórphenyldiazotio-*močoviny* je pravdepodobne ireverzibilná.

Dôkazom ireverzibility je závislosť výrazu $\log \frac{i}{i_d - i}$ od π , znázornená na diagrame 2.

Táto závislosť je vyjadrená lomenou čiarou, kým pri dejoch polarograficky reverzibilných
musí byť lineárna.

Závislosť polvlnového potenciálu od pH sme zistili pre oblasť pH 7—10. S rastúcou
hodnotou pH sa katodická vlna značne pretahuje, čo svedčí o spomalení elektródového
deja. Pre analytické účely je najvhodnejšie pH medzi 7 a 8.

Závislosť intenzity limitného prúdu od výšky zásobníka ortuti

Lineárna závislosť intenzity limitného prúdu od druhej odmocniny z výšky zásobníka
ortuti nad ústím kapiláry je dôkazom, že limitný prúd je určený difúziou. Pre sodnú
soľ *N*-,*p*-chlórphenyldiazotio-*močoviny* sme tento dôkaz experimentálne podali.

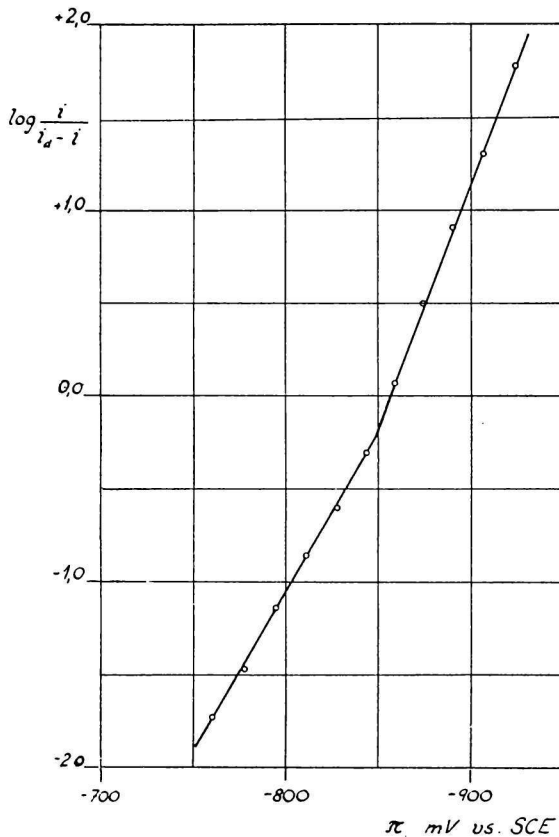
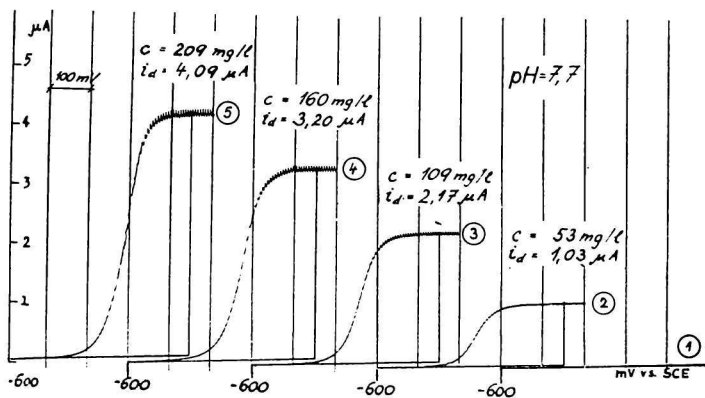


Diagram 2. Závislosť $\log \frac{i}{i_d - i}$ od π .

Hodnoty sú vypočítané z krivky 3 na polarograme 2 (po korekcií na $i \cdot R$).

Závislosť intenzity difúzneho prúdu od koncentrácie depolarizátora



Polarogram 3. Závislosť i_d od koncentrácie.

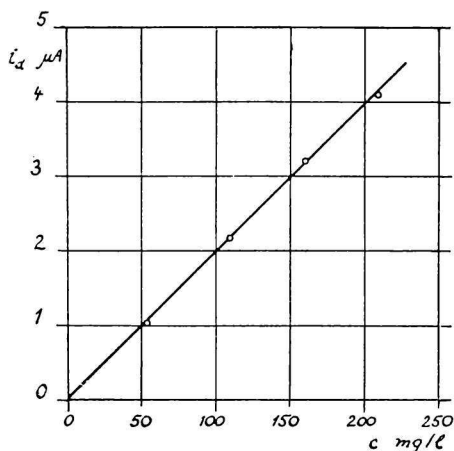


Diagram 3. Závislosť i_d od koncentrácie.

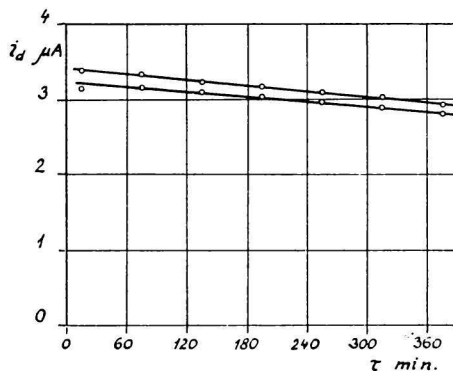


Diagram 4. Závislosť hydrolyzy od času pri pH = 7,9 a teplote 20 °C.
 $c = 172,4$ mg/l
 $c = 165,2$ mg/l

Táto závislosť je podkladom pre praktickú analýzu. V prípade, že limitný prúd je prúd difúzny a závislosť i_d od koncentrácie je lineárna, možno z Ilkovičovej rovnice vypočítať konštantu difúzneho prúdu I , ktorá umožňuje porovnávať výsledky získané s rozličnými kapilármi. Pre sodnú soľ *N*-,*p*-chlórphenyldiazotiomocoviny sú obidve podmienky splnené, a preto sa konštantu I vypočítala takto:

$$I = \frac{i_d}{c \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}}} = 3,59 \mu A \cdot (\text{milimól/l})^{-1} \cdot \text{mg}^{-\frac{2}{3}} \cdot \text{sek}^{\frac{1}{2}},$$

pričom

$$\begin{aligned} i_d &= 3,96 \mu A \text{ pri } \pi = -1050 \text{ mV} \\ c &= 0,668 \text{ milimólov/l} \\ m &= 1,88 \text{ mg/sek.} \\ t &= 1,62 \text{ sek.} \end{aligned}$$

Priebeh hydrolyzy skúmanej látky pri pH = 7,9 a teplote 20 °C

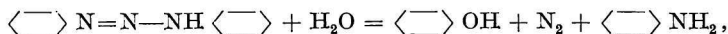
Predpokladom pre presné kvantitatívne stanovenie sodnej soli *N*-,*p*-chlórphenyldiazotiomocoviny bola aj znalosť priebehu jej hydrolyzy pri pracovných podmienkach. Závislosť hydrolyzy od času je znázornená na diagrame 4. Pretože body stanovené experimentálne bolo možné spojiť len priamkou, nepočítala sa konštantu hydrolyzy, ale iba koeficient $\Delta c/\Delta \tau$ pre dané podmienky. Našla sa hodnota $\Delta c/\Delta \tau = -0,039 \%$ /min. Priebehom 10 minút, ktoré uplynú od uvedenia látky do roztoku po polarografický záznam, rozloží sa menej ako 0,4 % pôvodne prítomnej látky, čo je menej ako chyba stanovenia. Ak sa pracuje dost rýchlo, môže sa na základe toho pri praktickej analýze pripravovať aj zásobný roztok, čím sa vylúči nepohodlné navažovanie na mikrováhach. Závislosť hydrolyzy od času bola súčasne aj podkladom pre pokusy s hydrolyzou skúmanej látky za podmienok platných pri aplikácii.

Diskusia

Polarografické vlastnosti sodnej soli N-*p*-chlórphenyldiazotiomočoviny možno na základe uvedených experimentálnych poznatkov, ako aj literárnych údajov pre podobné látky zhrnúť takto:

Sodná soľ N-*p*-chlórphenyldiazotiomočoviny dáva na kvapkovej elektróde anodickú a katodickú vlnu. Z porovnania s výsledkami práce R. L. Edsberga [1] o polarografii tiomočoviny možno usúdiť, že anodická vlna nie je spôsobená oxydáciou, ale skôr reakciou tiomočoviny časti molekuly s ortuťou. Pre sodnú soľ N-*p*-chlórphenyldiazotiomočoviny by bolo treba zistiť potrebné závislosti, aby sa ukázalo, či vlastnosti skúmanej látky súhlasia s tiomočovinou.

Domnienku, že katodická vlna je spôsobená redukciou skupiny $—N=N—$ alebo $—N=N—NH—$, potvrdzuje priebeh hydrolyzy. O diazoaminolátkach je známe, že sa hydrolyzujú vodou napr. podľa rovnice:



pričom skupina $—N=N—NH—$ zaniká. Ak predpokladáme rovnaký priebeh hydrolyzy aj pri sodnej soli N-*p*-chlórphenyldiazotiomočoviny, je skutočnosť, že v priebehu hydrolyzy klesá katodická vlna, dôkazom, že túto vlnu spôsobuje redukcia skupiny $—N=N—$ alebo $—N=N—NH—$. Ako hlboko redukcia prebieha a aké sú jej produkty, dalo by sa stanoviť iba po zistení počtu atómov vodíka, potrebných na redukciu.

Súhrn

Sodná soľ N-*p*-chlórphenyldiazotiomočoviny dáva na kvapkovej elektróde anodickú a katodickú vlnu. Katodická redukcia je ireverzibilná, limitný prúd má difúzny charakter. Zistila sa konštanta difúzneho prúdu $I = 3,59$ a hodnoty polvlnových potenciálov -850 , -914 , -1011 mV voči SCE pri pH = $7,71$; $8,71$; $9,71$ a koncentrácii $4 \cdot 10^{-4}$ M. Stanovil sa priebeh hydrolyzy skúmanej látky pri pracovných podmienkach. Pracovalo sa v elektrolyte o zložení: Sørensenov borátový tlmáč, 12 % etylalkoholu a 0,027 % želatíny. Získané poznatky sa použili pri štúdiu stálosti prípravku „Muritan“ priebehom jeho skladovania a pri aplikácii.

Ďakujem inž. T. Magdolenovi za poskytnutie štandardnej látky a za rady týkajúce sa vlastností skúmanej látky a J. Krskovi za kontrolu čistoty štandardu.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАТРИЕВОЙ СОЛИ N-,p-ХЛОРФЕНИЛДИАЗОТИОМОЧЕВИНЫ

МИЛАН ЛИВАРЖ

Исследовательский институт агрохимической технологии в Братиславе

Выводы

Натриевая соль N-,p-хлорфенилдиазотiomочевинy дает на капельном электроде анодическую и катодическую волны. Катодическое восстановление является ирреверсильным, предельный ток имеет диффузионный характер. Были

найденны константа диффузионного тока $I=3,59$ и значения половольных потенциалов -850 , -914 , -1011 мВ по отношению SCE при pH=7,71; 8,71; 9,71 и концентрации $4 \cdot 10^{-4}$ м. Был определен ход гидролиза исследованного вещества в условиях работы. Работа проводилась в среде электролита следующего сложения: Серенсенов боратовый буферный раствор; 12 % этиловый спирт; 0,027 % желатины. Полученные результаты были использованы при изучении постоянства препарата „Муритан“ при хранении и при применении.

Поступило в редакцию 15. III. 1955

POLAROGRAPHISCHE EIGENSCHAFTEN DES NATRIUMSALZES DES N-,*p*-CHLORPHENYLDIAZOTHIHARNSTOFFS

MILAN LIVAŘ

Forschungsinstitut für agrochemische Technologie in Bratislava

Zusammenfassung

Das Natriumsalz des N-,*p*-Chlorphenyldiazothioharnstoffs gibt an der Tropfelektrode eine anodische und kathodische Stufe. Die kathodische Reduktion ist irreversibel, der Grenzstrom hat diffusen Charakter. Es wurden eine Konstante des diffusen Stromes $I = 3,59$ und die Werte des Halbstufenpotentials -850 , -914 , -1011 mV gegen SCE bei pH = 7,71; 8,71; 9,71 und bei der Konzentration $4 \cdot 10^{-4}$ м gefunden. Es wurde der Verlauf der Hydrolyse des untersuchten Stoffes bei den vorliegenden Arbeitsbedingungen bestimmt. Es wurde in einem Elektrolyten folgender Zusammensetzung gearbeitet: Boratpuffer nach Sørensen; 12 % Äthylalkohol; 0,027 % Gelatine.

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden beim Studium der Beständigkeit des Präparates „Muritan“ beim Lagern und bei der Applikation benützt.

In die Redaktion eingelangt den 15. III. 1955

LITERATÚRA

1. Edsberg R. L., Anal. Chem. 26, 724, 1994 (1954).

Došlo do redakcie 15. III. 1955