

Б. Тоџовски

ПОЛАРОГРАФСКА СТУДИЈА НА КАДМИУМОВИТЕ-ХИДРОКСИ-СУКЦИНАТО КОМПЛЕКСИ

Константи на стабилноста на комплексите

Хемиски институт, Природно-математички факултет, Скопје.

Определени се константите на стабилноста на кадмиумовите хидроксисукцинато комплекси. Применета е поларографската метода и константни експериментални услови. Јонската јакост на растворите беше 2, што се постигнуваше со додавање на натриев перхлорат. По методата на Д. Де Форд и Д. Хјум определени се комплекси од општ тип: Cd (L) , Cd (L)_2^{2-} и Cd (L)_3^{4-} со следните нумерички вредности: $\beta_1 = 25$, $\beta_2 = 1,0 \times 10^3$ и $\beta_3 = 1,91 \times 10^3$.

Комплексите на адмиумот со салицилната¹, гликолната², малонската^{3,5}, глицеринската⁴, (килибарната, глутарната, адипинската)⁵, киселини со примена на поларографската метода и константни експериментални услови како и графичката метода на Д. Де Форд и Д. Хјум⁶. Мерењата се извршени со поларограф Радиометар ПО 4, кој овозможува мерење на полугаласниот потенцијал ($E_{1/2}$) во границите од ± 1 мв. Осетливоста на галванометарот при сите мерења изнесуваше $4,0 \times 10^{-8}$ А/мм со следните карактеристики на капиларата: $t = 3,29$ сек./кап. и $m = 2,76$ мг./ (при потенцијал од $-1,0$ в. према З. К. Е. и $0,1$ М. раствор од натриев перхлорат.). Константна температура од $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ е постигнувана со ултра термостат КОЛОРА. Полугаласните потенцијали се однесуваат на сазитена каломелова електрода (со наситен раствор од натриев хлорид). Системите се поларографирани после спроведување низ системите на водород во интервал од 30 минути.

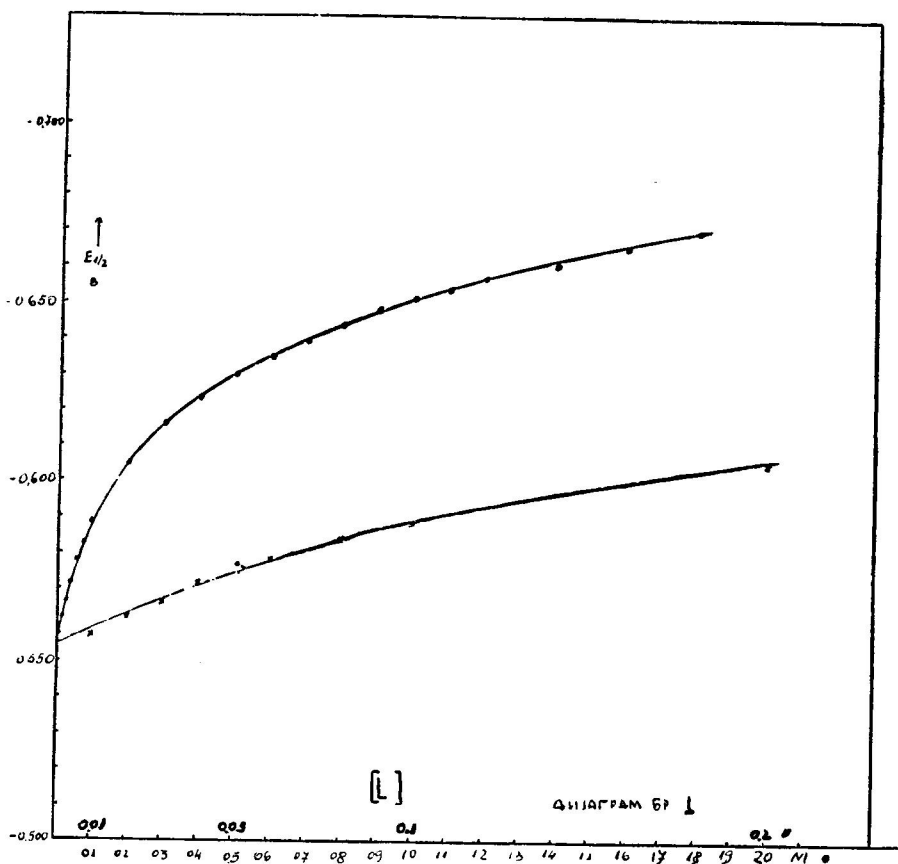
Концентрацијата на кадмиумот, во облик на кадмиум перхлорат беше $5,0 \times 10^{-4}$ М. Концентрацијата на хидрокси-сукцинатот варираше од $0,0$ — $1,8$ м. Јонската јакост на растворите е одржавана на константна вредност 2, со додавање на натриев перхлорат.

Електродните процеси на живината електрода што капе беа поларографски реверзибилни во истражуваното подрачје.

Теоретски основи за примена на поларографската метода при истражување на комплекси во раствор се дадени во трудов (7).

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Резултатите од истражувањата покажуваат негативирање на полуталасните потенцијали на комплексно сврзаниот метален јон со наголемување на концентрацијата на хидрокси-сукцинатниот јон. На дијаграм бр. 1 е дадена зависноста на полуталасниот потенцијал од концентрацијата на лигандот. Со екстраполација на кривата на концентрација на нула ($[L] = 0$), добиена е вредноста на полуталасниот потенцијал на слободниот метален јон, на кадмуинот, $(E_{1/2})_S = -0,555$ волти. Вредноста на полубрановиот потенцијал на слободниот индиумов јон



е многу блиска со вредноста добиена во индиферентен електролит⁴ $(E_{1/2})_s = -0,554 \text{ в.}/^4$ Процесите на живината електрода што каше се поларографски реверзибилни во истражуваното подрачје. Односот $E_{x.c.}$

према $\log \frac{i}{i_d - i}$ односно наклонот на правецот изнесуваше $29 \pm 2 \text{ мв.}$

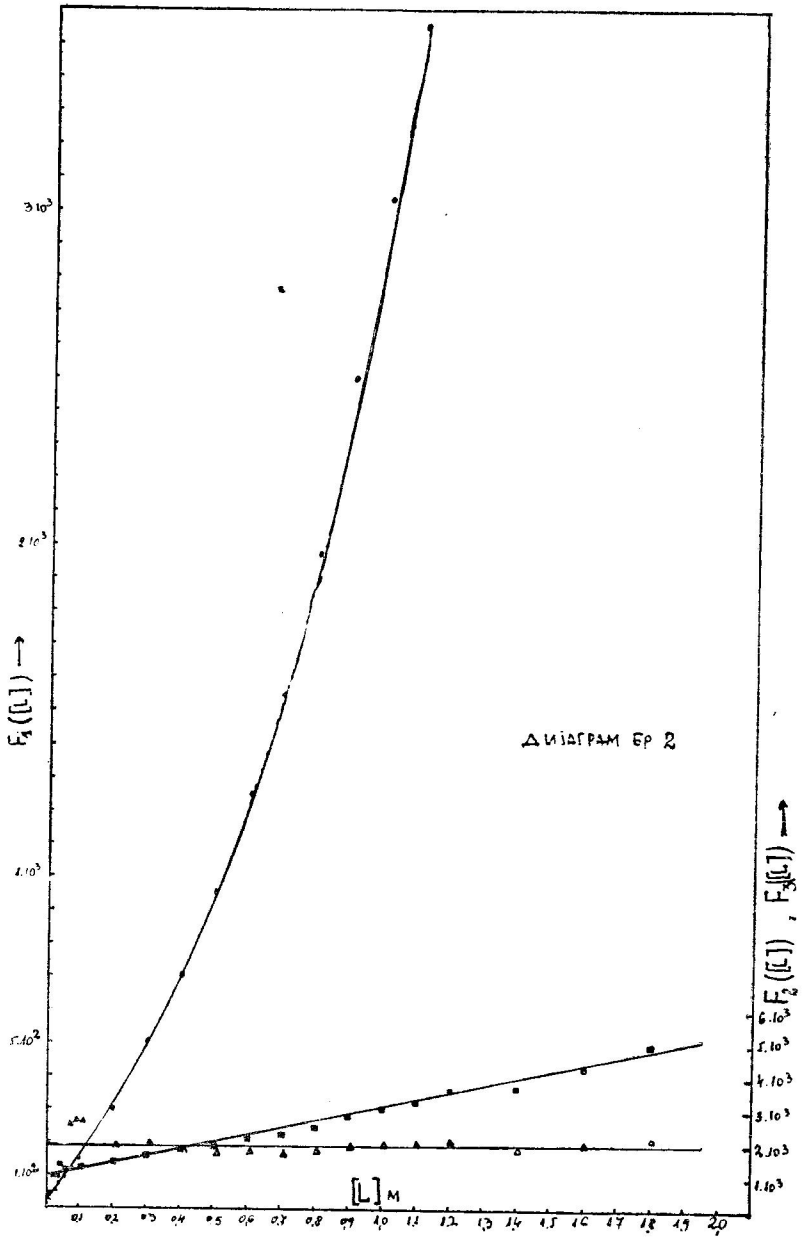
Во таблица бр. 1 се дадени резултатите од систематските мерења на раствори од кадмиумов хидроксисукцинат. Со $[L]$ е означена концентрацијата на лигандот во М., со (i_d) дифузијската струја во мм., и вредностите за функциите: β_0 , β_1 , β_2 и β_3 .

Таблица бр. 1

Раствори од кадмиумови хидроксисукцинати
Во сите проби $\text{Cd}^{2+} = 5 \times 10^{-4} \text{ М}$ и $\mu = 2,0 \text{ (NaClO}_4\text{)}$

[L] М.	$(E_{1/2})$ в.	(i_d) мм.	F_0 ([L])	F_1 ([L])	F_2 ([L])	F_3 ([L])
0,00	-0,5550	91,0	—	—	—	—
0,01	-0,5570	89,0	1,20	20,0	—	—
0,02	-0,5623	87,0	1,89	44,5	975,0	—
0,03	-0,5664	85,4	2,59	53,0	933,3	—
0,04	-0,5718	83,8	4,08	77,0	1300,0	—
0,06	-0,5779	81,8	6,65	94,1	1151,7	2528,3
0,08	-0,5837	79,2	10,79	122,4	1217,5	2718,8
0,10	-0,5885	77,0	16,15	151,5	1265,0	2650,0
0,20	-0,6051	74,0	61,40	302,0	1385,0	1925,0
0,30	-0,6160	69,4	153,32	507,7	1609,0	2030,0
0,40	-0,6236	67,6	284,86	709,7	1711,7	1779,2
0,50	-0,6298	65,6	476,88	950,6	1851,2	1702,4
0,60	-0,6351	62,6	754,86	1256,7	2052,8	1754,7
0,70	-0,6392	60,0	1084,60	1548,0	2175,5	1679,3
0,80	-0,6437	58,6	1822,00	1971,1	2432,6	1790,8
0,90	-0,6480	57,5	2249,40	2498,2	2748,0	1942,2
1,0	-0,6515	56,0	3035,30	3034,3	3009,3	2009,3
1,1	-0,6546	55,4	3908,20	3552,0	3206,4	2005,8
1,2	-0,6576	53,0	5161,70	4300,6	3564,6	2137,1
1,4	-0,6605	49,0	7003,00	5001,4	3554,6	1824,7
1,6	-0,6655	47,0	10787,00	6741,2	4197,6	1998,5
1,8	-0,6700	54,0	16008,00	8892,8	4926,6	2181,0

На збирниот дијаграм бр. 2 е дадена зависноста на функциите: F_1 ([L]), F_2 ([L]) и F_3 ([L]), при што за секоја функција поединачно е извршена екстраполација на $[L] = 0$.



Вредностите на добиените кумулативни константи на стабилноста на комплексите: β_1 , β_2 , β_3 , претставуваат исчечок од секоја функција на ординатата, а дадени се во таблица бр. 2.

Во таблицата бр. 3 се дадени вредностите на кадмиумовите сукцинато₅ и хидрокси сукцинато комплексите.

Во таблицата бр. 4 се дадени вредностите на кумулативните константи на стабилноста на оловните⁸ и кадмиумовите хидрокси сукцинато

Таблица бр. 2

Кадмиумови хидроксисукцинато комплекси

$\beta_1 = 25$	$\beta_2 = 1,0 \times 10^3$	$\beta_3 = 1,91 \times 10^3$
----------------	-----------------------------	------------------------------

Таблица бр. 3

	β_1	β_2	β_4
Кадмиумови хидроксисукцинато комплекси	25	$1,0 \times 10^3$	$1,91 \times 10^3$
Кадмиумови сукцинато комплекси	45	$5,8 \times 10^2$	$1,11 \times 10^3$

Таблица бр. 4

	β_1	β_2	β_4
Кадмиумови хидроксисукцинато комплекси	25	$1,0 \times 10^3$	$1,91 \times 10^3$
Оловни хидроксисукцинато комплекси	$3,8 \times 10^2$	$2,6 \times 10^3$	$8,07 \times 10^3$

комплекси. Експерименталните резултати за константите на стабилноста β_j покажуваат дека стабилноста на комплексите опаѓа во редот:



Стабилноста на комплексите зависи од електронската конфигурација на централниот јон (од неговите акцепторско-донорски особини) и од електродонорските особини на лигандот т.е. од неговиот базичен карактер. Јонот на оловото има многу поголема склоност кон поларизација него кадмиумовиот јон, и поради тоа треба да гради појаки комплекси од кадмиумовит, што го потврдуваат експерименталните резултати.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jain, D. S., and Gaur, J. N., Anal. Chem. 1966, 38, 626.
2. Jain, D. S., and Gaur, J. N., J. Polarog. Soc., 1966, 12, 49.
3. D' Amore, G., and Sergi, G., Ann. Chim. (Rome), 1964, 54, 327.
4. Б. Топузовски, Год. збор. П. М. Ф., кн. 19, 1969.
5. J. N. Gaur and M. M. Palrecha., J. Polarog. Soc., 1968, 14, 31.
6. De Ford, D. D., and Hume, D. N., J. Am. Chem. Soc., 1941, 73, 5321.
7. Б. Топузовски., Год. збор. П. М. Ф., кн. 17—18, 1966—1967.
8. Б. Топузовски, Б. Јордановски, Д. Николовска, К. Босиљанова, во печат. во Год., збор. П. М. Ф.

ABSTRACT

B. Topuzovski, B. Jordanovski, D. Nikolovska, K. Bosiljanova.

**POLAROGRAPHIC STUDY OF THE LEAD HYDROXYSUCCINIC
COMPLEXES STABILITY CONSTANTS.**

Stability constants.

The stability wustants of cadmium Hydroxysuccinato Complexes have been determined xy the Polarographic method in mater salutions of a constant ionie strength 2,0, and concentration Hydroxyguccinate varies from 0,0 to 1,8 M, and constant temperature 25+0,1°C.

The following values of cumulative constants were obtained:

$$\begin{aligned} \text{Codmiucu:} \quad \beta_1 &= 25 \\ \beta_2 &= 1,010^3 \\ \beta_3 &= 1,91 \cdot 10^3 \end{aligned}$$