

Б. Тоџузовски

ПОЛАРОГРАФСКИ СТУДИЈ НА ОЛОВНИТЕ ГЛИЦЕРАТО-КОМПЛЕКСИ

Константите на стабилноста на комплексите

(Примено на 23. III. 1968 г.)

Примената е поларографската метода на D. De Ford и D. Hume за определување составот и константите на стабилноста на оловните глицерато-комплекси во водени раствори. Концентрацијата на глицератот варираше од 0 до 1,8 мола, при константна концентрација од глицеринска киселина 0,05 мола. Ионската јакост на растворот беше 2.

Добиените нумерички вредности за константите на стабилноста за оловото изнесуваат:

$$\beta_1 = 340 : \beta_2 = 5700 : \beta_3 = 2800 : \beta_4 = 4800$$

Литературните податоци за глицерато-комплексите се многу оскудни (1). Сметавме дека истражувањето на оловото со глицеринската киселина, како супституирана монокарбонска киселина ќе биде од научен и практичен, интерес и ќе даде увид за влијанието на хидроксилните групи на стабилноста на комплексите и на можноста за стварање на хелатни комплекси.

Дозволеното поларографско подрачје за нашите испитувања беше ограничено до $-0,7$ волти, поради појавата на поларографски бран, при испитување на поларографската чистота на глицеринската киселина,

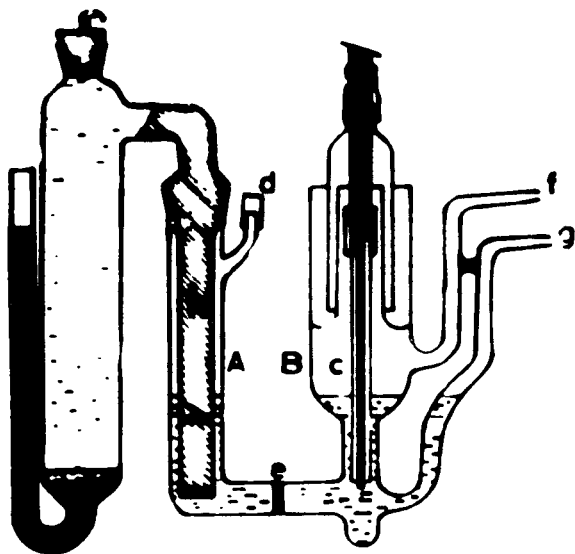
аналогно како кај млечната⁽²⁾ и гликолната⁽³⁾ киселини. Према литературните податоци⁽⁴⁾ поларографски бран кај оксикиселини се појавува од $-2,4$ до $-2,7$ волти. Поради појавата на поларографскиот бран небевме во можност да ги истражуваме оние метални иони чии редукциски потенцијали се понегативни од $-0,7$ волти, како што беше случајот со цинкот и идниумот.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Мерењата на истражуваните системи беа извршени со поларограф Родиметар РО—4, специјално адаптиран, со што се овозможи приклучување на точно познати отпори *исјред* и *џозаги* потенциометрискиот мост. На тој начин беше овозможено мерење на полубрановите потенцијали на комплексно

сврзаниот метален ион ($E_{1/2}$)_c, во границите од ± 1 mV. За сигурност, напонот на потенци. мост после секое вклучување на нови отпори, и пред почнување на мерењата е контролиран со Universal Precision Potentiometer, со точност во границите од $\pm 0,02\%$. Баждарењето на напонот на потенци. мост и вклучените отпори е вршено со уградениот во поларографот Нормален Weston-ов елемент. Осетливоста на галванометарот изнесуваше 4×10^{-8} A/mm. Употребена е Радиометар поларографска капилара. Висината на столбот од жива изнад отворот на капиларата изнесуваше 48 см. брзината на истекувањето на живата $m = 2,7$ мг/сек., а време траењето на една живина капка $t = 3,25$ сек/кап.

Употребена е поларографска ќелија (сл. 1), составена од два дела: А— за каломелова електрода и В—за живина електрода која капе. Порозниот стаклен синтер (e) G—3, оневозможува дифузија на електролит од успоредната каломелова електрода која капе (c). Садот за каломелова електрода чиј клун (h) се уронува во анодниот дел, завршува со стаклен порозен синтер G—4. ЈКлучот (h) е исполнет со 3% — тен гел од агар-агар во заситен раствор од натриев



Сл. 1

хлорид, со цел надворешната каломелова електрода да остане најмалу возможно онечистена (поради дифузија на раствор во анодниот дел). Како основен електролит е употребуван натриев перхлорат поради кое е употребена каломелова електрода со заситен раствор од натриев хлорид, така да сите определени потенцијали се прорачунати во однос на нејзиниот потенцијал. Поларографската ќелија и каломеловата електрода за време на мерењата се уронуваат во воден термостат, и мерењата се вршени при константна температура од $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Употребен е воден термостат Colora-Germany.

Кислородот од системите е одстрануван со спроведување на водород во временски интервал од најмалку 30 минути.

Концентрацијата на оловото, во облик на оловен перхлорат беше 5×10^{-4} М. Концентрацијата на глицератниот ион варираше од 0 до 1,8 М. Ионската јакост на растворите е одржавана на константна вредност 2, што се постигнуваше со додавање раствор од натриев перхлорат. Да се спречи хидролизата на глицератните комплекси, концентрацијата на глицеринската киселина беше константна и изнесуваше 0,05 М.

Електродните процеси на живината елктрода која капе беа поларографски реверзибилни во целото подрачје. Полубрановите потенцијали на комплексно сврзаниот оловен ион беа коригирани на падот на напонот $(i_d/2)R$ волти, поради отпорот на поларографската ќелија, како и на дифузијскиот потенцијал $/E_j$). Полубрановите потенцијали беа определени и репродуцибилни во границите од ± 1 mV. Раствор од желатин не беше додаван поради отсаство на поларографски максимуми.

Определен е полубрановиот потенцијал на „слободниот“ оловен ион $(E_{1/2})_s = -0,367$ волти, во индиферентен електролит-натриевперхлорат, при ионска јакост 2.

Теоретски основи за примена на поларографската метода при истражување на комплекси во раствор дадени се од J. Neuyrovsky и Pković (5), понатаму разработени од M. Stackelberg и H. Freyhold (6), J. J. Lingane (7) и D. De Ford и Hume (8).

Поларографското определување константите на стабилноста се заснива на мерењето промените на полубрановиот потенцијал $E_{1/2}$ и дифузијската струја (i_d) на металниот ион во присуство на комплексобразувач [L]. Комплексното сврзување на метален ион резултира со тоа што, полубрановиот потенцијал добива понегативни вредности. За случај кога во раствор постојат во рамнотежа комплекси со различен број од лиганди DeFord и Hume (8) го дале односот помеѓу полубрановиот потенција $(E_{1/2})_s$ и кумулативните константи на стабилноста (β) на комплекси во раствор:

$$(E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c = \frac{0,059}{n} \cdot \log \cdot \frac{I_c}{I_s} + \frac{0,059}{n} \cdot \log \sum_o^j \beta_j ILI^j \quad (1)$$

односно:

$$\sum_o^j \beta_j ILI^j = \text{antilog.} \left\{ 16.59. n \cdot [(E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c] + \log \frac{I_s}{I_c} \right\} \quad (2)$$

каде што: β_j е константа на стабилноста на j -тиот комплекс, n -број на изменетите електрони во електродниот процес, [L]-концентрација на комплексобразувачот, $(E_{1/2})_s$ — полубранов потенцијал на слободниот (хидратизиран) ион, $(E_{1/2})_c$ — полубранов потенцијал на комплексносврзаниот ион, I_s -константа на дифузијската струја на слободниот (хидратизиран) ион и I_c -константа на дифузијската струја на комплексно-сврзаниот ион. Према И. Леден(9):

$\sum_0^j \beta_j \text{ILI}^j$ е функција од ILI

$$\sum_0^j \beta_j \text{ILI}^j = F_0(\text{ILI}) \quad (3)$$

заменето во (2) се добива:

$$F_0(\text{ILI}) = \text{antilog.} \left\{ 16,95. \text{ n. } [(E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c] + \log \cdot \frac{I_s}{I_c} \right\} \quad (4)$$

Развивајќиго изразот (3) во ред се добива:

$$F_0(\text{ILI}) = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots \dots \dots \beta_j [L]^j \quad (5)$$

Уочливо је дека изразот (4) од десната страна содржи само познати експериментални величини. Од тој израз може да се израчунаат вредностите за функцијата $F_0(\text{ILI})$, за секоја вредност за полубрановиот потенцијал $(E_{1/2})_c$, а потоа со примената на изразот (5) се определуваат бројот и нумеричките вредности на кумулативните константи на стабилноста на комплексите кои ес присатни во растворот.

Ако во координатен систем функцијата $F(\text{ILI})$ е ордината а ILI апсциса, со нанесување во графиконот израчуанатите вредности од $F_0(\text{ILI})$ према изразот (4) се добива крива со чија екстраполација на $\text{ILI} = 0$ ја сече ордината во вредност ста 1, како што произлегува од изразот (5)

$$\lim. F_0(\text{ILI}) = 1 \quad \text{ILI} \rightarrow 0$$

Следната функција $F_1(\text{ILI})$ дефинирана према изразот (5) го добива обликот:

$$F_1(\text{ILI}) = \frac{F_0(\text{ILI}) - 1}{\text{ILI}} = \beta_1 : \lim F_1(\text{ILI}) = \beta_1 \quad \text{ILI} \rightarrow 0$$

Односно, ако се израчунаат вредностите за функцијата $F_1(\text{ILI})$, и ако се внесат во графикон во однос према ILI , се добива крива со чија екстраполација на $\text{ILI} = 0$, одсечокот добиен на ординатата ја дава вредноста за константата β_1 . Ако се продолжи и понатаму се добива за:

$$F(\text{ILI}) = \frac{F_1(\text{ILI}) - \beta_1}{[L]} = \beta_2 : \lim. F_2(\text{ILI}) = \beta_2 \quad \lim. \text{ILI} \rightarrow 0$$

и така натаму. Предпоследната функција према тоа е кос правец а последната е правец хоризонтален со оската ILI , која ја сече ординатата во вредноста на последната константа β_j .

За контрола на добиените вредности за константите на стабилноста Paroff и Caliumi (10) препорачуваат метода која се состои во споредување на вредностите за F_o (ILI) експерим. и F_o (ILI) израчунато. Ако мерењата се извршени како при нашите истражувања со точност од ± 1 mV. точноста на експериментално добиените функции $F[L]$ е определена со $\pm 4\%$ кај едновалентните, $\pm 8\%$ кај двовалентните и $\pm 12\%$ кај тровалентните метални иони.

Со помош на определените константи на стабилноста β_j , е израчунато и процентниот дел за секој комплекс поединачно во растворот према равенката:

$$\% = \frac{\beta_j \text{ILI}^j}{1 + \sum_0^j \beta_j [L]^j} \times 100$$

Резултатите од систематски мерења на растворите од оловен глицерат со константна концентрација од глицеринска киселина 0,05 M, се дадени во таблицата (1), каде што со ILI е означена концентрацијата на лигандот. Полубрановите потенцијали се коригирани на падот на напонот и на дифузијскиот потенцијал. Дифузијската струја (i_d) е изразена во μA , дадени и вредностите за функциите. F_o (ILI), F_1 (ILI), F_3 (ILI) и F_4 (ILI). На дното од табелата се вредностите на кумулативните константи: β_1 , β_2 , β_3 , и β_4 , како и од нив израчунатите sukcesivни константи на стабилноста: K_1 , K_2 , K_3 и K_4 .

Првиот услов за примената на поларографската метода испитување константите на стабилноста на комплекси во раствор т. е. поларографската реверзибилност на електроодните процеси на живината електрода која капе е задоволен.

Таблица бр. 1.

Раствори од оловни глицерати.

Во сите проби $[Pb^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$ M и $\mu = 2.00$ M ($NaClO_4$)

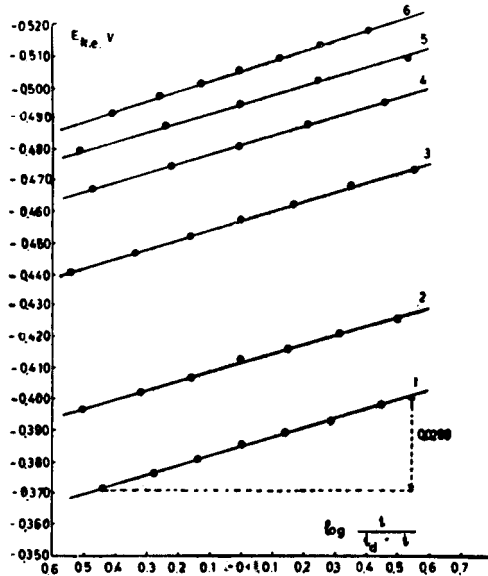
[L] mol.	$E_{1/2}$ V.	i_d μA .	F_o ([L])	F_1 ([L])	F_2 ([L])	F_3 ([L])	F_4 ([L])
0.000	-0.3670	4.15	—	—	—	—	—
0.005	-0.3800	4.12	—	—	—	—	—
0.007	-0.3842	4.10	—	—	—	—	—
0.010	-0.3868	3.94	4.73	373	—	—	—
0.02	-0.3953	3.77	9.38	419	—	—	—
0.03	-0.4017	3.89	15.1	469	—	—	—
0.04	-0.4063	3.83	21.8	519	—	—	—
0.06	-0.4136	3.67	40.2	653	—	—	—
0.08	-0.4196	3.67	64.1	789	5614	—	—
0.10	-0.4236	3.44	93.5	925	5854	—	—

0.20	-0.4400	3.47	333	1662	6610	4550	—
0.30	-0.4491	3.15	749	2494	7179	4930	—
0.40	-0.4573	3.23	1389	3470	5312	5312	—
0.50	-0.4638	3.22	2303	46048	8530	5660	5720
0.60	-0.4685	3.06	3504	5838	9156	5760	4933
0.70	-0.4733	3.03	5164	7375	10051	6216	4880
0.80	-0.4772	2.97	7115	8892	10690	6240	4300
0.90	-0.4813	2.88	10098	11219	12088	7099	4777
1.00	-0.4845	2.75	13605	13604	13264	7564	4764
1.10	-0.4878	2.67	17969	16334	14541	8037	4761
1.20	-0.4908	2.62	23300	19416	15897	8497	4748
1.30	-0.4936	2.55	27997	21535	16320	8170	4131
1.40	-0.4964	2.53	37327	26662	18810	9364	4689
1.60	-0.5013	2.38	58213	36383	22527	10517	4823
1.80	-0.5055	2.22	86778	48209	26594	11608	4893

$$\beta_0 = 1 \quad \beta_1 = 340 \quad \beta_2 = 5700 \quad \beta_3 = 2800 \quad \beta_4 = 4800$$

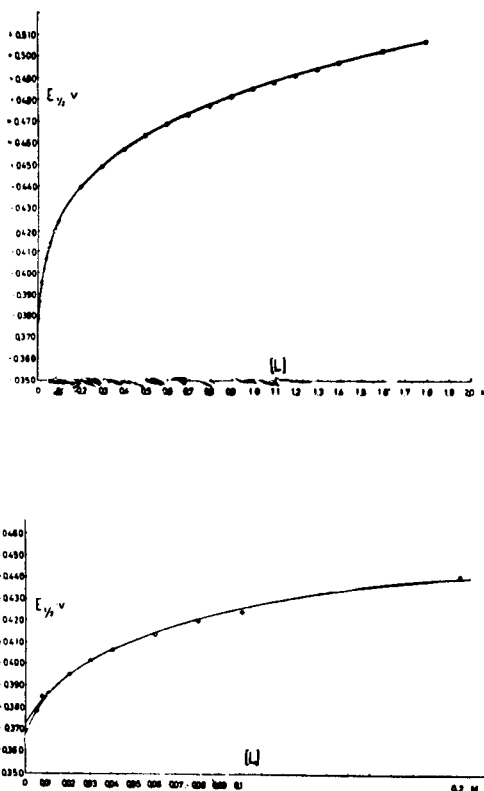
$$K_1 = 340 \quad K_2 = 16.8 \quad K_3 = 0.5 \quad K_4 = 1.7$$

Резултатите од мерењата се дадени во таблицата бр. (2), а на дијаграмот бр. (1) е прикажан односот $(E_{1/2})_{k.e.} = f(\log. i/i_d - i)$. Очигледно е дека во целото концентрационо подрачје електродните процеси се реверзибилни.



Дијаграм бр. 1

На дијаграмот бр. (2) дадена е зависноста на полубрановиот потенцијал на комплексно сврзаниот оловен ион од концентрацијата на лигандот, при константна киселост 0,05 M. Со екстраполација на кривата на концентрација на $\text{PII} = 0$, добиени се две можни вредности за полубрановиот потенцијал на слободниот оловен ион:

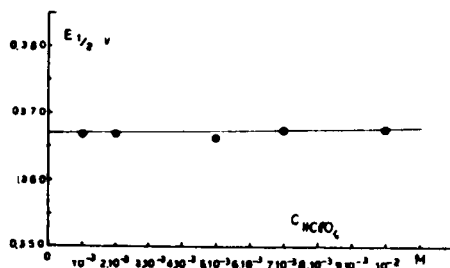


Дијаграм бр. 2

$$(E_{1/2})_s = -0,373 \text{ волти и } (E_{1/2})_s = -0,367 \text{ волти.}$$

Прорачунавањата се извршени со вредноста $-0,367$ волти, што беше потврдено со експерименталното определување на $(E_{1/2})_s$ од директните мерења на оловото во раствор од натриевперхлорат со константна ионска јакост 2. Резултатите од мерењата се дадени во таблицата бр. (3). Зависноста на полубрановиот потенцијал како функција од концентрацијата на HClO_4 (додадена

да се сузбие хидролизата) дадена е на дијаграм бр. (3). Екстраполирајќи ја правата на $C_{\text{HClO}_4} = 0$, добиена е вредноста за полубрановиот потенцијал на слободниот оловен ион: $-0,367$ волти,



Дијаграм бр. 3

Таблица бр. 2.

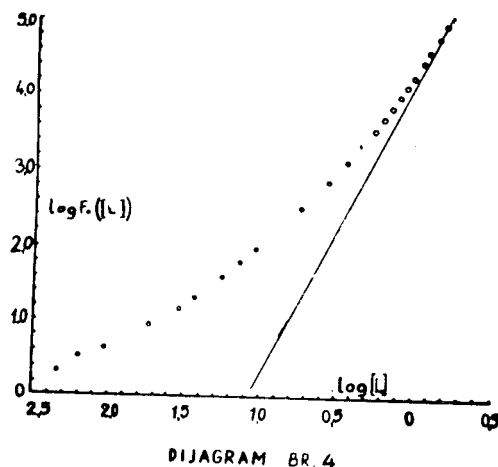
II I mol.	III I mol.	$(E_{1/2})$ V	i_d μA	Наклон на правецот $E = \log. i/i_d - i \text{ mV}$
0,01	0,05	-0,3868	3,94	29,9
0,06	„	-0,4136	3,67	29,0
0,40	„	-0,4573	3,23	30,0
0,90	„	-0,4813	2,88	29,2
1,40	„	-0,4964	2,53	29,0
1,80	„	-0,5055	2,22	30,5

Таблица бр. 3.

Метал	IM^{n+}I mol.	HClO_4 mol.	$(E_{1/2})$ v	i_d A.	NaClO_4	Наклон на пра- $E = \log. i/i_d - imV$.
Pb^{2+}	5×10^{-4}	0,001	-0,3669	4,67	1,999	28,8
„	„	0,002	-0,3667	4,64	1,998	29,1
„	„	0,005	-0,3663	4,66	1,995	29,6
„	„	0,007	-0,3676	4,53	1,993	29,2
„	„	0,010	-0,3674	4,68	1,900	30,8

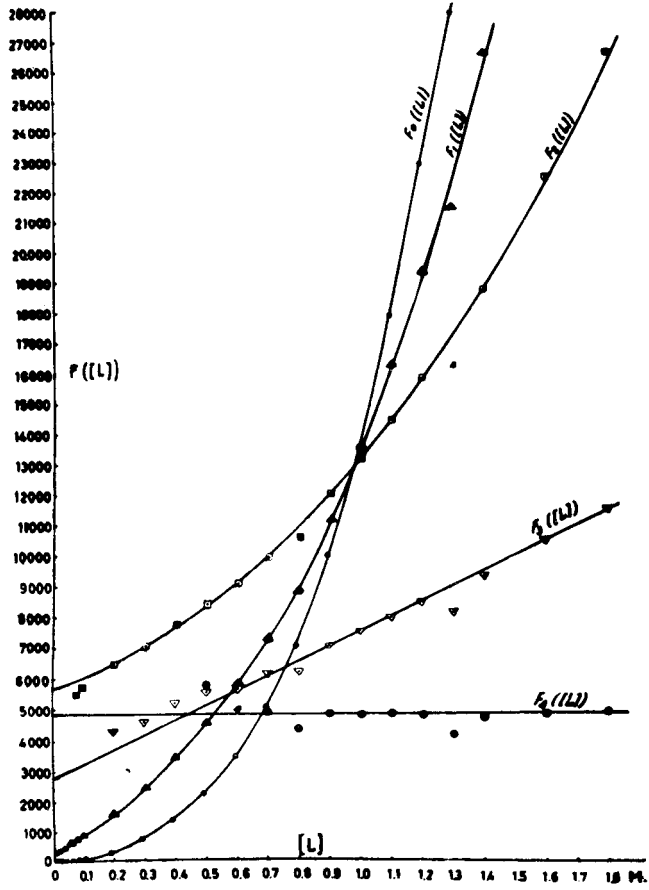
$$(E_{1/2})_s = -0,367 \text{ волти}$$

На дијаграмот бр. (4) дадена е зависноста на $\log F_0(\text{ILI}) = f(\log \text{ILI})$ чии наклон на правецот: $\Delta \log F_0(\text{LI}) / \Delta \log \text{ILI} = 3,8 \cong 4$. Очигледно дека тој правец тендира према 4 и однапред може да се предпостави дека во раствори од олово се присатни четири комплексни видови.

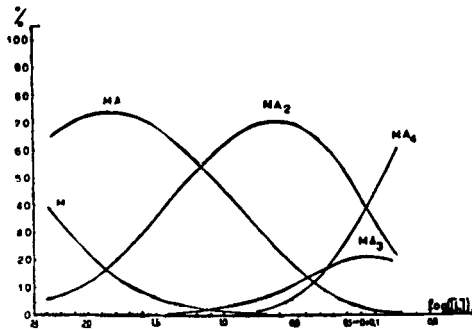


Зависноста на функциите: $F_0(\text{ILI})$, $F_1(\text{ILI})$, $F_2(\text{ILI})$, $F_3(\text{ILI})$ и $F_4(\text{ILI})$ е дадена на збирниот дијаграм бр. (5). За секоја функција поединачно е извршена екстраполација на $\text{ILI} = 0$. Вредностите на кумулативните константи на стабилноста на комплексите: β_1 , β_2 , β_3 , и β_4 , преставуваат исечок од секоја функција на ординатата. Четвртата функција е правец паралелен со апсцисната оска што е доказ за постоењето на четири комплекса. Во таблицата бр. (1) на крајот се дадени вредностите од добиените кумулативни константи, и од нив израчу, натите sukcesivни константи.

Во таблицата бр. (4) дадени се вредностите: $\beta_j(\text{ILI})$, $1 + \beta_j[\text{L}]^j$ и израчу, натите проценти. Прорачунатата процентуална распределба, поединачно за секој комплекс поединачно е преставена на дијаграмот бр. (6). Во таблицата бр. (5) се внесени експериментално добиените и израчу, натите вредности за $F_0(\text{ILI})$ и нивните меѓусобни отстапувања во проценти, према методата на Paroff и Caliumi¹⁰. Може да се заклучи дека екстраполацијата е добро изведена поради тоа што отстапувањата се во границите на експерименталните грешки.



Дијаграм бр. 5



Дијаграм бр. 6

ДИСКУСИЈА

Факторите кои влијаат на способноста за образување на комплексите и нивната стабилност се многубројни. Ако не се располага со критериумите дадени од А. Martell и М. Calvin (11), теоретско образложение можат да најдат многу појави и експериментални резултати имајќи во предвид:

а. Влијанието на централниот ион на стабилноста и особините на комплексот

б. Влијанието на природата на лигандот на стабилноста и особините на комплексот

с. Влијанието на средината во која се образува комплексот на стабилноста и особините на комплексот.

Од аспект на теоријата на координативното сврзување, стварањето стабилноста на комплексите зависи од факторите (12): (z)-ионскиот набој и (r)-ионскиот диус на металниот ион, дадени со (z/r), односно со така наречениот ионски потенцијал. Со увеличувањето вредноста на ионскиот потенцијал расте стабилноста на комплексот. Према Fajans (13), подоцна Irving и Williams (14), главен фактор е и склоноста на централниот ион кон поларизација и деформација, односно од поларизабилноста ($\alpha_0 \times 10^{24} \text{ cm}^3$).

Таблица бр. 4

Раствори од оловни глицерати

[L]	β_1 [L]	β_2 [L] ²	β_3 [L] ³	β_4 [L] ⁴	$1 + \sum_o^j \beta_j [L]^j$	% М	% МА	% МА ₂	% МА ₃	% МА ₄
0.01	3.4	0.6	—	—	5.0	21.1	67.3	12.2	—	—
0.02	6.8	2.2	—	—	10.0	10.2	66.4	24.3	—	—
0.03	10.2	5.1	—	—	16.2	6.3	62.3	33.1	—	—
0.04	13.6	9.1	—	—	23.7	4.1	57.3	40.2	—	—
0.06	20.4	20.5	—	—	41.9	2.2	49.3	49.1	—	—
0.08	27.2	36.5	—	—	65.0	1.5	42.2	56.5	—	—
0.10	34.0	57.0	2.8	—	94.8	1.1	36.3	60.5	2.7	—
0.20	68.0	228	22.4	7.7	327	0.5	21.2	68.6	6.8	2.4
0.30	102	513	75.6	38.8	729.6	—	14.5	68.6	11.5	5.5
0.40	136	912	179	123	1351	—	10.1	66.4	13.6	9.1
0.50	170	1425	350	300	2246	—	7.4	62.9	16.2	13.3
0.60	204	2052	605	622	3484	—	5.8	58.6	17.3	17.8
0.70	238	2793	960	1153	5145	—	4.6	54.1	18.6	22.3

0.80	272	3648	1433	1966	7320	—	3.6	50.6	20.1	26.6
0.90	306	4617	2041	3149	10114	—	2.1	45.7	20.2	31.2
1.00	340	5700	2800	4800	13641	—	2.5	41.9	20.6	35.3
1.10	374	6897	3727	7028	18027	—	2.1	38.4	20.7	39.1
1.20	408	8208	4838	9953	23409	—	1.7	35.2	20.8	42.7
1.30	442	9633	6151	13709	29936	—	1.3	33.9	21.1	46.6
1.40	476	11172	7683	18339	37772	—	1.3	29.9	20.6	49.4
1.60	554	14592	11468	31457	58073	—	0.9	25.1	19.7	54.1
1.80	612	18468	16329	51268	86679	—	0,7	21.3	18.8	59.1

Таблица бр. 5

Раствори од оловни глицерати

[L]	F ₀ ([L])	F ₀ ([L])	Одстапувања од експерименталните вредности во %
mol.	експериментално	израчунато	
0.01	4.73	4.97	—4.6
0.02	9.38	10.10	+7.1
0.03	15.1	16.4	+7.2
0.04	21.8	23.9	+8.1
0.06	40.2	42.6	+5.6
0.08	65.1	66.3	+3.5
0.01	93.5	95.3	+1.8
0.20	333.4	327.1	—1.9
0.30	749.1	730.5	—2.6
0.40	1389.0	1351.1	—2.8
0.50	2303.1	2246.0	—2.5
0.60	3505.7	3483.9	—0.6
0.70	5163.8	5144.9	—0.4
0.80	7114.8	7320.7	+2.8
0.90	10098.0	10115.1	+0.2
1.00	13605.0	13641.0	+0.3
1.10	17969.0	18026.5	+0.2
1.20	23300.0	23408.7	+0.5
1.30	27997.0	29936.9	+6.5
1.40	37327.5	37771.9	+1.2
1.60	58213.0	58063.1	+0.2
1.80	86778.0	86341.0	—1.1

Во таблицата (6) се дадени податоци за радиусот, ионскиот потенцијал, ионизацискиот потенцијал и поларизабилноста за оловото:

Таблица бр. 6

Метал	Радиус(r) Å	z/r Å	ионизационен потенцијал eV	поларизабилност $\alpha_0 \times 10^{24} \text{ cm}^3$
Pb ²⁺	1,20	1,76	15,0	4,32

За стабилноста на комплексите подеднакво се важни како својствата на централниот ион исто така и својствата на лигандот, чија што базичност е еден од главните чинители за стабилноста на комплексот.

Од становиштето на електронската концепција на координативните соединенија, према која металот е разгледуван како електрон-донор (или киселина), а лигандната компонента као електрон-акцептор (или база), произлегува дека и стабилноста на комплексот ќе зависи од базичноста на лигандната компонента. Со увеличувањето на базичноста на лигандот во даден низ, расте и стабилноста на комплексите во тој низ (15).

DL-глицеринската киселина е диоксимонокарбинска и како што наведовме глицерато-комплексите се слабо обработени во литературата. Поради тоа споредувањата на добиените константи на стабилноста β_j се извршени со константите на стабилноста на комплексите кои ги гради оловото со лиганди со сродна структура како што се: гликолната киселина (CH₂.OH.COOH), млечната киселина (CH₃.CH.OH.COOH) и бета-оксибутирната киселина (CH₃.CH.OH.CH₂.COOH). Во таблицата бр. (7) се дадени податоци врз база на кои се извршени споредувањата:

Таблица бр. 7

Метал	глицерати	гликолати	лактати	β -оксибутирати
Pb ²⁺	pK _A = 3,553	pK _A = 3,831	pK _A = 3,858	pK _A = 4,420
	β_1 340	β_1 (3) 45	β_1 (2) 75	β_1 (16) 240

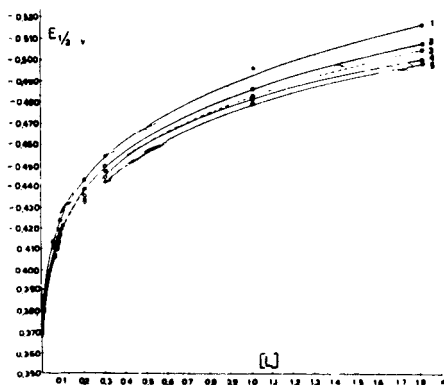
Базичноста на лигандните компоненти расте во низот:

бета-оксибутират—лактат—гликолат—глицерат

па према тоа треба и константите на стабилноста да се наголемуваат во истиот низ. Уочливо је меѓутоа дека постои извесно отстапување од таа законитост. Глицерато комплексите се постабилни од гликолато, лактато и бета-оксибутирато-комплексите. Тоа наведува на претпоставка дека базичноста на лиган-

дната компонента не е и единствен фактор за стабилноста на комплексите и дека постојат и други фактори. Присаството на втората хидроксилна група кај глицератниот ион условува една тенденција кон стварање на хелатни комплекси, што може да се предпостави и по тоа што максимална вредност кај оловото има втората кумулативна константа $\beta_2 = 5700$. Вообичаениот координациски број на оловото е четири, што одговара на сврзување два дидонорска лиганда.

Установено (2, 17, 18, 19, 20) е дека полубрановиот потенцијал $(E_{1/2})_c$ е функција од концентрацијата на монокарбоксилната киселина, и дека со наголемувањето на концентрацијата $(E_{1/2})_c$ поприма попозитивни вредности. Тоа е условено со промената на дифузијскиот потенцијал (E_j) , коефициентот на активитетот на ионите (f) и со промената на вискозитетот на растворот (η) . Нашите испитувања го потврдија ефектот на позитивирања $(E_{1/2})_c$ со наголемувањето концентрацијата на глицеринската киселина, што е прикажано на дијаграмот (7). Концентрацијата на глицеринската киселина во испитуваното подрачје од $C_{HL} = 0,01$ до $0,10$ мол. не влијае на вредностите за β , или е толку мало, скоро занемарливо, па величината на константата на стабилноста на комплексот зависи само од разликата: $[(E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c]$.



Дијаграм бр. 7

Према Heyrovsky—Иković-евата равенка, ако се земе во обзир E_j , се добива изразот:

$$E_{1/2} = E_a^0 + E_j + \frac{0,059}{n} \log \frac{f_i}{f_a} + \frac{0,059}{n} \log (D_a/D_i)^{1/2}$$

каде што: f_i -активитет на металниот ион при константна ионска јакост, f_a -активитет на многу разредениот амалгам на живината електрода која капе D_a -дифузијски коефициент на металниот атом во амалгамот и D_i -дифузијски коефициент на металниот атом. Кога активитетот на металниот ион f_i при кон-

стантна ионска јакост е константен, па према тоа и неговото влијание на полу-брановиот потенцијал е занемарливо, а активитетот на многу разредениот амалгам на живината електрода која капе $f_a = 1$, и кога дифузијскиот коефициент $D_a = \text{конс.}$ тогаш:

$$E_{1/2} = \text{konst.} + E'_i + \frac{0,059}{n} \log f_i + \frac{0,059}{n} \log D_i^{1/2}$$

Земајќи во обзир Stokes-Einstein-овата равенка за дифузијата:

$$D = K.T/6.n\eta r$$

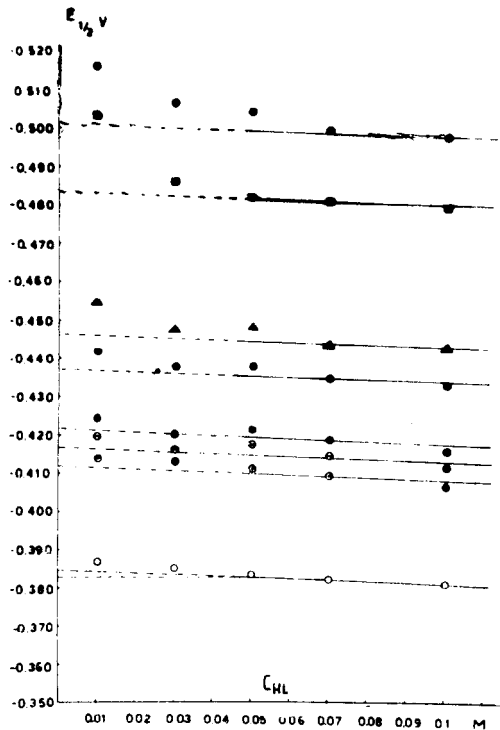
т. е. коефициентот на дифузијата зависи од коефициентот на вискозитетот на растворот (η). Ако радиусот на атомот не се менува / определен вид на

комплекс, следува: $E_{1/2} = \text{конст.} + E'_i + \frac{0,059}{n} \log \eta^{1/2}$ каде што во E_j' е вклучено влијанието на E_j и f_i . Истражувањата (2, 17) покажуваат дека промените на вискозитетот не се во состојба да предизвикаат голема промена на $(E_{1/2})_c$ кон позитивни вредности, и дека тие промени се во границите на експерименталните грешки (2). На допирната површина (гранична) на водениот раствор од каломеловата електрода, и растворот кој содржи органски растворувач, добиен е многу голем дифузијски потенцијал (21). Померувањето на $(E_{1/2})_c$ кон позитивни вредности причинет е пред сè од E_j , кој према нашите испитувања се потврди дека е функција од концентрацијата на глицеринската киселина во пуферот. На дијаграмот бр. 8 е дадена зависноста на $E_{1/2} = f(C_{HL})$. Со екстраполација на $C_{HL} = 0$, добиени се следните вредности: таблица бр. 8

Таблица бр. 8

Метал	$[M^{n+}]$ mol.	C_{HL}	E_j mV
Pb ²⁺	5×10^{-4}	0,05	1,8
„	„	0,07	2,0
„	„	0,10	2,3

Дијаграмот бр. 8 овозможи определување граничната вредност за C_{HL} , при која не доваѓа до хидролиза во целото концентрационо подрачје од лигандот LL, со што се исклучува можноста за стварање на метални хидроксо комплекси.



Дијаграм бр. 8

Од добиените вредности за константите на стабилноста β_j , може да се заклучи дека во оловните глицератни раствори постојат четири комплексни видови:



чиј нумерички вредности на кумулативните константи на стабилноста изнесуваат: $\beta_1 = 340$, $\beta_2 = 5700$; $\beta_3 = 2800$, $\beta_4 = 4800$ од каде се заклучува дека оловните глицератни комплекси се слаби комплекси.

Институт за анорганска и аналитичка хемија
Свеучилиште
Загреб

Хемиски институт
Природноматематички факултет
Скопје.

LITERATURA

1. R. Cannani A. Kibrick: *J. Am. Soc.*, **60**, 2314 (1938).
2. J. Savić: Disertacija 1963 Zagreb.
3. AM. Bujak: Disertacija 1964 Zagreb.
4. T. Krjuko^{va}, C. Si^{nja}ko^{va}, T. Ape^fje^{va}: Пољарографическиј анализ, Москва 1959.
5. J. Heyrovsky, D. Ilkovič: *Czechoslov. Chem. Communs*, **7**, 198 (1935).
6. M. Stackelberg, H. Freyhold: *Z. Elektrochem.* **46**, 120 (1940).
7. J. Lingane: *Chem. Revs.*, **29**, 1 (1941).
8. D. DeFord, D. Hume, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5321 (1951).
9. I. Leden, *Z. Phys. Chem.*, **188**, 160 (1941).
10. P. Papoff, M. Caliumi, *Gazz. Chim. Ital.*, **84**, 1006 (1954).
11. A. Martelli M. Calvin: *Chemistry of the Metal chelate Compounds* Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. Y., (1956) 207.
12. Ц. Бејлар: Химија коорд. соединениј., Москва (1960) 103—130.
13. K. Fajans, *Z. Krist. A* **66**, 321 (1928).
14. H. Irving, R. Williams: *J. Chem. Soc.* 3202 (1953).
15. S. Chaberek, A. Martell, *Organic Sequestering Agents*, J. Wiley and Sons, Inc. New York (1959) 130—133.
16. J. T. Eder: Disertacija 1964 Zagreb.
17. I. Filipović, I. Piljac, *Croat. Chem. Acta.* **36**, 181 (1964).
18. H. Hershenson, R. Thomson-Brooks i M. Murphy, *J. Chem. Soc.* **79**, 2046 (1957).
19. H. Matsuda, Y. Ayabe: K. Adachi. *Ber. Bunsengs*, **65**, 593 (1963).
20. D. Cossi, S. Vivarelli, *Z. Elektrochem. Ber. Buns. physik. Chem.* **57**, 408 (1953), **58**, 907 (1954).
21. F. Rossoti, H. Rossoti: The determin. of the stablity constants and other equil. constants in solution. Mc. Graw-Holl book comp. Inc. New York 1961, 143.

B. Topuzovski.

A POLAROGRAPHIC STUDY OF THE GLYCERATO COMPLEXES

I. STABILITY CONSTANTS.

ABSTRACT

The stability constants of lead glycerato-complexes have been determined by the Polarographic method in water solutions of a constant ionic strength 2, and concentration glycerate varies from 0—1,8 M by constant concentration of glyceric acid 0,05 M, necessary to suppres the hydrolysis of lead glycerato-complexes.

The following values of cumulative constants were obtained:

$$\begin{aligned} \text{Lead: } \dots \beta_1 &= 340 \\ \beta_2 &= 5700 \\ \beta_3 &= 2800 \\ \beta_4 &= 4800 \end{aligned}$$

Laboratory of Inorganic Chemistry, Faculty of Technology, University of Zagreb, Croatia, Yugoslavia.

Department of Chemistry, Faculty of Science and Methematics, University of Skopje, Macedonia, Yugoslavia.

Received March 23, 1968