

## Polarographische Untersuchungen an Uranyl—L-Prolin-Komplexen

Kabir-ud-Din\*,<sup>a</sup> und Iqrar A. Khan

Department of Chemistry, Aligarh Muslim University,  
Aligarh-202001, Indien

(Eingegangen 15. August 1977)

### *Polarographic Study of Uranyl—L-Proline Complexes*

Complex formation between uranyl ion ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) and L-proline has been studied at 30 °C and ionic strength 0.1 M (KCl) using polarographic technique. At pH 3.0, analysis of the results by simple graphical and *De Ford* and *Hume* methods revealed the formation of two complex species,  $[\text{UO}_2(\text{Pro})]^+$  and  $[\text{UO}_2(\text{Pro})_2]$ . The formation of the second species become evident only at higher proline concentrations ( $> 0.25\text{ M}$ ).

Da L-Prolin sowohl über den Stickstoff, als auch über den Sauerstoff Koordinationen einzugehen vermag, war die Bildung stabiler Metallkomplexe zu erwarten, die theoretische und praktische Bedeutung haben können<sup>1</sup>. Auf Grund verschiedener Meßmethoden wurde über einen 1:1-Uranyl—Prolinkomplex berichtet<sup>2</sup>. Entsprechend den neuen Vorschlägen von *Bond*<sup>3</sup> zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Metallionenkomplexen wird in der vorliegenden Arbeit das System Uranyl—L-Prolin unter Anwendung polarographischer Verfahren neu untersucht.

### Experimenteller Teil

Die Polarogramme wurden mittels des Fisher-Elektropode aufgenommen. Als Bezugselektrode diente eine gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE); die tropfende Quecksilberelektrode (dme) als Arbeitselektrode wies folgende kapillare Charakteristiken auf:  $m = 3,417 \text{ mg s}^{-1}$ ,  $t = 3,0 \text{ s}$  und  $m^{2/3} t^{1/6} = 2,724 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{-1/2}$  (bei offenem Stromkreis in destilliertem Wasser und  $h = 50,5 \text{ cm}$ ). Die Zelle und die Bezugselektrode waren in einen Wasserthermostaten eingetaucht.

<sup>a</sup> Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, University of Texas, Austin, TX 78712, U.S.A.

In den Versuchen wurde L-Prolin (B.D.H.) und Uranylsulfat (AnalalR) verwendet. Es wurden frisch bereitete Lösungen in wasserfr. doppelt destill. Wasser verwendet, um die Wirkungen der Alterung und Luftoxydation auszuschließen. Alle anderen Chemikalien waren von Analysenqualität. Das in *dme* verwendete Quecksilber wurde zunächst chemisch gereinigt und anschließend zweimal destilliert.

Die meisten Versuche wurden mit  $0,5\text{ mM}[\text{UO}_2^{2+}]$  und L-Prolinkonzentrationen von  $0,05$ — $0,5\text{ M}$  durchgeführt. Durch Zusatz der erforderlichen Menge KCl wurde die Ionenstärke bei  $\mu = 0,1\text{ M}$  konstant gehalten. Der End-pH-Wert der Lösung wurde durch tropfenweisen Zusatz von NaOH und/oder HCl eingestellt. Für die pH-Messungen wurde ein ELICO-pH-meter LI-10 (Indien) verwendet.

Zur Unterdrückung der Strömungsmaxima enthielten alle Lösungen  $0,001\%$  Triton X-100.

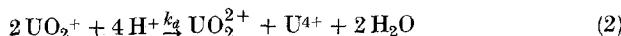
Die Temperatur wurde auf  $30 \pm 1^\circ\text{C}$  gehalten, außer in den Fällen, wo der Einfluß der Temperatur untersucht werden sollte.

### Ergebnisse und Diskussion

In schwach sauren Lösungen ( $\text{pH} = 2$ — $4$ ) und in schwach komplexbildenden Medien ist die erste Stufe der Reduktion des Uranyliums die Einelektronen-Reduktion zu  $\text{U}(\text{V})$ :



für welche das Standardpotential  $-0,18\text{ V}$  (gegen *SCE*) beträgt<sup>4</sup>. In schwach sauren (und insbesondere in neutralen) Lösungen kompliziert die Hydrolyse von  $\text{UO}_2^{2+}$  das System<sup>5</sup>, während in stärker sauren Lösungen Disproportionierung des in der ersten Reduktionsstufe gebildeten  $\text{U}^{\text{V}}$  erfolgt<sup>6</sup>:



Aus diesen Gründen wurde die vorliegende Untersuchung auf den pH-Bereich von  $2$ — $4$  beschränkt, da in diesem das Uranylion am stabilsten ist.

$\text{UO}_2^{2+}$  ergab eine einzige Welle bei  $\text{pH} 3,0$  und  $\mu = 0,1\text{ M}$  (KCl), mit  $E_i = -0,185\text{ V}$  (gegen *SCE*). Es wurde eine Neigung von  $62\text{ mV}$  im logarithmischen Diagramm und direkte Proportionalität des Grenzstromes mit  $h^{\frac{1}{2}}$  gefunden. All diese Ergebnisse zeigen, daß die Reduktion reversibel und diffusionskontrolliert ist, fast ohne Komplexbildung des  $\text{UO}_2^{2+}$  mit dem Trägerelektrolyten. Der Diffusionskoeffizient von  $\text{UO}_2^{2+}$  wurde unter Anwendung der einfachen *Ilković*-Gleichung zu  $6,18 \times 10^{-6}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  gefunden; dies steht in guter Übereinstimmung mit den von anderen Forschern in Chloridlösungen gefundenen Werten<sup>4,7</sup>.

Die polarographischen Wellen der ersten Reduktionsstufe von  $\text{UO}_2^{2+}$  in Gegenwart von L-Prolin zeigten eine Verschiebung der Halbwellenpotentiale gegen stärker kathodische Werte. Dies weist auf Komplexbildung zwischen  $\text{UO}_2^{2+}$  und L-Prolin hin. Die Analyse der Wellen zeigte eine Einelektronen-Reduktion an der  $dme$ , die auch diffusionskontrolliert und reversibel ist, wie aus dem Diagramm von  $i_l$  gegen  $h^{\frac{1}{2}}$ , den Temperaturkoeffizienten der Grenzströme (0,13—1,5%) und der Neigung im logarithmischen Diagramm (60—63 mV) hervorgeht. Es wurde eine reguläre Abnahme der Diffusionsströme mit

Tabelle 1. *Polarographische Daten und die  $F_n(X)$ -Funktionen des  $\text{UO}_2^{2+}$ —L-Prolinsystems*

$[\text{UO}_2^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$ ,  $\mu = 0,1 \text{ M}$  (KCl), Temp. =  $30^\circ\text{C}$ ,  
Triton X-100 = 0,001 %, pH = 3,0

$[Pro], M$	$\Delta E_{\frac{1}{2}}, \text{mV}$	$\log (I_M/I_C)$	$F_0(X)$	$F_1(X)$	$F_2(X)$
0	0	—	(1,0000)	—	—
0,05	0,020	0,0179	2,2454	24,9080	—
0,10	0,030	0,0497	3,5465	25,4650	—
0,15	0,035	0,0630	4,4305	22,8700	—
0,20	0,045	0,0839	6,8242	29,1210	—
0,25	0,050	0,0891	8,3676	29,4703	—
0,30	0,070	0,1532	20,8978	66,3259	131,0864
0,35	0,075	0,1702	26,3299	72,3713	129,6322
0,40	0,080	0,1790	32,5537	78,8842	129,7105
0,45	0,085	0,1702	38,6500	83,6667	125,9260
0,50	0,090	0,1800	47,8961	93,7922	133,5843

steigender Ligandenkonzentration gefunden, was auf eine Größenänderung des Depolarisators während der Komplexbildung hindeutet.

Eine Änderung des pH-Wertes zwischen 2 und 4 ist ohne Einfluß auf das Halbwellenpotential.

Das Verfahren der Anpassung der normalisierten Kurve von *De Ford* und *Hume*<sup>8</sup> wurde zur Analyse der Ergebnisse angewendet (Tab. 1). Das von *Bond*<sup>3</sup> vorgeschlagene Diagramm  $F_0(X)$  gegen  $-\log [Pro]$  ergab eine deutliche Kurve (Abb. 1), wodurch die Bildung von zwei oder mehreren komplexen Spezies angezeigt wird. Für die drei niedrigsten Ligandenkonzentrationen kann eine Gerade mit einer Neigung von etwa 0,64 gezogen werden. Für mittlere Konzentrationen wurde eine Linie mit einer Neigung von 1,15 erhalten und für die restlichen, höchsten Prolinkonzentrationen fanden wir eine Gerade mit einer Neigung von 2,03. Aus diesem einfachen graphischen Verfahren ist der Schluß zu ziehen, daß nur der 1:1-Komplex,  $[\text{UO}_2(\text{Pro})]^+$ , bei

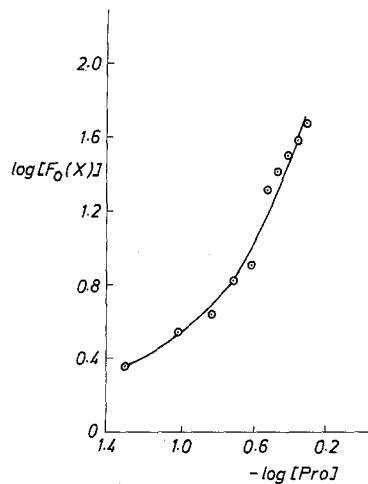
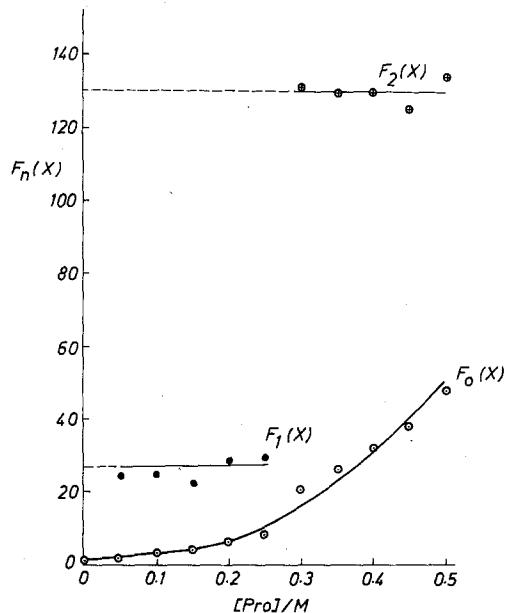


Abb. 1. Analyse des Systems nach dem einfachen graphischen Verfahren

Abb. 2. Analyse des Systems nach dem Verfahren von *De Ford* und *Hume*

niedereren Ligandenkonzentrationen anwesend ist, während bei höheren Werten ein Komplex höherer Ordnung,  $[\text{UO}_2(\text{Pro})_2]$ , vorzuliegen scheint. Nur im mittleren Konzentrationsbereich von  $0,15\text{--}0,25 M$ -Prolin sind beide Spezies anwesend.

Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten nach dem Verfahren von *De Ford* und *Hume*<sup>8</sup> ist in Abb. 2 gezeigt. Für die fünf niedrigsten Prolinkonzentrationen ergibt  $F_1(X)$  eine Horizontale, wodurch be-

Tabelle 2. Vergleich der berechneten und experimentell gefundenen Werte von  $F_0(X)$  für das  $\text{UO}_2^{2+}$ -L-Prolin-System

$[\text{Pro}], M$	gef.	$F_0(X)$ ber. <sup>a</sup>	$F_0(X)$ ber. <sup>b</sup>	$[F_0(X)]_{\text{expt.}} - [F_0(X)]_{\text{ber.}}$
0	(1,0000)	(1,0000)		0
0,05	2,2454	2,35		—0,1046
0,10	3,5465	3,7		—0,1535
0,15	4,4305	5,05		—0,6195
0,20	6,8242	6,4		+ 0,4242
0,25	8,3676	7,75		+ 0,6176
0,30	20,8978	20,8		+ 0,0978
0,35	26,3299	26,375		—0,0451
0,40	32,5537	37,6		—0,0463
0,45	38,6500	39,475		—0,8250
0,50	47,8961	47,0		+ 0,8961

<sup>a</sup> Aus:  $1 + 27 [\text{Pro}]$ .

<sup>b</sup> Aus:  $1 + 27 [\text{Pro}] + 130 [\text{Pro}]^2$ .

wiesen wird, daß nur die 1:1-Spezies in signifikanten Konzentrationen anwesend ist. Der  $\beta_1$ -Wert wurde zu 27 bestimmt.

Für Ligandenkonzentrationen von über  $0,25 M$  beobachtet man eine Zunahme von  $F_1(X)$  (Tab. 1). Das führt zur Annahme, daß in dem Konzentrationsbereich von  $0,3\text{--}0,5 M$  des Liganden ein Komplex höherer Ordnung anwesend ist. Für diesen Konzentrationsbereich ist  $F_2(X)$  konstant, mit einem  $\beta_2$ -Wert von 130.

Es wird schließlich in Tab. 2 ein Vergleich berechneter und gefundener  $F_0(X)$ -Funktionen gegeben, unter Verwendung der obigen  $\beta$ -Werte. Die Daten zeigen, daß die Lösung annehmbar ist und die Verlässlichkeit der Berechnungsmethode wurde auf Grund dessen unter Anwendung von Gleichung (3) geprüft<sup>3</sup>:

$$\left| \sum \left( \frac{[F_0(X)]_{\text{expt.}} - [F_0(X)]_{\text{ber.}}}{[F_0(X)]_{\text{expt.}}} \right) \right| \frac{100}{n'} \quad (3)$$

$n'$  ist die Anzahl der Meßwerte. Der Fehler wurde zu nur 0,99 % gefunden

Wir danken Herrn Prof. *W. Rahman*, welcher uns die Vorrichtungen zur Durchführung dieser Untersuchung zur Verfügung stellte.

### Literatur

- <sup>1</sup> *J. P. Greenstein und M. Winitz*, Chemistry of amino acids, Vol. 1, S. 569. New York: Wiley. 1966.
- <sup>2</sup> *O. Farooq, A. U. Malik, N. Ahmad und S. M. F. Rahman*, J. Electroanal. Chem. **24**, 464 (1970); *K. K. Girdhar, K. K. Vaid und P. S. Relan*, J. Indian Chem. Soc. **47**, 715 (1970); *G. M. Sergeev und I. A. Korshunov*, Radiokhimiya **15**, 621 (1973).
- <sup>3</sup> *A. M. Bond*, Coord. Chem. Rev. **6**, 377 (1971).
- <sup>4</sup> *J. Kuta und E. Yeager*, J. Electroanal. Chem. **31**, 119 (1971) und dort zit. Literatur.
- <sup>5</sup> *W. E. Harris und I. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 446 (1947).
- <sup>6</sup> *Kabir-ud-Din, J. Kuta und L. Pospisil*, Electrochim. Acta **22**, 1109 (1977).
- <sup>7</sup> *W. E. Harris und I. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1484 (1945).
- <sup>8</sup> *D. D. De Ford und D. N. Hume*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5321 (1951).