

Б. Тойзовски

## ПОЛАРОГРАФСКИ СТУДИЈ НА КАДМИУМОВИТЕ ГЛИЦЕРАТО-КОМПЛЕКСИ. II

Институт за аногранска и аналитичка хемија при Свеучилиштето во Загреб. Хемиски институт при Природно-математичкиот факултет во Скопје.

Определени се константите на стабилноста на кадмиумовите глицерато-комплекси. Применета е поларографската метода и константни експериментални услови. Ионската јакост на растворите беше 2. Концентрацијата на натриевиот глицерат варираше до 1,8 М. За спречување на хидролизата на комплексите, во истражуваните раствори е одржана константна концентрација од глицеринска киселина 0,07 М. По методата на Д. ДеФорд и Хуме, определени се кумулативните константи на стабилноста на кадмиевите глицерато-комплекси:

$$\beta_1 = 40: \beta_2 = 130: \beta_3 = 340: \beta_4 = 210:$$

Кадмиумовите глицерато-комплекси не се испитувани. Во литературата нема публикувано многу трудови за глицерато-комплексите (1), и истражувањето на истите сметаме дека ќе биде од интерес. Располагањето со експериментални податоци за комплексите на група од елементи со ислганд, со нивното меѓусобно упоредување, а и со упоредувањето со експерименталните податоци за комплексите на истите елементи со сродни лиганди, може да се донесат заклучоци за карактерот на испитуваните комплекси.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Мерењата се извршени со поларограф Радиометар РО 4 кој овозможува мерење на полубрановиот потенцијал ( $E_{1/2}$ ) во границите од  $\pm 1\text{mV}$ . Осетливоста на галванометарот при сите мерење изнесуваше  $4 \times 10^{-8} \text{ A/шм}$ . Употребена е Радиометар поларографска капилара. Висината на живиниот столб беше 48 см, брзината на истекувањето на живата  $w = 2,7 \text{ мг/сек.}$ , а времетраењето на живина капка  $t = 3,25 \text{ сек./кап.}$

Употребена е поларографска ќелија (2) и каломелова електрода со заситен раствор од натриев хлорид поради употребата на натриев перхлорат како основен електролит. Мерењето на системите е вршено при константна температура од  $25^\circ\text{C} + 0,1^\circ\text{C}$ , што се постигаше со воден термостат: Cologer-Germany. Во тек на најмалу 30 минути низ системите е спроведуван водород (3)

Концентрацијата на кадмиумот, во облик на кадмиев перхлорат беше  $5 \times 10^{-4}$  мола. Концентрацијата на глицератниот ион варираше од 0 до 1,8 мола. Ионската јакост на растворите е одржана на константна вредност 2, постигано со додавање на натриев перхлорат. За спречување на хидролизата на глицератните комплекси, концентрацијата на глицеринската киселина беше 0,07 мола.

Електродните процеси беа реверзибилни во испитуваното подрачје. Полубрановите потенцијали на  $(E_{1/2})_c$  беа коригирани на падот на напонот  $(i_d/2)R$  волти и на дифузијскиот потенцијал  $(E_j)$ . Полубрановите потенцијали беа репродуцибилни во границите од  $\pm 1$  mV. Поларографски максимуми не се појавија.

Определен е полубрановиот потенцијал  $(E_{1/2})_s = -0,554$  волти, во индиферентен електролит (натриев перхлорат), при ионска јакост 2.

Теоретските основи за примената на поларографската метода при истражување на комплекси во раствор дадени се во трудот (2).

За контрола на добиените вредности за константите на стабилноста по методата на De Ford и Hume (4), за контрола на добиените вредности за  $\beta$  применета е методата на Paroff и Caliumi (5). Исто така изработен е и процентниот дел за секој комплекс поединачно.

Во таблицата бр. 1 се дадени резултатите од систематските мерења на растворите од кадмиум глицерат со константна концентрација од глицеринска киселина 0,07 мола.

Таблица бр. 1

Во сите проби  $[Cd^{2+}] = 5 \times 10^{-2}$  и  $\mu = 2.00$  M (NaClO<sub>4</sub>)

[L] мол.	$E_{1/2}$ V.	$i_d$ $\mu A$	$F_0([L])$	$F_1([L])$	$F_2([L])$	$F_3([L])$	$F_4([L])$
0.000	-0.5540	4.00	—	—	—	—	—
0.005	-0.5568	3.93	—	—	—	—	—
0.007	-0.5577	3.91	—	—	—	—	—
0.01	-0.5592	3.92	1.42	22.	—	—	—
0.02	-0.5617	3.77	1.84	42.0	—	—	—
0.03	-0.5645	3.77	3.29	42.8	—	—	—
0.04	-0.5664	3.63	2.72	43.0	—	—	—
0.06	-0.5699	3.59	44.4	—	—	—	—
0.08	-0.5732	3.56	4.78	47.2	—	—	—
0.10	-0.5771	3.64	6.34	53.4	134	—	—
0.20	-0.5893	3.47	17.6	81.3	207	383	208
0.30	-0.5980	3.28	36	116	255	416	254
0.40	-0.6046	5.00	66	162	305	437	243
0.50	-0.6122	3.15	113	225	369	473	267
0.60	-0.6172	3.04	173	288	413	471	219
0.70	-0.6222	3.00	260	370	471	487	210
0.80	-0.6263	2.86	376	468	535	5507	208
0.90	-0.6303	2.80	524	580	601	2	212
1.00	-0.6346	2.83	724	723	683	3	215
1.10	-0.6366	2.46	978	879	841	575	210
1.20	-0.6405	2.59	1260	1049	982	593	211
1.30	-0.6435	2.54	1621	1246	1015	614	208
1.40	-0.6464	2.52	2045	1460	1213	632	211
1.60	-0.6510	2.33	3170	1981	1464	677	223
1.80	-0.6552	2.13	4814	2674	=130	741 0	=210

$$\beta_0=1 \quad \beta_1=40 \quad \beta_2=130 \quad \beta_3=340 \quad \beta_4=210$$

$$K_1=40 \quad K_2=3,25 \quad K_3=2.62 \quad K_4=0.62$$

Со  $ILI$  е означена концентрацијата на лигандот. Полубрановите потен. цијали се коригирани на падот на напонот и на дифузијскиот потенцијал. Дифузијската струја е изразена во  $\mu A$ . Вредностите за функциите  $F_0, F_1, F_2, F_3, F_4$  ( $ILI$ ). На дното од табелата се вредностите за кумулативните константи:  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  и  $\beta_4$ , како и од нив изработените сукцесивни константи на стабилноста:  $K_1, K_2, K_3$ , и  $K_4$ .

Електродните процеси беа реверзибилни, а резултатите од мерењата се дадени во таблица бр. 2. Дијаграмот бр. 1 го прикажува односот на  $(E_{1/2})_c = f(\log i/i_d - i)$ .

Таблица бр. 2

$ILI$	$INLI$	$E_{1/2}$	$i_d$	Наклон на правецот $E = \log i/i_d - i$
мол.	мол.	V	$\mu A$ .	mV
0,01	0,07	-0,5568	3,92	29,5
0,06	„	-0,5699	3,59	30,0
0,40	„	-0,6046	3,00	28,0
0,90	„	-0,6303	2,80	29,5
1,40	„	-0,6464	2,52	31,5
1,80	„	-0,6552	2,13	31,5

Зависноста на  $(E_{1/2})_c = f(ILI)$  е прикажана на дијаграмот бр. 2 при константна ионска јакост на растворите 2 и константна киселост 0,07 мола. Екстраполирајќи ја кривата на  $ILI=0$ , добиена е вредноста:  $(E_{1/2})_s = -0,555$  волти, што беше во границите на вредноста на полубрановиот потенцијал  $(E_{1/2})_s$ , добиен во перхлоратна средина, при екстраполација на  $C_{HClO_4} = 0$ . Начинот на кој е извршена екстраполацијата е прикажан на дијаграм бр. 3, а добиена е вредноста:  $(E_{1/2})_s = -0,554$  в. Резултатите се дадени во таблицата бр. 3.

Таблица бр. 3

Метал	$IM^{+n}I$	$HClO_4$	$E_{1/2}$	$i_d$	$NaClO_4$	Наклон на правецот <sup>T</sup> $E = \log i/i_d - i$
	мол.	мол.	V.	$\mu A$ .	мол.	mV
$Cd^{2+}$	$5 \times 10^{-4}$	0,001	-0,5534	4,00	1,999	29,0
„	„	0,002	-0,5530	3,97	1,998	28,7
„	„	0,005	-0,5538	3,99	1,995	29,0
„	„	0,007	-0,5538	3,97	1,993	28,7
„	„	0,010	-0,5542	4,02	1,900	28,8

Зависноста на  $\log F_0(ILI)$  од  $\log ILI$  е дадена на дијаграмот бр. 4, а наклонот на правецот е еднаков:  $\Delta \log F_0(ILI)/\Delta \log ILI = 3,6 \approx 4$ , што дава можност да се предпостави дека во раствори од кадмиев глицерат се присутни четири комплексни видови, што го потврдија добиените резултати.

На збирниот дијаграм бр. 5 е дадена зависноста на функциите:  $F_0(ILI), F_1(ILI), F_2(ILI), F_3(ILI)$  и  $F_4(ILI)$ , при што за секоја функција поединачно е извршена екстраполација на  $ILI=0$ . Вредностите на добиените кумулативни константи на стабилноста на комплексите:  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  и  $\beta_4$ , преставуваат исечок

од секоја функција на ординатата. На крајот од табл. бр. 1 се дадени вредностите од добиените кумулативни константи од нив израчунатите сукцесивни константи.

Во таблицата бр. 4 се вредностите:  $\beta_j (ILI), 1 + \sum_0^j \beta_j ILI^j$  и израчунатите проценти. На дијаграмот бр. 6 е преставена процентуалната распределба за секој комплекс поединачно. Во табл. бр. 5 се внесени експерименталните и прорачунатите вредности за  $L_0(ILI)$  и нивните меѓусобни отстапувања, према методата на Paroff и Caliumi (5).

Таблица бр. 4

Раствори од кадмиеви глицерати.

[L] мол	$\beta_1[L]^1$	$\beta_2[L]^2$	$\beta_3[L]^3$	$\beta_4[L]^4$	$1 + \sum_0^j \beta_j [L]^j$	% M	% ML	% ML <sub>2</sub>	% ML <sub>3</sub>	% ML <sub>4</sub>
0.01	0.4	0.02	—	—	1.42	70.0	28.5	0.9	—	—
0.02	0.8	0.05	—	—	1.85	54.4	45.6	2.8	—	—
0.03	1.2	0.11	—	—	2.31	43.2	52.1	5.1	—	—
0.04	1.6	0.21	—	—	2.81	35.6	57.3	7.5	—	—
0.06	2.3	0.45	—	—	3.75	25.3	63.5	12.2	—	—
0.08	3.1	0.82	0.16	—	5.08	20.0	65.0	15.5	3.7	—
0.10	3.9	1.3	0.3	—	6.5	14.2	62.3	19.5	5.2	—
0.20	8.0	5.2	2.7	0.3	17.2	5.8	46.5	30.3	15.8	1.8
0.30	12.	11.7	9.2	1.7	35.6	2.8	33.4	32.6	25.6	4.8
0.40	16	20.8	21.8	5.4	65.0	1.6	24.6	31.9	33.2	8.3
0.50	20	32.5	42.5	13.1	109.1	1.0	17.8	29.8	38.7	12.5
0.60	24	46.8	73.5	27.2	172.5	0.6	15.0	27.0	42.4	15.7
0.70	28.	63.6	116.6	44.1	253.3	0.5	10.8	26.0	45.0	17.0
0.80	32	83.2	174.0	86.0	376.3	—	58.	22.2	46.4	22.9
0.90	36	105.3	247.8	1375.2	79.8	—	6.9	20.1	47.3	26.3.
1.00	40.0	130.0	340.0	210.0	721.0	—	5.5	18.0	47.0	29.0
1.10	44.0	157.3	452.5	307.5	962.3	—	4.6	16.5	46.9	31.5
1.20	48.0	1.87.2	587.5	435.5	1259.2	—	3.8	14.9	46.7	34.6
1.30	52.0	219.7	746.9	599.8	1619.4	—	3.2	13.6	46.2	37.0
1.40	56,0	254.8	932.9	806.7	2051.5	—	2.7	12.4	45.6	39.4
1.60	64.0	333.0	1392.6	1376.4	3167.0	—	2.0	10.5	44.0	43.5
1.60	1.80	72.0	421.2	1982.8	2204.5	4681.6	1.5	8.9	41.5	45.9

## ДИСКУСИЈА

Стварањето и стабилноста на комплексите зависи од ионизацискиот потенцијал и поларизабилноста (2). Во табл. бр. 6 се дадени вредностите за радиусот, ионскиот, потенцијал, ионизацискиот потенцијал и поларизабилноста за кадмиумот. Меѓутоа, за стабилноста на комплексите подеднакво се важни својствата на централниот ион и својствата на лигандот (2). Резултатите покажуваат дека кадмиевите глицерато-комплекси се постабилни од гликолато, лактато и бета-оксибутирато, што наведува на фактот дека базичноста на лигандната компонента не е и единствен фактор за стабилноста на комплексите.

Таблица бр. 5

## Раствори од кадмиеви глицерати

[L]	$F_0([L])$	$F_0([L])$	Одстапувања од експерименталните вредности во %
мол.	експериментално	израчунато	
0.01	1.42	1.42	0.0
0.02	1.84	1.86	+ 1.1
0.03	2.29	2.32	+ 1.3
0.04	2.72	2.84	+ 4.2
0.06	3.66	3.96	+ 7.6
0.08	4.79	5.24	+ 8.8
0.10	6.34	6.71	+ 6.1
0.20	17.25	17.38	+ 1.0
0.30	35.95	35.76	- 0.5
0.40	65.77	65.10	- 1.0
0.50	113.3	109.3	- 3.8
0.60	173.5	172.7	- 0.5
0.70	259.8	260.1	+ 0.12
0.80	375.8	377.0	+ 0.32
0.90	523.8	529.5	+ 1.1
1.00	724.4	724.0	- 0.1
1.0	967.5	967.6	0.0
1.20	1259.9	1267.8	+ 2.9
1.30	1620.6	1633.0	+ 0.8
1.40	2045.2	2042.0	- 0.2
1.60	3170.3	3207.0	+ 1.2
1.80	4813.8	4758.0	- 1.2

На дијаграмот бр. 7 е прикажана зависноста на  $(E_{1/2})_c = f([L])$  за различни концентрации од глицеринска киселина:

Крива	бр. 1	0,01 М глицеринска киселина
„	бр. 2	0,03 „
„	бр. 3	0,05 „
„	4	0,07 „
„	5	0,10 „

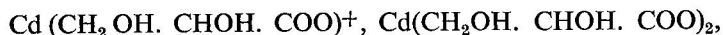
што потврдува установената зависност на  $E_{1/2}$  од концентрацијата на киселината (2). Поради тоа што померувањето кон попозитивни вредности на  $(E_{1/2})_c$  е пред се вазисно од дифузијскиот потенцијал (2), то и сите резултати се коригирани на  $(E_j)$ . На дијагр. бр. 8 дадена е зависноста на  $(E_{1/2})_c$  од  $f(IC_{HL})$ , со чија екстраполација на  $C_{HL}=0$ , добиени се вредностите: дадени во таблицата бр. 7.

Таблица бр. 6

Метал	Радиус	ионски пот.	ионизациски пот.	поларизабилност
	$r$	$(z/r)$	I	$\alpha_0 \times 10^{24} \text{ cm}^3$
	0	0	eV.	$\text{cm}^3$
	A	A		
Cd <sup>2+</sup>	0,97	2,06	16,9	1,03

Метал	$IM^{n+1}$ mol.	$C_{HL}$ mol.	$E_j$ mV
$Cd^{2+}$	$5 \times 10^{-4}$	0,05	1,8
„	„	0,07	2,0
„	„	0,10	2,3

Определени се вредностите за кумулативните константи на стабилност  $\beta_1=40$ ,  $\beta_2=130$ ,  $\beta_3=340$ , и  $\beta_4=210$ , врз основа на кои заклучивме дека во кадмиумовите глицератни раствори постојат четири комплексни видови:



Од вредностите на кумулативните константи на стабилноста може да се заклучи дека кадмиумовите глицерато-комплекси се слаби комплекси.

Врз база на резултатите добиени за оловните глицерато-комплекси (2) и кадмиумовите глицерато-комплекси и имајќи во предвид електронските карактеристики на ионите од оловото и кадмиумот (6), стабилноста на оловните и кадмиевите комплекси од аспект на ионскиот потенцијал треба да расте во редот:  $Cd > Pb$ , бидејќи ионскиот радиус расте од кадмиумот према оловото. односно ионскиот потенцијал се намалува.

Експерименталните резултати за константите на стабилноста  $\beta_j$  покажуваат дека стабилноста на комплексите опаѓа во тој ред:  $Cd < Pb$ . Тој факт укажува дека делуваат и други фактори.

$$\text{олово} \quad \beta_1=340 \quad \beta_2=5700 \quad \beta_3=2800 \quad \beta_4=4800$$

$$\text{кадмиум:} \quad \beta_1=40 \quad \beta_2=130 \quad \beta_3=340 \quad \beta_4=210$$

Стабилноста на комплексите зависи од електронската конфигурација на централниот ион (од неговите (акцепторско) донорски особини) и од електрондонорските особини на лигандот т. е. од неговиот базичен карактер. Ионот на оловото има многу поголема склоност кон поларизација него кадмиумовиот ион, и поради тоа треба да гради појаки комплекси од кадмиумот, што го потврди истражувањата на глицерато-комплексите. Значи главен фактор кој ја диригира стабилноста на оловните и кадмиевите глицерато-комплекси е склоност на централниот ион кон поларизација. Резултатите од истражувањата покажуваат, дека ионите од оловото и кадмиумот се понашаат према глицератниот ион аналогно како и према останалите монокарбоксилат-иони, односно према останалите лиганди, што се гледа од истражувањата на Пруе (7), Mellor и Maley (8), Van Uitert Fernelius и Douglas (9), J. Савић (10), В. Вукичевић (11), АМ. Бујак (12) и др.

Што се однесува до влијанието на глицерат-ионот на стабилноста на истражуваните комплекси, врз база на резултатите може да се заклучи дека базичноста на лигандот не е и единствен фактор од кој зависи стабилноста на

комплексите, поради тоа што оловните и кадмиевите глицерато-комплекси се постабилни од гликолато, лактато и бета-оксибутирато комплексите, Поради тоа што кај оловото максимална вредност има втората кумулативна константа/вообичаениот координационен број на оловото е четири, и може да сврзе два дидоморска лиганда) и кај кадмиумот третата кумулативна константа/вообичаен коорд. број е шест, и може да сврзе три дидонорска лиганда/, може да се заклучи дека кај глицерат-ионот игра определена улога присаството и на втората ОН-група, односно да постои тенденција за стварање на хелатни комплекси.

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

1. R. Cannan, A. Kibrick, J. Am. Sos., 60, 2314 (1938)
2. B. Topuzovski, Polarog. studij na olovnite glicerato kompleksi I. год. збор. П.М.Ф. книга 17—18 (1966—1967)
3. I. Filipović, P. Sabiončelo, Laboratoriski priručnik 1/2, Zagreb 1960.
4. D. DeFord, D. Hume, J. Am. Chem. Soc. 73, 5321 (1951).
5. P. Papoff, M. Caliumi, Gazz. Chim. Ital., 84, 1006 (1954).
6. B. Topuzovski, Disertacija Skopje 1965.
7. J. Prue, J. Am. Chem. Soc. 74, 2331 (1952).
8. D. Mellor, L. Malej, Nature 159, 370 (1947)  
161, 436 (1948)
9. Van Uiter Fernelius, Douglas., J. Am. Chem. 75, 451, 455, 457, 2739, 3577 (1953).
10. V. Vukičević, Disertacija Zcgreb 1965. 1964
11. I. Savić, Disertacija, Zagreb 1963
12. Am. Bujak, Disertacija, Zagreb 1965

*B. Topuzovski*

## A POLAROGRAPHIC STADI OF THE GLYCERATO COMPLEXES

### *II. Stability Constants.*

The stability constants of cadmium glycerato-complexes have been determined by the Poolarographic method in weter solutions of a constant ionic strength 2, and concentration glycerate varies from 0—1,8 M by constant concentration of glyceric acid 0,07 M, necessary to suppres the hydrolysis of cadmium glycerato-complexes.

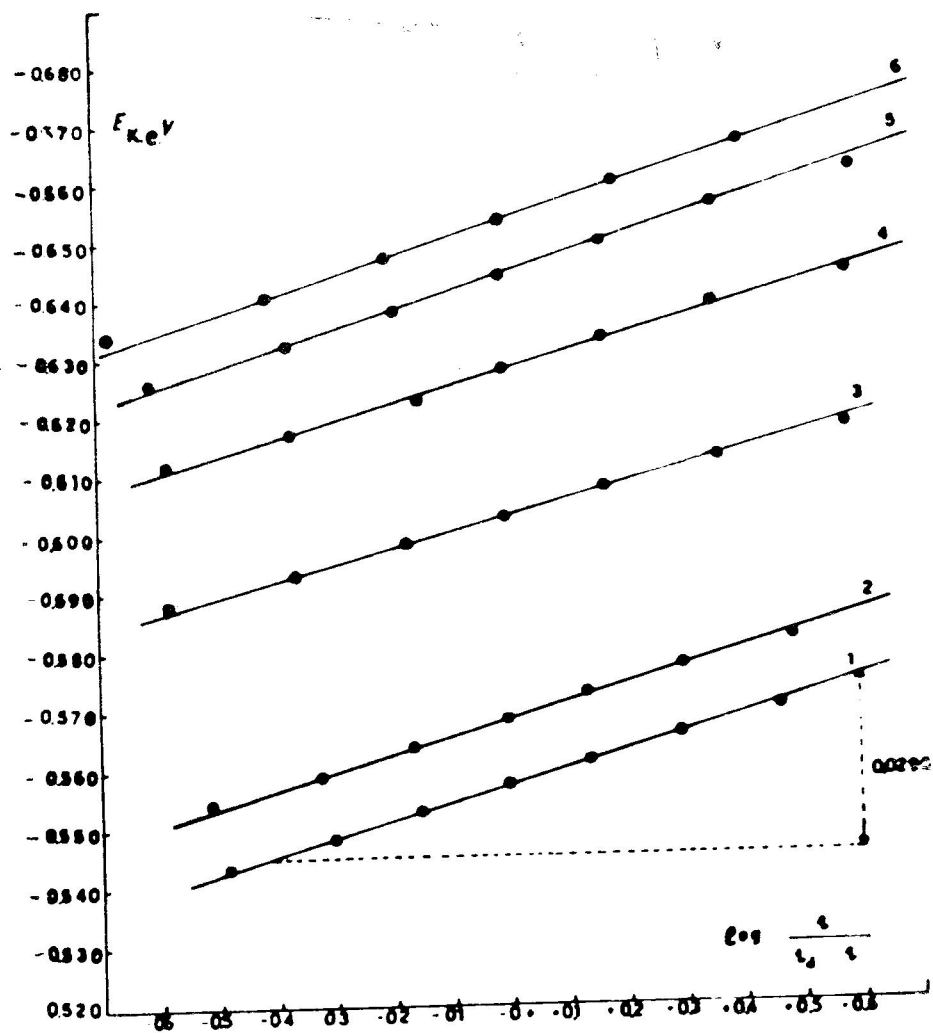
The following values of cumulative constants were obtained:

$$\begin{aligned} \text{Cadmium: } \beta_1 &= 40 \\ \beta_2 &= 130 \\ \beta_3 &= 340 \\ \beta_4 &= 210 \end{aligned}$$

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

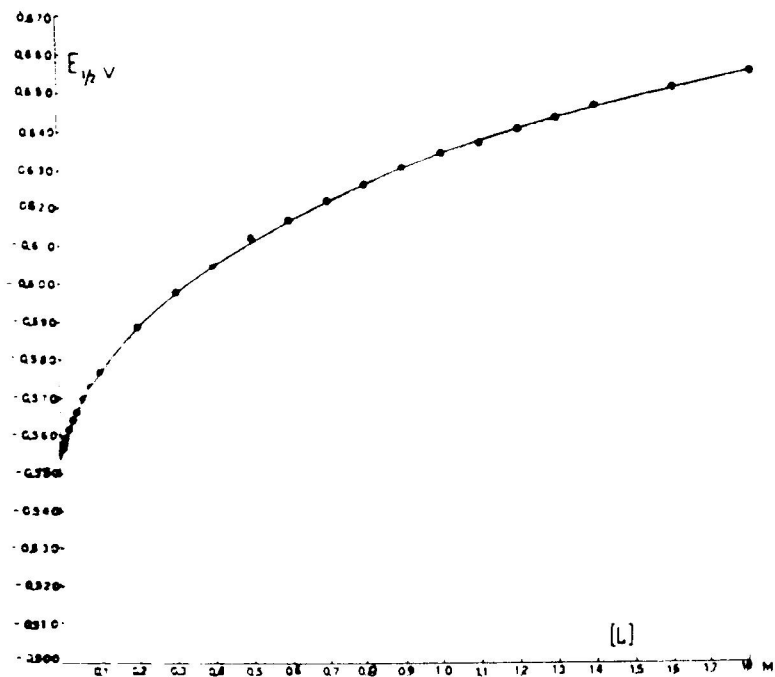
Department of Chemistry, Faculty of Science and Mathematices, University of Skopje, Macedonia, Yugoslavia.

Received Macrh 23, 1968.

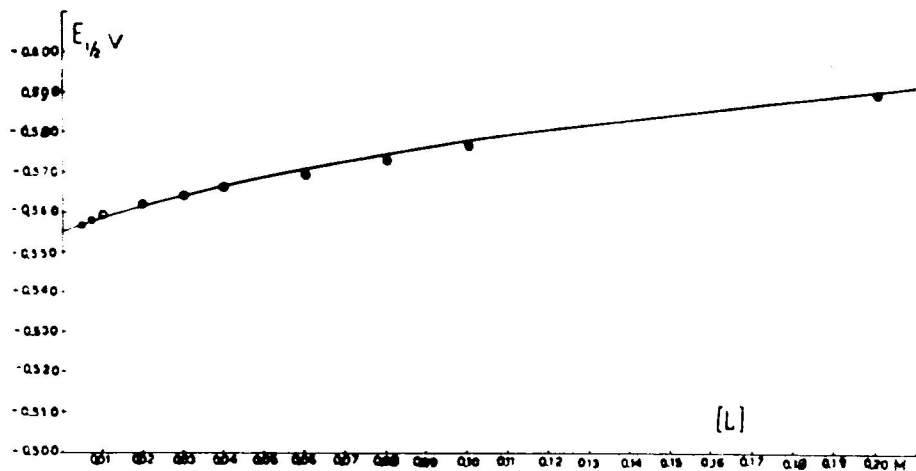


Сл. 1

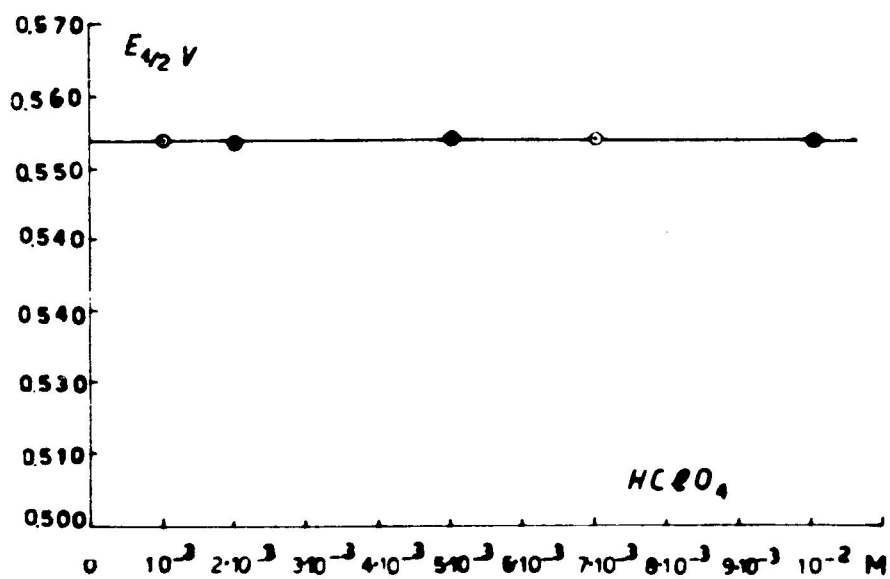




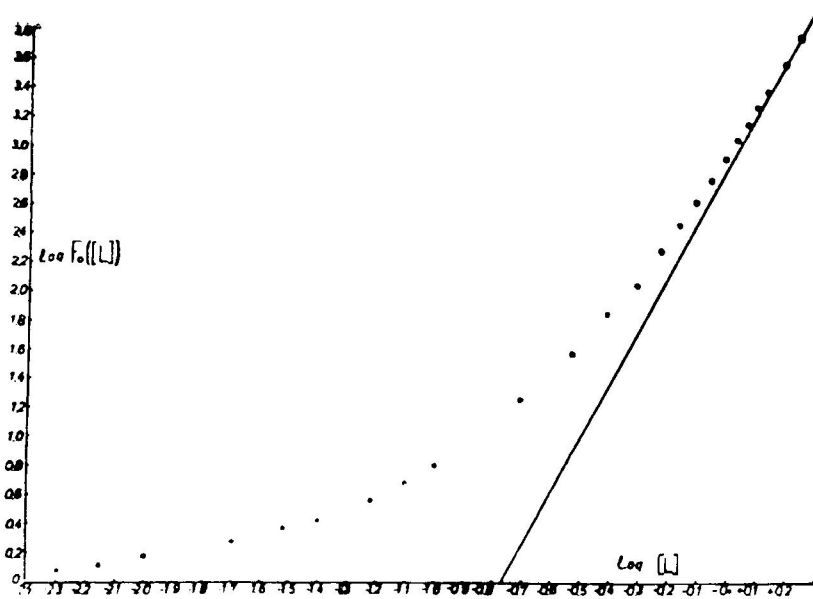
Сл. 2



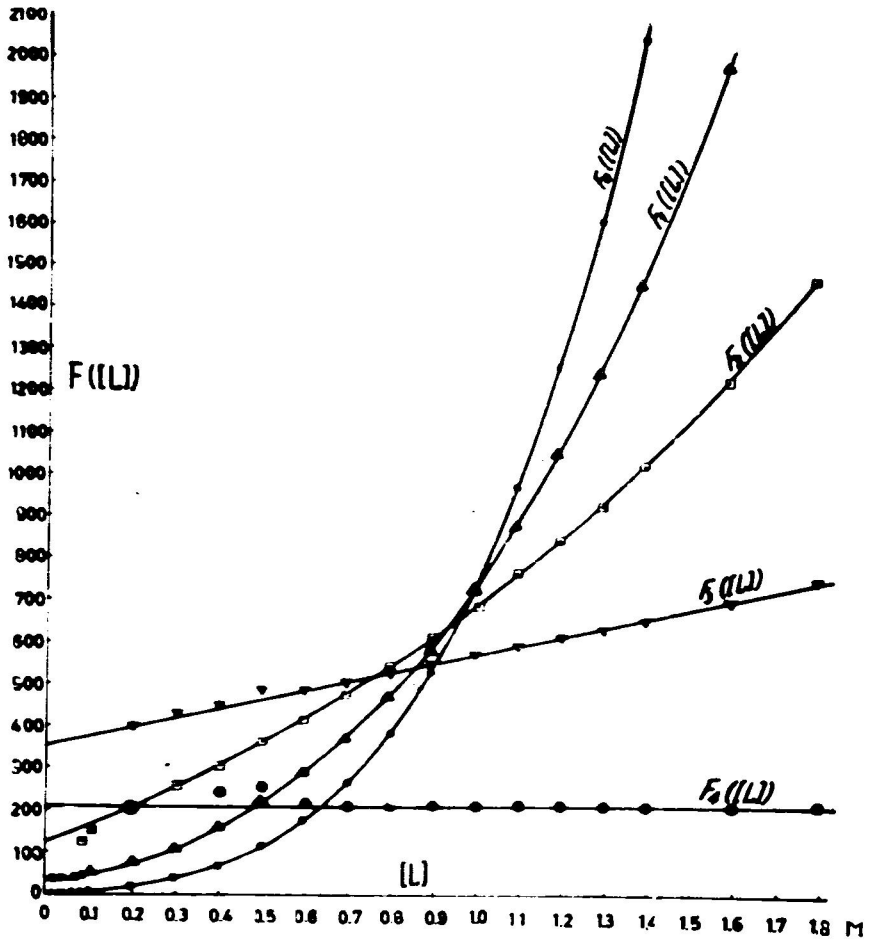
Сл. 3



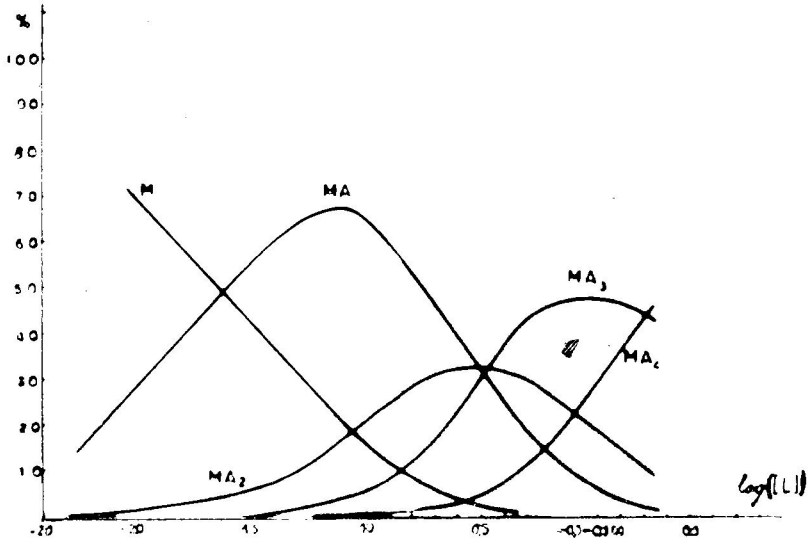
Сл. 4



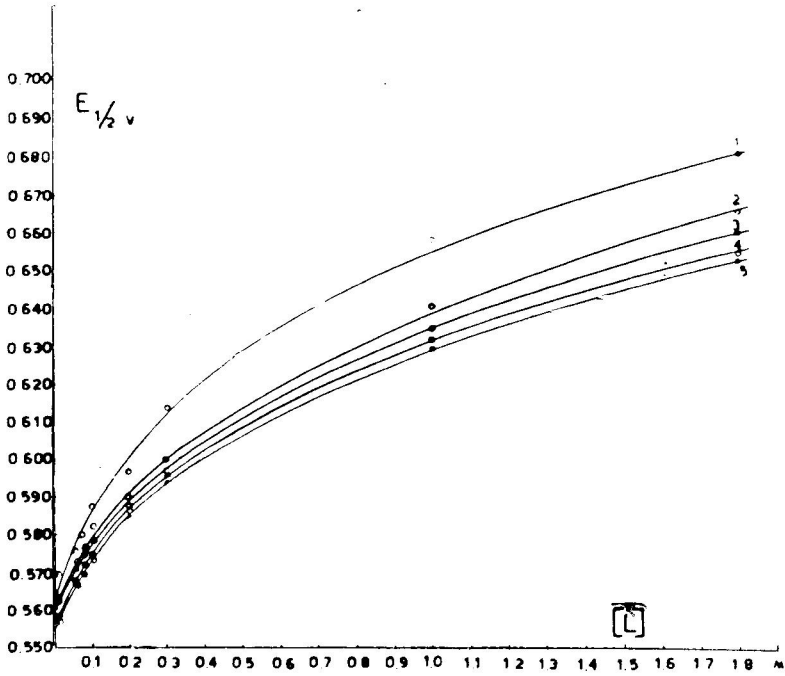
Сл. 5



Ст. 6



Сл. 7



Сл. 8

