

Б. Тойузовски

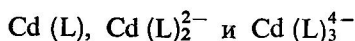
ПОЛАРОГРАФСКА СТУДИЈА НА ФОРМИРАЊЕ КОМПЛЕКСИ НА МЕТАЛНИ ЈОНИ СО НЕКОИ ДИКАРБОНСКИ КИСЕЛИНИ

I. Комплекси на кадмиумот со хидроксималонска киселина

Хемиски институт, Природно-математички факултет, Скопје

Константите на стабилноста на кадмиумовите хидроксималонато комплекси се определени со примената на поларографската метода и методата на Д. Де Форд и Д. Хјум. Мерењата на системите се вршени во пуферни раствори од натриумова сол на хидроксималонската киселина. Јонската јакост на растворот беше 2 и е одржавана со додавање на натриев перхлорат.

Определени се комплексни видови од општ тип:

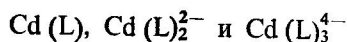


како и вредностите на кумулативните константи на стабилност:

$$\beta_1 = 80, \beta_2 = 2 \times 10^3 \text{ и } \beta_3 = 6,1 \times 10^3.$$

Со примена на поларографската метода и константни експериментални услови определени се комплексите на кадмиумот со салицилната¹, гликолната², (малонската, килибарната, глутарната, адипинската)³ киселини. Применувајќи ја поларографската метода и графичката метода на Д. Де Форд и Д. Хјум⁴ ги определивме кадмиумовите хидроксималонато комплекси. Кадмиумот во системите беше додаван како кадмиум перхлорат во концентрација 5×10^{-4} М. Одржувањето на јонската јакост во системите на константна вредност 2 се постигнуваше со додавање на натриев перхлорат. Концентрацијата на хидроксималонатниот јон варираше од 0 до 1,10 М, додаван во системите како натриумова сол на хидроксималонската киселина, приготвен со додавање на натриев хидроксид на киселината до рН = 6,95. Поларографските мерења се извршени со поларограф Поларитер ПО 4, специјално даптиран (5). Осетливоста на галванонетарот изнесуваше 4×10^{-8} А/мм. Полубрановите потенцијали се однесуваат на каломелова електрода со

заситен раствор на натриев хлорид. Живината електрода што капе ги имаше следниве карактеристики: $m = 2,76$ мг./сек. и $t = 3,29$ сек. (при потенцијал $-1,0$ волт в. з. З. К. Е. во $0,1$ М натриев перхлорат). Мерењата на системите се извршени при константна температура $25 \pm 0,1^\circ$ што се постигнуваше со КОЛОРА ултра термостат. Поларограмите се снимени после спроведување низ нив на водород⁶, во временски интервал од 30 минути. Испитувањата покажаа дека во целото истражувано подрачје процесите на живината електрода што капе се поларографски реверзибилни што овозможи примена на методата на Д. Де Форд и Д. Хјум. Определени се следните комплекси од општ тип:



ТЕОРИЈА

Кумулативните константи на стабилноста на комплексите беа определени со графичката метода на Д. Де Форд и Д. Хјум. Со екстраполација на функцијата:

$$F_0 [L] = \text{antilog} \cdot \left\{ 16,85 [(E_{1/2})_s - (E_{1/2})_c] + \log \frac{I_s}{I_c} \right\}$$

на $[L] = 0$, е определена вредноста на β_0 .

Функцијата $F_1 [L]$ е добиена од изразот:

$$F_1 [L] = \frac{F_0 [L] - \beta_0}{[L]}$$

а константата на стабилноста на комплексот β_1 е определена со екстраполација на функцијата на $[L] = 0$, т.е.

$$\beta_1 = \lim F_1 [L] \quad [L] = 0$$

Предпоследната функција е кос правец а последната правец паралелен на апсцисната оска.

Негативирањето на полубрановите потенцијали со наголемување концентрацијата на лигандот резултира со формираните повеќе комплекси во рамнотежа, што се гледа од дијаграмот бр. 1.

Кај истражуваните системи односот $\log \frac{i_d - i}{i}$ V.S. $E_{k.e}$ беше линеарен со наклон од 30 ± 2 мв., што укажува на тоа дека процесите на живината електрода што капе се поларографски реверзибилни, со што е задоволен еден од најглавните услови за примена на поларографската метода. Во таблица бр. 1 се дадени резултатите од мерењата на истражуваните системи и определените кумулативни константи на ста-

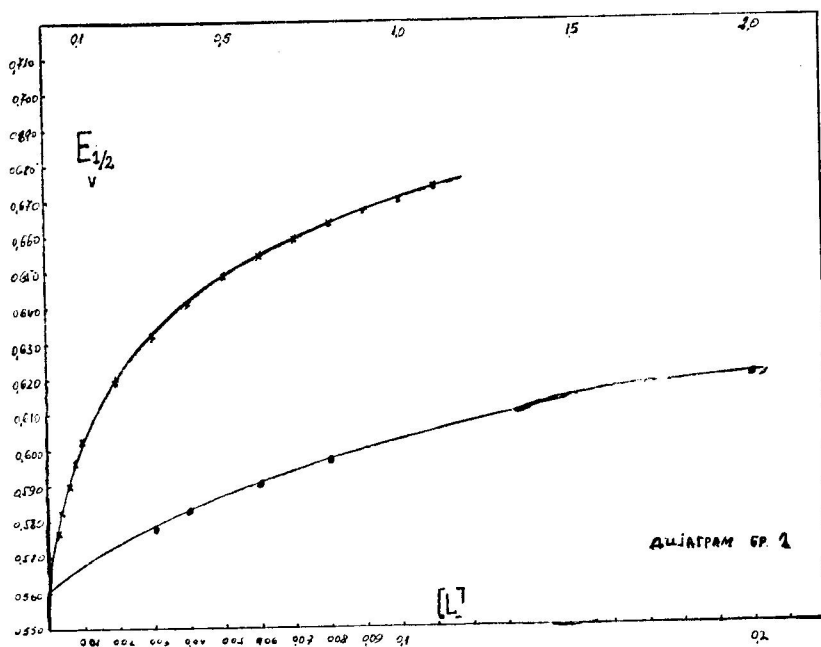
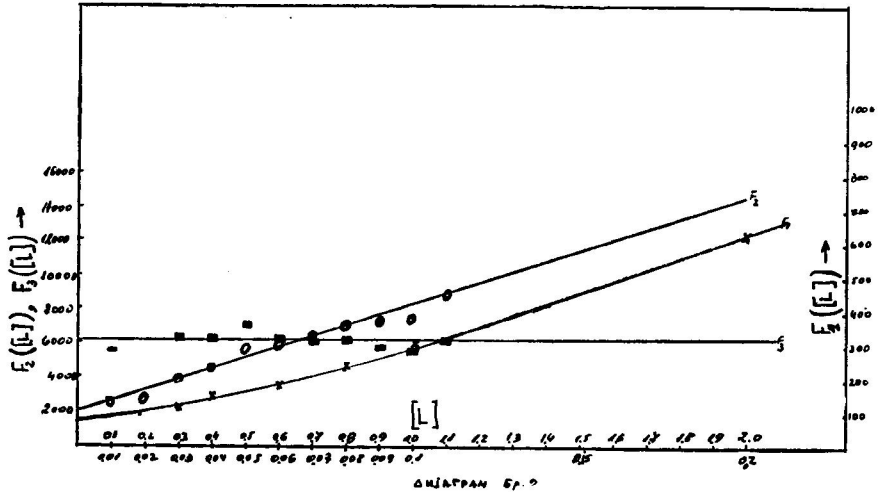


Таблица бр. 1

Во сите проби $C^{2+}=5 \times 10^{-4}$ и $\mu=2$ $NaClO_4$

[L] МОЛ.	$E_{1/2}$ В.	id ММ	F0	F1	F2	F3
0,00	-0,5605	48	—	—	—	—
0,03	-0,5771	42,4	4,14	104,3	—	—
0,04	-0,5830	41,0	6,78	144,5	1612,5	—
0,06	-0,5897	39,3	11,94	181,0	1683,3	—
0,08	-0,5966	39,8	20,19	239,9	1998,8	—
0,10	-0,6028	39,2	33,26	322,6	2526,0	5260,0
0,20	-0,6191	37,4	124,44	617,5	2687,5	3437,5
0,30	-0,6329	35,1	380,30	1294,3	4047,7	6825,6
0,40	-0,6420	35,2	790,20	1973,0	4732,5	6831,3
0,50	-0,6502	34,4	1533,00	3064,0	5968,0	7936,0
0,60	-0,6544	33,6	2178,60	3629,3	5915,5	6526,0
0,70	-0,6595	33,6	3243,40	4632,0	6502,7	6432,4
0,80	-0,6637	32,5	4654,20	5816,5	7170,6	6463,2
0,90	-0,6662	31,4	5855,20	6504,7	7138,6	5709,5
1,00	-0,6691	30,9	7461,30	7460,3	7380,3	5380,3
1,10	-0,6738	31,0	10734,00	9757,3	8797,6	6179,7

билноста β_1 , β_2 и β_3 , определени со графичката метода на Д. Де Форд и Д. Хјум. Вредностите на кумулативните константи на стабилноста се определени со екстраполација на функциите на концентрација на лигандот $[L] = 0$ (дијаграм бр. 2).



Определени се комплекси од општ тип: Cd [L] , Cd [L]_2^{2-} и Cd [L]_3^{4-} каде што $[L]$ е концентрација на хидроксималонатот. Вредностите на константите: β_1 , β_2 и β_3 се дадени во таблица бр. 2. Во таблица бр. 3 се внесени вредностите на константите на стабилност на кадмиумовите

Таблица бр. 2

$\beta_1 = 80$	$\beta_2 = 2 \times 10^3$	$\beta_3 = 6,1 \times 10^3$
----------------	---------------------------	-----------------------------

Кадмиумови хидрокси малонато комплекси

Таблица бр. 3

	β_1	β_2	β_3
Кадмиумови малонато комплекси	56	$2,1 \times 10^2$	$1,45 \times 10^3$
Кадмиумови хидроксималонато комплекси	80	2×10^3	$6,1 \times 10^3$

хидроксималонато комплексите и кадмиумовите малонато комплекси³, кои се исто така поларографирани при аналогни експериментални услови и примената графичката метода на Де Форд и Хјум⁴.

Може да се заклучи дека и со хидроски малонската киселина јонот на кадмиумот гради комплекси од општ тип: Cd [L] , Cd [L]_2^{2-} и Cd [L]_3^{4-} , како со малонската киселина. Внесувањето на хидроксилната група во молекулата на малонската киселина влијае на стабилноста на комплексите кои се во рамнотежа.

LITERATURA

1. Jain, D. S., and Gauer, J. N., Anal. Chem. 1966, 38,626.
2. Jain, D. S., and Gauer, J. N., Polarog. Soc. 1966, 12, 49.
3. Gauer, N., and Palrecha, M. M., J. Polarog. Soc. 1968, 14, 31.
4. D. De Ford and D. Hume., J. Am. Chem. Soc. = 1941, 73, 5321.
5. B. Topuzovski., God. Zbor. PMF., Skopje, kn. 19, 1969, 79.
6. B. Topuzovski., God. Zbor. PMF., Skopje, kn. 71—18, 1966-67, 91.

ABSTRACT

B. Topuzovski

Chemical Institute, Faculty of Science, University of Skopje

POLAROGRAPHY STUDY OF COMPLEXES FORMED BY METAL IONS SOME WITH DIBASIC ACIDS.

Part I. Complexes of Cd^{2+} with Hydroxymalonic acid.

The stability constants of Cadmium Hydrium Hydroxymalonato Complexes have been determined by the Polarographic method in water solutions of a constant ionic strength 2,0, concentration Hydroxymalonate varies from 0 to 1,1 M and constant temperature $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. The following values of cumulative constants were obtained:

Cadmium Hydroxymalonato complexes:

$$\beta_1 = 80$$

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

$$\beta_3 = 6,1 \times 10^3$$