

Б. Тојузовски, Б. Јордановски, Д. Николовска, К. Босиљанова

ПОЛАРОГРАФСКА СТУДИЈА НА ОЛОВНИТЕ-ХИДРОКСИСУКЦИНАТО КОМПЛЕКСИ

Константи на стабилноста на комплексите

Константите на стабилноста на оловните-хидрохсисукцинатот комплекси се определени со примена на поларографската метода на Д. Де Форд и Д. Хјум. Концентрацијата на хидрохсисукцинатот варираше од 0 до 1,8 М. Јонската јакост на растворите беше 2,0, што се постигнуваше со додавање на натриевперхлорат. Определени се комплекси од општ тип: $Pb(L)$, $Pb(L)_2^{2-}$ и $Pb(L)_3^{4-}$ со следните нумерички вредности на $\beta_1=380$, $\beta_2=2600$ и $\beta_3=8070$

Комплексите на оловото со салицилната¹, глутаминската², гликолната³, (малонската, килибарната глутарната и адипинската)⁴ киселини се определени со примената на поларографската метода на Д. Де Форд и Д. Хјум⁶ и константни експериментални услови.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ.

Раствор од $Pb(ClO_4)_2$ 0,01086 М, беше припремен од PbO . Синтезиран е $NaClO_4$ и припремен 7,7028 М раствор со кои јонската јакост на истражуваните системи е одржавана на константна вредност 2,0. Раствор од натриумова сол (2 М) на хидроксикилибарната киселина е припремен со додавање на натриум-хидроксид до $pH=6,95$. Употребен е поларограф Радиометар РО 4, специјално адаптиран, со кој се извршени мерењата на истражуваните системи.

Адаптацијата е извршена со цел мерењата на полубрановиот потенцијал да комплексно сврзаниот метален јон да се во границата $\pm 1mV$. Со приклучување на познати отпори се постигна на апсисен размак од 1 мм. одговара 1,6817 мВ. Осетливоста на галванојетарот изнесуваше $4,0 \times 10^{-8}$ А/мм, а карактеристиките на употребената Радиометар поларографска капилара изнесуваа: $t=3,29$ сек/кап. и $m=2,76$ мг/сек. (при потенцијал од $-1,0$ волти према З. К. Е. и 0,1 М. раствор од натриев-перхлорат). Константна температура од $25 \pm 0,1^\circ C$ се постигнуваше со ултра термостат КОЛОРА. Употребена е специјална поларо-

графска ќелија⁵. Сите полубранови-потенцијали се мерени со заситена каломелова електрода како референтна со наситен раствор од NaCl⁶. Поларографски максимуми односно минимуми не се појавени. Сите системи се поларографирани после спроведување на водород низ системите во временски интервал од 30 минути.

Концентрацијата на оловото, во облик на оловенперхлорат беше 5×10^{-4} M, а на хидрокси сукцинатот варираше од 0 до 1,8 M. Јонската јакост е одржувана на константна вредност 2,0, со додавање на натриев-перхлорат.

ТЕОРИЈА

За случај кога во раствор постојат во рамнотежа комплекси со различен број на лиганди Д. Де Форд и Д. Хјум⁶ го дале следниот однос помеѓу полуталасниот потенцијал $(E_{1/2})$ и кумулативните константи на стабилноста (β) на комплекси во раствор:

$$\sum_0^j \beta_j [L]^j = \text{antilog} \cdot \left\{ 16,95 \cdot n \cdot [(E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c] + \log \frac{I_s}{I_c} \right\} \quad (1)$$

каде што: β_j е константа на стабилноста на, j -тиот комплекс, n — број на изменетите електрони во електроодниот процес, $[L]$ — концентрација на комплексообразувачот, $(E_{1/2})_s$ — полуталасен потенцијал на слободниот јон, $(E_{1/2})_c$ — полуталасен-потенцијал на комплексно-сврзаниот јон, I_s и I_c — константи на дифузијската струја на слободниот соодветно на комплексно-сврзаниот јон. Према И. Леден: $\sum_0^j \beta_j [L]^j$ е функција од $[L]$

$$\sum_0^j \beta_j [L]^j = F_0([L]) \quad (2)$$

и со замена во (1) се добива:

$$F_0([L]) = \text{antilog} \cdot \left\{ 16,95 \cdot n \cdot [(E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c] + \log \frac{I_s}{I_c} \right\} \quad (3)$$

Со развивањето на изразот (2) во ред се добива:

$$F_0([L]) = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_j [L]^j \quad (4)$$

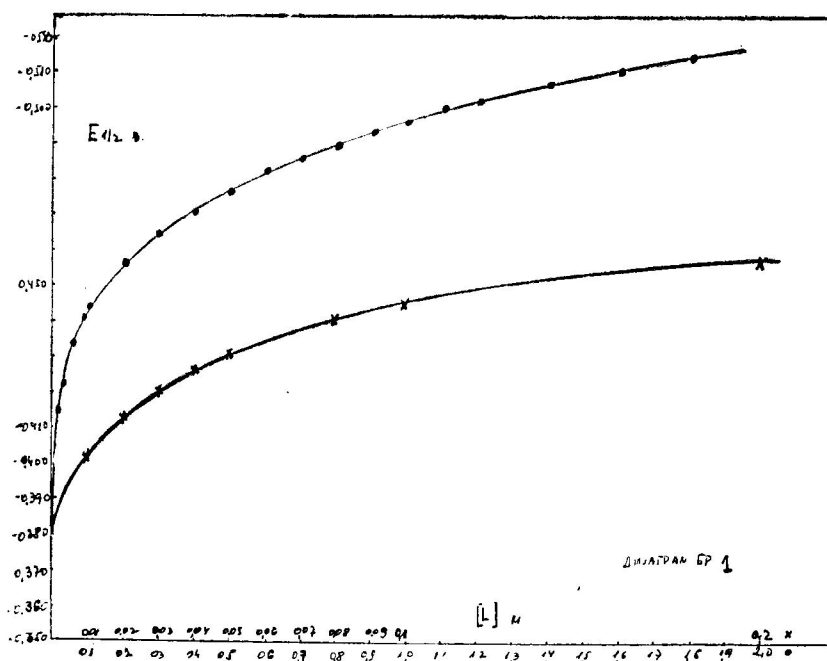
Ако во координатен систем функцијата $F([L])$ е ордината а $[L]$ апсциса, со нанесување вредностите на $F_0([L])$ према изразот (3) се добива крива со чија екстраполација на $[L]=0$ ја сече ординатата во вредноста 1, што произлегува од изразот (4). Наредната функција $F_1[L]$ дефинирана према (4) ќе го има обликот:

$$F_1([L]) = \frac{F_0([L]) - 1}{[L]} = \beta_1; \quad \lim_{[L] \rightarrow 0} F_1([L]) = \beta_1 \quad (5)$$

Предпоследната функција е кос правец а последната хоризонтален со оската $[L]$, која ја сече ординатата во вредноста на последната константа β_j

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Резултатите од истражувањата покажаа дека полубрановите потенцијали на комплексно-сврзаниот матален јон (оловото), со наголемување на концентрацијата на лигандот (хидроксисукцинатот), добиваат понегативни вредности: Зависноста на полуталасниот потенцијал на комплексно сврзаниот оловен јон од концентрацијата на лигандот е дадена на дијаграмот бр. 1. Со екстраполација на кривата на концентрација на $[L]=0$ добиена е вредноста на полуталасниот потенцијал на слободниот оловен јон.



$(E_{1/2}) = -0,382$ волти. Стварањето на комплекс во растворот се манифестира со помакнување на полуталасниот потенцијал према понегативни вредности што се изразува со разликите на полубрановите потенцијали на слободниот и комплексно сврзаниот метален јон.

Условот за примена на поларографската метода за истражување константите на стабилноста на комплекс во раствор е задоволен поради фактот што односот $E_{k \cdot e}$ према $\log \frac{i_d}{i_d - i}$, односно, наклонот на праве-

цот на истражуваните системи во целото концентрационо подрачје изнесуваше 30 ± 2 мВ., т. е. електродните процеси на живината електрода што капе се поларографски резерзибилни.

Резултатите од систематските истражувања се дадени во таблица бр. 1 каде што со [L] е означена концентрацијата на лигандот, дифузиј-хската струја (i_d) во им како и вредностите за функциите: β_0 , β_1 , β_2 и β_3

Таблица бр. 1

Раствори од оловни хидроксисукцинати
Во сите броби $Pb^{2+} = 5 \times 10^{-4}$ М и $\mu = 2,0$ (NaClO₄)

[L] M.	$E_{1/2}$ в.	i_d мм.	F_0 [L]	F_1 [L]	F_2 [L]	F_3 [L]
0,00	-0,3820	43,5	—	—	—	—
0,01	-0,4020	43,3	4,78	378,0	—	—
0,02	-0,4138	43,0	12,08	554,0	—	—
0,03	-0,4220	43,1	22,91	730,3	—	—
0,04	-0,4245	43,2	27,78	669,5	—	—
0,06	-0,4320	40,9	52,69	861,5	—	—
0,08	-0,4390	42,0	88,62	1095,2	—	—
0,10	-0,4410	41,6	104,60	1036,0	6560,0	—
0,20	-0,4540	39,5	303,90	1514,5	5672,5	—
0,30	-0,4641	37,4	706,01	2350,0	6566,7	—
0,40	-0,4711	35,4	1288,20	3218,0	7095,0	—
0,50	-0,4762	35,3	1923,50	3845,0	6930,0	8660,0
0,60	-0,4815	34,5	2976,60	4959,4	7632,3	8376,1
0,70	-0,4860	34,0	4304,2	6147,4	8096,3	7852,0
0,80	-0,4890	32,0	5762,9	7202,4	8528,0	7410,0
0,90	-0,4933	31,0	8321,4	9244,9	9849,9	8055,4
1,00	-0,4960	29,8	10688,0	10687,0	10307,0	7707,0
1,10	-0,4995	28,9	14420,0	13108,2	11571,1	8155,6
1,20	-0,5022	28,2	18324,0	15269,2	12407,7	8173,0
1,40	-0,5068	26,5	27923,0	19944,3	13974,5	8124,6
1,60	-0,5105	24,3	40628,0	25392,0	15632,5	8145,3
1,80	-0,5140	23,2	55950,	31082,8	17057,1	8111,1

Вредностите на добиените константи на стабилноста, β_j , беа определени по методот на графичката екстраполација Дијаграм бр. 2. Определени се три комплексни видови од општ тип $Pb(L)$, $Pb(L)_2^{2-}$, и $Pb(L)_3^{4-}$, каде што (L) претставува хидроксисукцинатниот лиганд. Вредностите на кумулативните константи на стабилноста т. е. β_1 , β_2 , и β_3 се дадени во Таблица бр. 2.

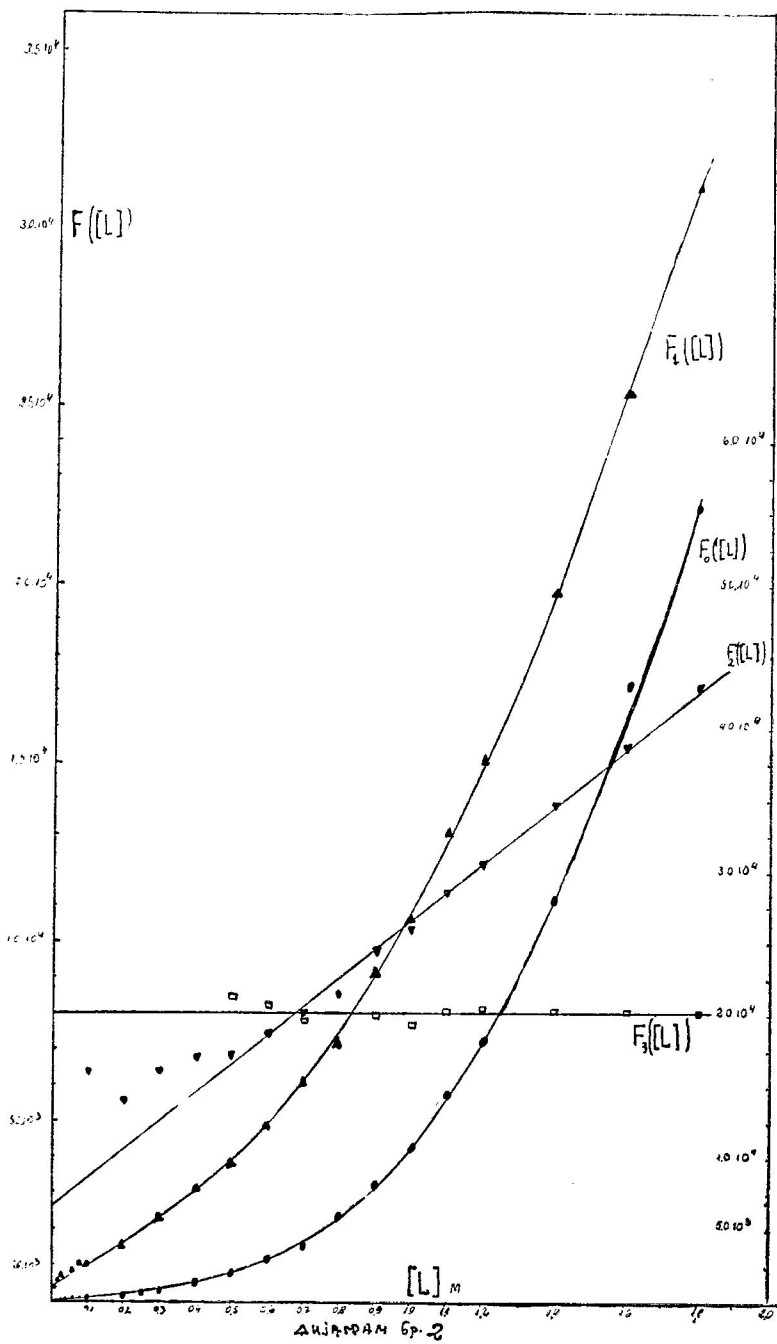


Таблица бр. 2
Оловни хидроксисукцинато-комплекс

$\beta_1=380$	$\beta_2=2600$	$\beta_3=8070$
---------------	----------------	----------------

Во таблицата број 3 се дадени вредностите на β_1 , β_2 и β_3 на оловните сукцинато⁴ и хидроксисукцинато комплексите.

Таблица бр. 3

	β_1	β_2	β_3
Оловни хидроксисукцинато комплекси	$3,8 \times 10^2$	$2,6 \times 10^3$	$8,07 \times 10^3$
Оловни сукцинато ⁴ комплекси	$2,5 \times 10^2$	$5,4 \times 10^3$	$1,3 \times 10^4$

Може да се заклучи дека со внесување на една хидроксилна група во сукцинатниот јон се променува стабилноста на комплексите. Понатамошните истражувања на системи кај кои во сукцинатниот јон ќе има две хидроксилни групи ќе преставуваат интерес, поради тоа што ќе можат да се вршат споредувања и извлече заклучок за влијанието на базичноста на лигандната компонента на стабилноста на комплексите.

LITERATURA

1. D. S. Jain i J. N. Gauer, Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., 1966, **14**, 783.
2. T. T. Lai i T. L. Chang, Anal. Chem., 1961, **33**, 1953.
3. D. S. Jain i J. N. Gauer, J. Polarog. Soc. London, 1966, **12**, 49.
4. J. N. Gauer i M. M. Palrecha, Talanta, 1968, vol. 15, 583.
5. B. Topuzovski, God. zbor. P. M. F. na Univ. vo Skopje, Kn. 17—18, 1966—67.
6. D. De Ford i D. Hume, J. Am. Chem. Soc., 1951, **73**, 5321.

ABSTRACT

B. Topuzovski

POLAROGRAPHIC STUDY OF THE CADMIUM HYDROXYSUCCINIC COMPLEXES

The stability constants of lead Hydroxysuccinic Complexes have been determined by the Polarographic method in water solutions of a constant ionic strength 2,0, concentration Hydroxysuccinate varies from 0 to 1,8 M. and constant temperature $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

The following values of cumulative constants were obtained:

$$\beta_1 = 3,8 \times 10^2$$

$$\beta_2 = 2,6 \times 10^3$$

$$\beta_3 = 8,07 \times 10^3$$

Chemical Institute, Faculty of Science, University of Skopje.
Macedonia, Yugoslavia.