

Б. Тоџовски

**ПОЛАРОГРАФСКО ИСТРАЖУВАНЈЕ КОНСТАНТИТЕ  
НА СТАБИЛНОСТА НА КОМПЛЕКСИТЕ ОД БУТИРНАТА  
КИСЕЛИНА СО ИНДИУМ ИОН**

Хемиски институт, Природно-математички факултет Скопје

Определени се константите на стабилноста на индиум бутирато-комплексите. Применета е поларографската метода и константни експериментални услови. Константна ионска јакост на растворот 2. Концентрацијата на натриевиот бутират варираше до 2 М. За спречување хидролизата на комплексите во истражуваните раствори е одржавана константна концентрација од бутирната киселина 0,1 М. По методата на De Ford и Hume, определени се кумулативните константи на стабилноста на индиум бутирато комплексите:

$$\beta_1 = 1,6 \times 10^4$$

$$\beta_2 = 4,0 \times 10^6$$

$$\beta_3 = 1,0 \times 10^8$$

$$\beta_4 = 4,0 \times 10^9$$

$$\beta_5 = 1,0 \times 10^9$$

$$\beta_6 = 1,7 \times 10^9$$

Во литературата публицирани се многу трудови за индиум дијанидни, хлоридни, сулфатни како и индиум ацетатни комплекси (1—6).

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ**

Мерењата на истражуваните системи се вршени со поларограф Type 7—77/b/ОН-101/ ORION — Будапешт. Галванометарот имаше осетливост  $3 \times 10^{-8}$  А/мм. Мерењето на полубрановиот потепцијал е во границите од  $\pm 1$  mV, што е овозможено со специјално извршената адаптација на поларографот, односно со можноста на приклучување познати отпори испред и позади потенциометрискиот мост. Напонот на потенциометрискиот мост е мерен со прецизен потенциометар.

За електрода која капе употребена е Радиометар капилара. Висината на живиниот столб изнад отворот на капиларата изнесуваше 49 см. Брзината на истекувањето на живата  $m = 2,65$  мг/сек и време на капење  $t = 2,45$  сек., мерено при потенцијал  $-0,528$  v до  $-0,718$  v, према [заситена] каломелова електрода (з. к. е.).

Како основен електролит употребен е раствор од натриев-перхлорат. Поради тоа е употребена каломелова електрода со заситен раствор од натриев хлорид, чиј потенцијал беше во границите на 1 mV од потенцијалот на конвенционалната каломелова електрода (со заситен раствор на калиев хлорид), при  $25^\circ\text{C}$  (7).

Мерењата на испитуваните системи се вршени во специјална поларографска ќелија при константна температура од  $25^\circ \pm 0,2^\circ\text{C}$ , што се постигнуваше со воден термостат. Кислородот од истражуваните распвори е одстрануван со спроведување на струја од водород (8) во временски интервал од најмалку 30 минути.

Концентрацијата на индиумот во истражуваните системи, во облик на индиум перхлорат, беше секогаш  $4,0 \times 10^{-4}$  M. Концентрацијата на бутират ионот варираше од 0 до 2 M. Во истражуваните системи, за да се спречи хидролизата на бутирато комплексите додавана е 0,1 M бутирна киселина. Ионската јакост на растворите 2 е одражвана со додавање раствор од натриев перхлорат.

Полубрановиот потенцијал е определуван во границите од  $\pm 1$  mV, и коригиран на падот на напонот  $(i_d/2)R$  волти.

Полубрановиот потенцијал на „слободниот“ индиев ион, према заситената каломелова електрода, е определен со екстраполација на кривата  $(E_{1/2})_{\text{кор}}$ . — [L] (каде што  $(E_{1/2})_{\text{кор}}$  — претставува коригирант полубранов потенцијал а [L] — концентрацијата на лигандот), на концентрација на липандот еднаква нула [L]=0. Добиена е вредноста:

$$(E_{1/2})_s - 0,500 \text{ V. (према з. к. е.)}$$

Електродните процеси на живината електрода која капе беа поларографски реверзибилни, т.е. реалцијата  $\Delta E/\Delta \log [(i_d - i)/i]$  изнесуваше околу 20 mV. Во истражуваниот системи не беше додаван раствор од желатина поради тоа што не се појави поларографски максимуми.

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Поради тоа што се покажа дека истражуваните системи се такви во кои постои поголем број на комплекси во равнотежа, е употребена DeFord—Hume-овата<sup>9)</sup> графичка метода за определување составот и константите на стабилноста на комплексите. Во таблицата бр. 1 се дадени вредности за:  $E_{1/2}$ ,  $i_d$ ,  $(i_d)_s/i_d$ ,  $F_0$  [L],  $F_{1,2,3,4,5,6}$  [L]. Со графичка екстраполација на  $F$  [L] — [L] на [L] = 0, ги определивме нумеричките вредности на константите на стабилноста;

$$\beta_1 = 1,6 \times 10^4; \quad \beta_2 = 4,0 \times 10^6; \quad \beta_3 = 1,0 \times 10^8; \quad \beta_4 = 4,0 \times 10^9;$$

$$\beta_5 = 1,0 \times 10^9; \quad \beta_6 = 1,7 \times 10^9$$

Por. 528 šp. 1

TABLICA I — RASTVORI OD INDIUM BITIRAT

$\frac{[L]}{M}$	$\frac{E_{1/2}}{V}$	id mm	$(id)_s / id$	$F_0[L]$	$F_1[L]$	$F_2[L]$	$F_3[L]$	$F_4[L]$	$F_5[L]$	$F_6[L]$
0,0000	-0,5000	79,0	—	—	—	—	—	—	—	—
0,0012	-0,5281	79,8	0,00437	27	$2,1 \times 10^4$	—	—	—	—	—
0,0032	-0,5390	78,2	0,00442	97	$3,0 \times 10^4$	$4,3 \times 10^6$	$9,37 \times 10^7$	—	—	—
0,0053	-0,5496	76,8	0,01227	214	$4,0 \times 10^4$	$4,57 \times 10^6$	$1,1 \times 10^8$	$1,99 \times 10^9$	—	—
0,0082	-0,5540	75,8	0,01796	581	$7,06 \times 10^4$	$6,7 \times 10^6$	—	—	—	—
0,020	-0,5683	72,8	0,03550	3225	$1,6 \times 10^5$	$7,3 \times 10^6$	—	—	—	—
0,030	-0,5782	73,2	0,03312	9473	$3,16 \times 10^5$	$9,99 \times 10^6$	$1,63 \times 10^8$	$3,15 \times 10^9$	—	—
0,040	-0,5858	74,0	0,02840	24622	$6,16 \times 10^5$	$1,5 \times 10^7$	$1,99 \times 10^8$	$3,32 \times 10^9$	—	—
0,050	-0,5911	74,8	0,02373	85904	$9,06 \times 10^5$	$1,78 \times 10^7$	$2,75 \times 10^8$	$4,37 \times 10^9$	—	—
0,060	-0,5967	76,0	0,01682	85904	$1,43 \times 10^6$	$2,36 \times 10^7$	$2,76 \times 10^8$	$3,52 \times 10^9$	—	—
0,080	-0,6052	65,6	0,08072	4,99 × 10 <sup>5</sup>	$3,37 \times 10^6$	$4,19 \times 10^7$	$4,73 \times 10^8$	$3,78 \times 10^9$	—	—
0,10	-0,6114	73,1	0,03371	4,99 × 10 <sup>5</sup>	$4,99 \times 10^6$	$4,98 \times 10^7$	$4,58 \times 10^8$	$4,67 \times 10^9$	—	—
0,15	-0,6252	65,4	0,08205	2,81 × 10 <sup>5</sup>	$1,87 \times 10^7$	$1,25 \times 10^8$	$8,05 \times 10^8$	$4,7 \times 10^9$	$4,66 \times 10^9$	—
0,20	-0,6359	74,4	0,02606	8,58 × 10 <sup>6</sup>	$4,25 \times 10^7$	$2,13 \times 10^8$	$1,04 \times 10^9$	$4,71 \times 10^9$	$3,57 \times 10^9$	—
0,30	-0,6491	61,0	0,1125	4,94 × 10 <sup>7</sup>	$1,65 \times 10^8$	$5,49 \times 10^8$	$1,82 \times 10^9$	$5,73 \times 10^9$	$5,75 \times 10^9$	—
0,50	-0,6653	54,0	0,16524	3,72 × 10 <sup>8</sup>	$7,44 \times 10^8$	$1,49 \times 10^9$	$2,97 \times 10^9$	$5,74 \times 10^9$	$3,47 \times 10^9$	—
0,60	-0,6722	68,8	0,06004	6,55 × 10 <sup>8</sup>	$1,09 \times 10^9$	$1,82 \times 10^9$	$3,03 \times 10^9$	$4,88 \times 10^9$	$1,46 \times 10^9$	$7,73 \times 10^9$
0,70	-0,6777	64,8	0,08605	1,33 × 10 <sup>9</sup>	$1,89 \times 10^9$	$2,7 \times 10^9$	$3,86 \times 10^9$	$5,37 \times 10^9$	$1,95 \times 10^9$	$1,35 \times 10^9$
0,80	-0,6839	65,6	0,08073	2,7 × 10 <sup>9</sup>	$3,38 \times 10^9$	$4,23 \times 10^9$	$5,28 \times 10^9$	$6,47 \times 10^9$	$3,09 \times 10^9$	$2,61 \times 10^9$
0,90	-0,6865	63,0	0,0983	3,82 × 10 <sup>9</sup>	$4,24 \times 10^9$	$4,7 \times 10^9$	$5,23 \times 10^9$	$5,7 \times 10^9$	$1,89 \times 10^9$	$9,91 \times 10^9$
1,00	-0,6926	60,5	0,11587	8,1 × 10 <sup>9</sup>	$8,1 \times 10^9$	$8,1 \times 10^9$	$8,10 \times 10^9$	$8,00 \times 10^9$	$4,00 \times 10^9$	$2,99 \times 10^9$
1,20	-0,6980	58,8	0,1183	1,54 × 10 <sup>10</sup>	$1,28 \times 10^{10}$	$1,07 \times 10^{10}$	$8,89 \times 10^9$	$7,32 \times 10^9$	$2,77 \times 10^9$	$1,48 \times 10^9$
1,40	-0,7014	56,8	0,1433	4,22 × 10 <sup>10</sup>	$3,02 \times 10^{10}$	$2,15 \times 10^{10}$	$1,54 \times 10^{10}$	$1,09 \times 10^{10}$	$4,94 \times 10^9$	$2,82 \times 10^9$
1,60	-0,7084	55,8	0,1510	5,53 × 10 <sup>10</sup>	$3,46 \times 10^{10}$	$2,16 \times 10^{10}$	$1,35 \times 10^{10}$	—	—	—
1,80	-0,7148	50,0	0,1987	1,32 × 10 <sup>11</sup>	$7,35 \times 10^{10}$	$4,08 \times 10^{10}$	$2,27 \times 10^{10}$	$1,25 \times 10^{10}$	$4,19 \times 10^9$	$1,77 \times 10^9$
2,00	-0,7186	50,4	0,1952	2,05 × 10 <sup>11</sup>	$1,02 \times 10^{11}$	$5,12 \times 10^{10}$	$2,56 \times 10^{10}$	$1,27 \times 10^{10}$	$4,37 \times 10^9$	$1,7 \times 10^9$

 $\beta_1 = 1,6 \times 10^4$ ;  $\beta_2 = 4 \times 10^6$ ;  $\beta_3 = 1 \times 10^8$ ;  $\beta_4 = 4 \times 10^9$ ;  $\beta_5 = 1 \times 10^9$ ;  $\beta_6 = 1,7 \times 10^9$ ;

За контрола на добиените резултати за константите на стабилноста приме нета е статистичката обработка на резултатите пометодата на Papoff и Caliumi (10, таблица бр. 2.

Т а б л и ц а П

Статистичка обработка на резултатите по методата на Papoff и Caliumi

III M	F III Експериментално	F III Израчунато
0,0012	$2,68 \times 10^1$	$2,64 \times 10^1$
0,0053	$2,14 \times 10^2$	$2,09 \times 10^2$
0,02	$3,23 \times 10^3$	$3,36 \times 10^3$
0,04	$2,46 \times 10^4$	$2,38 \times 10^4$
0,06	$8,59 \times 10^4$	$8,96 \times 10^4$
0,10	$4,99 \times 10^5$	$5,53 \times 10^5$
0,20	$8,58 \times 10^6$	$7,79 \times 10^6$
0,60	$6,55 \times 10^8$	$7,38 \times 10^8$
0,80	$2,70 \times 10^9$	$2,46 \times 10^9$
1,00	$8,10 \times 10^9$	$6,80 \times 10^9$
1,20	$1,54 \times 10^{10}$	$1,60 \times 10^{10}$
1,60	$5,53 \times 10^{10}$	$6,50 \times 10^{10}$
2,00	$2,050 \times 10^{11}$	$2,06 \times 10^{11}$

Врз база на добиените кумулативни константи на стабилноста може да се заклучи дека во тампонски раствори од бутирна киселина, кои содржат индиум ион, постои рамнотежа помеѓу комплексните видови од општ состав;  $ML^{++}$ ,  $ML_2^+$ ,  $ML_3$ ,  $ML_4^-$ ,  $ML_5^{--}$  и  $ML_6^{---}$ , и дека не постои тенденција за стварање на хелатни комплекси.

*Хемиски институт,  
Природно-математички факултет  
Скопје*

## L I T E R A T U R A

1. N. A. Korshunov i M. M. Shchennikova, Zh., obshch. Khim. 19 (1949) 1820.
2. F. Gallais i J. Monnier, Compt. rend. 223 (1946) 790.
3. N. Sunden, Svensk, Kem, Tidsk., 66 (1954) 20 66 (1954) 173.
4. N. Sundep, Ref. Zh. Khim. 18546 (1955).
5. S. S. Sorcar, S. Aditya i B. Prasad., J. Indian. Chem. Soc. 30 (1953) 255.
6. J. A. Schufle, A. F. Stubbs i R. E. Witman., J. Am. She. Soc. 73 (1951) 1013.
7. E. A. Burns i D. N. Hume., J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 3958.
8. I. Filipović i P. Sabiončelo., Lab. prir. I dio-knjiga druga (1960) 101.
9. D. D. De Ford i D. N. Hume., J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 5321.
10. P. Papoff i M. Caliumi., Gazz. Chim. Ital. 84 (1954) 1006.

*B. Topuzovski*

**POLAROGRAPHIC INVESTIGATIONS STABILITY CONSTANTS  
OF BUTIRATO COMPLEXES OF INDIUM.**

The stability constants of indium butirato complexes have been determined by Polarographic method in water solutions of a constant ionic strength 2 and a constant butiric acid concentration of 0,1 M, necessary to suppress the hydrolysis of of indium butirato-complexes. The following values of cumulative constants were obtained:

$$\begin{aligned}\text{Indium: } \beta_1 &= 1,6 \times 10^4 \\ \beta_2 &= 4,0 \times 10^6 \\ \beta_3 &= 1,0 \times 10^8 \\ \beta_4 &= 4,0 \times 10^9 \\ \beta_5 &= 1,0 \times 10^9 \\ \beta_7 &= 1,7 \times 10^9\end{aligned}$$

*Department of Chemistry of Science  
and Mathematics, University of  
Skopje, Macedonia, Yugoslavia.*