

Б. Тойузовски, Д. Николовска и К. Ристићевска

ПОЛАРОГРАФСКА СТУДИЈА НА КОМПЛЕКСИ НА МЕТАЛНИ ЈОНИ И ДИКАРБОНСКИ — КИСЕЛИНИ

Комплекси на индиум со килибарна киселина

Природно-математички факултет, Хемиски институт, Скопје

За определување составот и константите на стабилноста на комплексите од килибарната киселина и индиумовиот јон, применета е поларографската метода на Д. Де Форд и Д. Хуме. Концентрацијата на цукцинатот варираше од 0 до 1,8М. Јонската јакост на водените раствори беше одржавана на 2, што се постигнуваше со додавање на раствор на NaClO_4 во истражуваните системи.

Добиени се следните нумерички вредности за константите на стабилноста на комплексите од килибарната киселина со индиумовиот јон:

$$\beta_1 = 1,9 \times 10^4$$

$$\beta_2 = 1,0 \times 10^5$$

$$\beta_3 = 6,6 \times 10^5$$

$$\beta_4 = 1,05 \times 10^6$$

$$\beta_5 = 1,6 \times 10^6$$

$$\beta_6 = 1,36 \times 10^6$$

Публицирани се: индиумови ацетато, цијанато, хлорато, сулфато, бутирато компкелски (1—7), како и оловните и кадмиумовите суцинато комплекси (8—9).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Мерењата на системите се извршени со поларограф Радиометер РО 4, специјално адаптиран за мерење на полуталасните потенцијали на комплексно сврзаниот метален ион ($E_{1/2}$)_c, во границите од $\pm 1\text{mV}$. Осетливоста на галванометарот изнесуваше: $4,0 \times 10^{-8}$ A/mm. Употребен е радиометар капилара а висината на столбот на живата изнесуваше

48 cm. Брзината на истекнувањето на живата $m=2,936$ mg/sec. а време на траењето на една живина капка $t = 3,324$ sec/кап. (меренео при потенцијал од $-0,5880$ V. до $-0,7058$ V). Како основен електролит е употребуван раствор од NaClO_4 што услови употреба на каломелова електрода со наситен раствор од NaCl . Мерењата на истражуваните системи се вршени при константна температура $26^\circ \pm 0,1^\circ$ C, што се постигнуваше во воден термостат. Кислородот од системите е одстрануван со спроведување на водород низ системите, во временски интервал од 30 минути (10). Концентрацијата на индиумот во облик на $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ беше: $5,0 \times 10^{-4}$ M, а концентрацијата на сучинатниот ион варираше од 0—1,8 M. Одржувањето на ионската јакост на растворите на константна вредност 2 M е постигнато со додавање на NaClO_4 . Полуталасниот потенцијал $(E_{1/2})_s$, према З. К. Е. е определен со екстраполација на кривата $(E_{1/2}) - [\text{L}]$ (каде што $[\text{L}]$ — претставува концентрација на лигандот), на концентрација $[\text{L}] = 0$. Добиена е вредноста:

$$(E_{1/2})_s = -0,5520 \text{ V. (према ЗКЕ)}$$

Електродните процеси на живината електрода која капе беа поларографски реверзибилни. Релацијата: $\Delta E/\Delta \log \cdot (i_d - i)/i$ изнесуваше околу 20 mV. Поларографски максимуми и минимуми не се појавија, поради кое во истражуваните системи не беше дадаван раствор од желатин. Употребена е специјална поларографска ќелија (11).

Теоретските основи за примената на поларографската метода при истражување на комплекси во раствор се дадени од J. Herovsky и D. Ilković (12), а понатаму разработени од M. Stackelberg и H. Freyhold (13), J. J. Lingane (14) и D. De Ford и D. Hume (15).

Поларографското определување константите на стабилноста се заснива на мерење промените од полуталасниот потенцијал $(E_{1/2})$ и дифузиската струја (i_d) на металниот ион во присуство на комплексобразувач $[\text{L}]$. Комплексното сврзување на металниот ион резултира со тоа што полуталасниот потенцијал добива понегативни вредности.

За случај кога во растворот постојат во рамнотежа комплекси со различен број од лиганди, D. De Ford и D. Hume (15) го дале односот помеѓу полуталасниот потенцијал $(E_{1/2})$ и кумулативните константи на стабилноста (β) на комплекси во раствор:

$$(E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c = \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{I_c}{I_s} + \frac{0,059}{n} \cdot \log \sum_0^j \beta_j [\text{L}]^j \quad (1)$$

односно:

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

каде што: β_j — е константа на стабилноста на j -тиот комплекс,

n — број на изменети електрони во електродниот процес

[L] — концентрација на комплексообразувачот

$(E_{1/2})_s$ — полуталасниот потенцијал на слободниот (хидратизиран) ион

$(E_{1/2})_c$ — полуталасниот потенцијал на комплексно сврзаниот ион

I_s — константа на дифузиската струја на слободниот (хидратизиран) ион

I_c — константа на дифузиската струја на комплексно сврзаниот ион.

Према I. Leden (16): $\sum_0^j \beta_j [L]^j$ е функција од [L]

$$\sum_0^j \beta_j [L]^j = F_0 [L] \quad (3)$$

и заменето во (2) се добива изразот:

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

Развиен изразот (3) во ред се добива:

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

Изразот (4) од десната страна содржи само познати експериментални величини. Од изразот (4) можат да се израчунаат вредностите за функциите $F_0 ([L])$, за секоја вредност на полубрановиот потенцијал $(E_{1/2})_c$, а потоа со примена на изразот (5) да се израчунаат и определат бројот и нумеричките вредности на кумулативните константи на стабилноста на комплексите кои се присатни во раствор.

Ако во координатен систем, функцијата $F ([L])$ е ордината, а [L] апсциса, се нанесат израчуаните вредности за $F_0 ([L])$, према изразот (4) се добива крива, со чија што екстраполација на $[L] = 0$ ја сече ординатата во вредност 1, како што произлегува од изразот (5):

$$F_0 ([L]) = 1 \quad [L] \rightarrow 0$$

Следната функција $F_1 ([L])$, дефинирана према изразот (5) го добива

облиокот: $F_1 ([L]) = \frac{F_0 ([L]) - 1}{[L]} = 1 \div \lim_{[L] \rightarrow 0} F_1 ([L]) = \beta_1$; $[L] \rightarrow 0$. Пред-

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

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Истражувањата на константите на стабилноста на комплексите на метални иони со лиганди на дикарбонски киселини е од интерес за науката. Научниците J. Naug и M. M. Palrecha (8, 9) се ориентирани на поларографски истражувања на комплекси на метални иони со дикарбонски киселини (малонска, килибарна, глутарна и адипинска).

Резултатите од нивните истражувања со килибарната киселина со јонот на оловото и кадмиумот укажуваат на постоење на комплексни видови од општ тип: ML , ML_2^{2-} и ML_3^{4-} со следните нумерички вредности на кумулативните константи на стабилноста: тбл. бр. 1.

Тбл. бр. 1

Оловни сукцинато-комплекси	Кадмиумови сукцинато-комплекси
$\beta_1 = 2,5 \times 10^3$, $\beta_2 = 5,4 \times 10^3$, $\beta_3 = 1,3 \times 10^4$	$\beta_1 = 45$, $\beta_2 = 580$, $\beta_3 = 1110$

Нашите испитувања покажаа дека истражуваните системи се такви во кои постои поголем број на комплекси во рамнотежа, поради кое е применета графичката метода за определување составот и константите на стабилност на комплекси, дадена од D. De Ford и D. Hume.

Во таблицата бр. 2 се внесени вредностите за $(E_{1/2})$, i_d , F_0 [L], F_1 [L], F_2 [L], F_3 [L], F_4 [L], F_5 [L] и F_6 [L], како и нумеричките вредности на кумулативните константи на стабилноста, добиени со графичка екстраполација на F [L] — [L] на [L] = 0.

Резултатите од истражувањата овозможуваат да се заклучи:

а. Дека во тампонски раствори од килибарна киселина кои содржаат индиум јон, постои раоотежа помеѓу комплексни видови од општ состав: ML , ML_2^- , ML_3^{3-} , ML_4^{5-} , ML_5^{7-} , ML_6^{9-} .

б. Дека индиумовите сукцинато-комплекси се постабилни од оловните и кадмиумовите сукцинато-комплекски определени од J. H. Gauar и M. M. Palrecha (8, 9).

Оваа студија претставува дел од систематските истражувања што се вршат при Хемискиот институт на Природно-математичкиот факултет во Скопје, финансирани од Фондот за научно-истражувачка работа.

Таблица бр. 2

Растволи од индиум сукцинати

Во сите системи $[In^{3+}] = 5 \times 10^{-4}$ M $i \mu = 2$ M (NaClO₄)

[L] mol	(E _{i/2}) V	(i _μ) mm.	F ₀ [L]	F ₁ [L]	F ₂ [L]	F ₃ [L]	F ₄ [L]	F ₅ [L]	F ₆ [L]
0,00	-0,5520	49,8	—	—	—	—	—	—	—
0,04	-0,5880	48,0	70	—	—	—	—	—	—
0,06	-0,6050	47,4	162	—	—	—	—	—	—
0,08	-0,6152	47,0	1733	—	—	—	—	—	—
0,10	-0,6205	47,7	3177	—	—	—	—	—	—
0,20	-0,6311	45,8	11446	21656	1,27 × 10 ⁵	2,76 × 10 ⁵	—	—	—
0,30	-0,6419	45,0	41251	37225	1,91 × 10 ⁵	4,55 × 10 ⁵	—	—	—
0,40	-0,6514	44,1	1,28 × 10 ⁵	3,20 × 10 ⁵	7,52 × 10 ⁵	9,83 × 10 ⁵	—	—	—
0,50	-0,6575	43,0	2,68 × 10 ⁵	5,36 × 10 ⁵	1,03 × 10 ⁶	1,87 × 10 ⁶	2,43 × 10 ⁶	—	—
0,60	-0,6632	42,2	4,21 × 10 ⁵	7,02 × 10 ⁵	1,14 × 10 ⁶	1,63 × 10 ⁶	2,22 × 10 ⁶	2,34 × 10 ⁶	1,47 × 10 ⁶
0,70	-0,6682	41,5	9,56 × 10 ⁵	1,36 × 10 ⁶	1,92 × 10 ⁶	2,61 × 10 ⁶	—	—	—
0,80	-0,6730	41,0	1,73 × 10 ⁶	2,16 × 10 ⁶	2,67 × 10 ⁶	3,22 × 10 ⁶	2,78 × 10 ⁶	2,47 × 10 ⁶	1,24 × 10 ⁶
0,90	-0,6774	40,4	2,93 × 10 ⁶	3,26 × 10 ⁶	3,60 × 10 ⁶	3,89 × 10 ⁶	3,19 × 10 ⁶	2,68 × 10 ⁶	1,35 × 10 ⁶
1,00	-0,6806	41,1	4,19 × 10 ⁶	4,19 × 10 ⁶	4,17 × 10 ⁶	4,07 × 10 ⁶	3,59 × 10 ⁶	2,82 × 10 ⁶	1,96 × 10 ⁶
1,10	-0,6850	38,9	7,42 × 10 ⁶	6,74 × 10 ⁶	6,11 × 10 ⁶	5,47 × 10 ⁶	3,41 × 10 ⁶	—	—
1,20	-0,6894	37,6	1,75 × 10 ⁷	1,45 × 10 ⁷	1,21 × 10 ⁷	1,003 × 10 ⁷	4,36 × 10 ⁶	3,01 × 10 ⁶	1,28 × 10 ⁶
1,30	-0,6915	37,6	2,21 × 10 ⁷	1,702 × 10 ⁷	1,308 × 10 ⁷	9,98 × 10 ⁶	—	—	—
1,40	-0,6950	36,2	2,571 × 10 ⁷	1,836 × 10 ⁷	1,310 × 10 ⁷	9,29 × 10 ⁶	—	—	—
1,50	-0,6977	36,4	3,307 × 10 ⁷	2,338 × 10 ⁷	1,557 × 10 ⁷	1,032 × 10 ⁷	6,16 × 10 ⁶	3,65 × 10 ⁶	1,46 × 10 ⁶
1,60	-0,7117	36,2	5,505 × 10 ⁷	3,441 × 10 ⁷	2,192 × 10 ⁷	1,363 × 10 ⁷	6,44 × 10 ⁶	3,59 × 10 ⁶	1,33 × 10 ⁶
1,70	-0,7039	34,6	7,625 × 10 ⁷	4,485 × 10 ⁷	2,637 × 10 ⁷	1,545 × 10 ⁷	8,11 × 10 ⁶	—	—
1,80	-0,7058	34,6	9,525 × 10 ⁷	5,292 × 10 ⁷	2,939 × 10 ⁷	1,627 × 10 ⁷	8,7 × 10 ⁶	—	—
								4,25 × 10 ⁶	1,46 × 10 ⁶

 $\beta_0 = 1$ $\beta_1 = 1,9 \times 10^4$ $\beta_2 = 1,0 \times 10^5$ $\beta_3 = 6,6 \times 10^5$ $\beta_4 = 1,05 \times 10^6$ $\beta_5 = 1,6 \times 10^6$ $\beta_6 = 1,36 \times 10^6$

LITERATURA

1. N. A. Korshunov i M. Shchennikova, Zh. Obsc. Khim. 19. (1949), 1820.
2. F. Gallais i J. Monnoer, Compt. rend. 223 (1946), 790.
3. N. Sunden, Svensk. Kem. Tidsk., 66 (1954) 20—173.
4. N. Sunden, Ref. Zh. Khim. 18546 (1955).
5. S. S. Sorcar, S. Aditya i B. Prasad., J. Ind. Chem. Soc., 30 (1953) 255.
6. J. A. Shuffle, A. Stubbs i R. Witman., J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 1013.
7. B. Topuzovski., God., zbor. Prir. mat. fak. Skopje, kn. 19 (1969). sekcija A.
8. J. N. Gauer i M. M. Palrecha., J. Polarog. Soc., vol 13 (1968) 31.
9. J. N. Gauer i M. M. Palrecha., Talanta, 1968, vol. 15., 583.
10. I. Filipović — P. Sabiončelo, Labor. prir. 1/2. (1960), 101.
11. B. Topuzovski, God. zbor. Prir. matem. fak. Skopje, kn. 17—18 (1966—1967).
12. J. Heyrovsky i D. Ilković, Czech. Chem. Comm., 7 (1935) 198.
13. M. Stackelberg i H. Freyhold, Z. Elektrochem. 46 (1940) 120.
14. J. J. Lingane, Chem. Revs., 29 (1941) 1.
15. D. De Ford i D. Hume, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 5321.
16. I. Leden, Z. Phys. Chem., 188 (1941) 160.

ABSTRACT

B. Topuzovski, D. Nikolovska, K. B — Risteska.

POLAROGRAPHIC STUDY OF COMPLEXES BY METAL IONS WITH DIBASIC ACIDES. COMPLEXES OF In^{3+} WITH SUCCINIC ACID.

The stability constants of Cadmium Succinato Complexes have been determined by the Polarographic method in water solutions of a constant ionic strength 2,0, concentration Succinate varies from 0 to 1,8 M and constant temperature $26 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

The following values of cumulative constants were obtained:

Indium succinato complexes:

$$\beta_1 = 1,9 \times 10^4$$

$$\beta_2 = 1,0 \times 10^5$$

$$\beta_3 = 6,6 \times 10^5$$

$$\beta_4 = 1,05 \times 10^6$$

$$\beta_5 = 1,6 \times 10^6$$

$$\beta_6 = 1,36 \times 10^6$$

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