

ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА ПРИБЛИЖНИ ВРЕДНОСТИ НА КОНСТАНТАТА НА РАСПРЕДЕЛБА И ДВОФАЗНА КОНСТАНТА НА СТАБИЛНОСТА НА ТАЛИУМ(III) *N, N*-БИС(2-ХИДРОКСИПРОПИЛ) ДИТИОКАРБАМАТ

Љ. Клисарова и А. Николовски

Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје

У В О Д

Талиум (III) *N, N*-бис (2-хидроксипропил) дитиокарбамат е комплексно соединение тешко растворливо во вода. Меѓутоа и неговата растворливост во органски растворувачи е доста ограничена. Во хлороформ покажува слаба екстракција а забележително зголемена во смеса од хлороформ — 20% ацетон, исто така и во етилацетат. Во други органски растворувачи како јаглентетрахлорид, бензол, ксилол, толуол и други не покажа забележителна екстракција.

Комплексните соединенија на дитиокарбаматите се јавуваат како слаби електролити, па во раствор можат да бидат присутни како во вид на јони, така и во вид на недисоцирани молекули¹. Една од нивните карактеристики претставува енергијата на врската меѓу металниот јон и лигандот, така наречена „јачина на комплексот“. Кај тешко растворливите комплексни соединенија под овој поим се подразбира производот на растворливоста кој истовремено ја карактеризира неговата растворливост во вода. Една од поважните карактеристики на растворливост на соединението е двофазната константа на стабилност β_k , орг, која претставува функција од $\beta_k \cdot P_{MLn}$. Меѓутоа увид кон способноста за екстракција дава нивната константа на распределба P_{MLn} . Таа пак претставува однос на растворливоста во органска s_o и водена фаза s_w .

Големините на овие константи се главен фактор при ориентацијата на екстракционото разделување и концентрирање на металите.

Моларната растворливост во вода беше определена потенциометриски^{2,3,4}, а определувањето на растворливоста во органски растворувачи е вршено спектрофотометриски^{6,7,8}.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Растворливоста во вода на талиум (III) N, N-бис (2-хидроксипропил) дитиокарбамат е определувана потенциометриски, при што е користен систем на сребрена индикаторска и стандардна каломелова електрода.

Концентрацијата на работните раствори на талиумот, среброто и N, N-бис (2-хидроксипропил) дитиокарбаматот изнесуваше $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Јонската сила беше постигната со раствор на калиум нитрат $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. Титрациите беа вршени при константен волумен од 25 cm^3 . Промената на потенцијалот на системот е следена со pH метар RADIO-METAR модел 22.

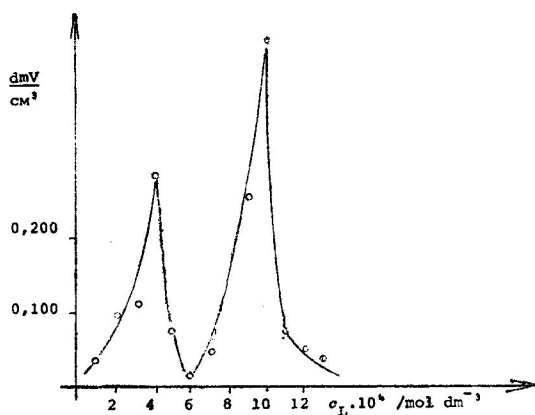
Моларната растворливост во органските растворувачи хлороформ р.а., етилацетат р.а. е определувана спектрофотометриски по методата на заситување при константен волумен на органскиот растворувач од 10 cm^3 и константна температура $21 \pm 0,5^\circ$. Мерењата се вршени на спектрофотометар BECKMAN DU—2 на 325 nm со кивета од 1 cm .

При употреба на етилацетат и смеса хлороформ — 20% ацетон се користени повеќе кратни разбложувања.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

За определувањето на растворливоста во вода на талиум (III) N, N-бис (2-хидроксипропил) дитиокарбамат е користена методата на потенциометриска титрација во присуство на сребродитиокарбамат така наречен „посредник“ кој овозможува следење на промените на потенцијалот како и определување на производот на растворливоста на талиумот преку моларната растворливост на среброто. Затоа најпрво беше определен производот на растворливоста на сребро N,N-бис (2-хидроксипропил) дитиокарбамат. Потоа при титрациите на талиумот секогаш во титрационата смеса е додавано определено количество на сребрени јони. Така титрационата крива покажува два скока од кои првиот го обележува присуството на сребрените јони, а вториот скок ја

характеризира еквивалентната точка на јоните на талиумот (Слика 1.). Спрема потрошеното количество на лигандот при титрирање на системот сребро-талиум, се забележува дека среброт врзува еднаква (во однос на неговата) моларна концентрација од лигандот, додека талиумот врзува тројно поголема, што значи дека при формирањето на комплексното соединение, талиумот се врзува со лигандот во молски однос 1:3.



Слика 1. Титрациона крива на смеса на сребро и талиум со конц. $4 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³ со N,N-бис(2-хидроксипропил)дитиокарбамат.

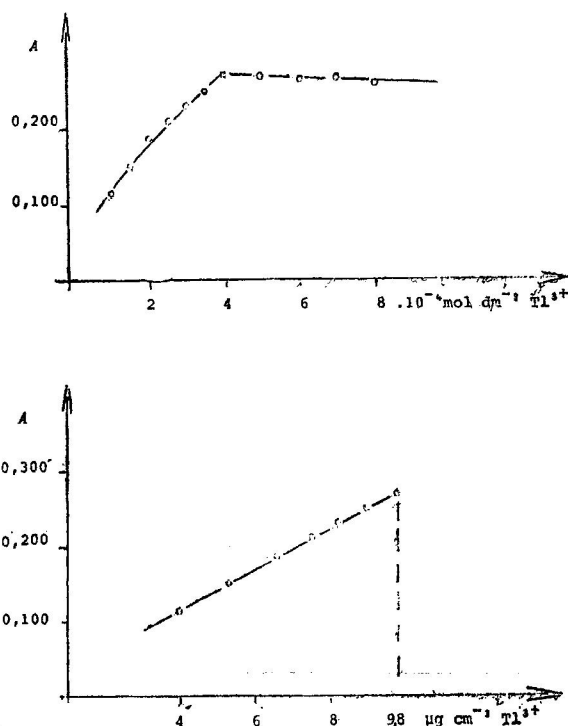
Табела. 1. Производ на растворливост на талиум (III) N,N-бис(2-хидроксипропил) дитиокарбамат

Ст ³⁺ /mol dm ⁻³	— E/V	S _g	—lg S _p
2 · 10 ⁻⁴	0,095	0,71 · 10 ⁻⁹	36,17
4 · 10 ⁻⁴	0,095	0,71 · 10 ⁻⁹	36,17
6 · 10 ⁻⁴	0,100	0,86 · 10 ⁻⁹	36,84
8 · 10 ⁻⁴	0,100	0,86 · 10 ⁻⁹	36,84
1 · 10 ⁻³	0,105	1,06 · 10 ⁻⁹	36,47
—lg S _p средно			36,49

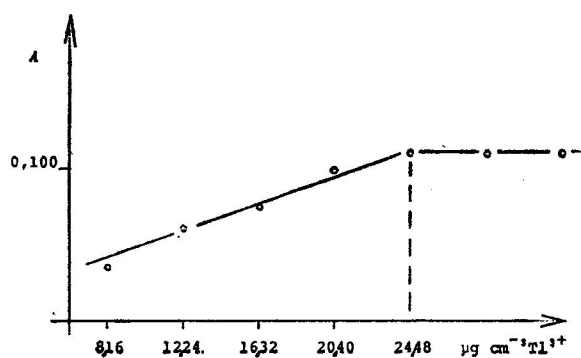
§. Концентрациите се однесуваат на волумен 1cm³

Во Табела 1. се покажами вредностите на моларната растворливост во вода и производот на раствориловоста на пет различни концентрациони системи. Малата вредност на производот на растворливоста ја потврдува малата растворливост на соединението во вода.

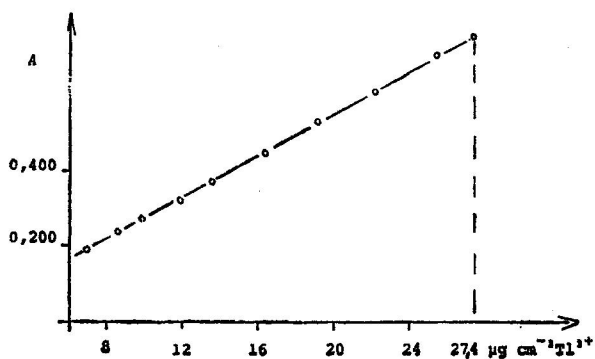
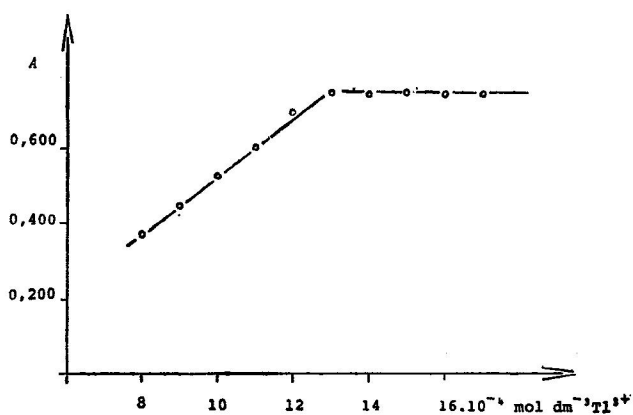
Моларната растворливост во органски растворувачи е определувана со помош на екстракција на формираниот комплекс од систем вода-органски растворувач⁸. Определувањето на растворливоста со заситување на органскиот растворувач со изолирана супстанца⁶ не беше можно бидејќи изолираниот комплекс на талиум се покажа како нерастворлив во сите употребени растворувачи. Затоа користејќи ја екстракцијата вршено е заситување на точно определен волумен од растворувач. Кривите на заситување прикажани на Слика 2. во хлороформ — 20% ацетон, во хлороформ — Слика 3. и во етилацетат — Слика 4, ја пока-



Слика 2. Криви на заситување на талиум (III) N,N-бис(2-хидроксипропил) дитиокарбамат, во хлороформ-20%афетон.



Слика 3. Крива на заситување на талиум(III) N,N-бис(2-хидроксипропил)дитиокарбамаат, во хлороформ.



Слика 4. Криви на заситување на талиум(III)N,N-бис(2-хидроксипропил)дитиокарбамаат, во етилацетат.

жуваат концентрацијата на талиумот која извршила заситување на растворувачот, односно ја дефинираат растворливоста на соединението во нив. Односот на растворливоста во органска и водена фаза ја претставува неговата константа на распределба — Табела 2, а вредностите на двофазната константа на стабилност се прикажани во Табела 3.

Табела 2. Константа на распределба $\lg P$ на талиум(III) N,N-бис(2-хидроксипропил) дитиокарбамат.

растворувач	S_0	S_θ	$\lg P$
хлороформ	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$0,84 \cdot 10^{-9}$	4,85
хлороформ 20% ацетон	$2,39 \cdot 10^{-3}$	$0,84 \cdot 10^{-9}$	5,55
етилацетат	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$0,84 \cdot 10^{-9}$	6,80

Табела 3. Двофазна константа на стабилност $\lg \beta_k, \text{org}$ на талиум(III) N,N-бис(2-хидроксипропил) дитиокарбамат.

растворувач	S_0	S_p	$\lg \beta_k, \text{org}$
хлороформ	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-37}$	32,90
хлороформ 20% ацетон	$2,39 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-37}$	33,81
етилацетат	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-37}$	34,95

Вака високата вредност на двофазната константа на стабилност секако се должи на малиот производ на растворливост на соединението.

Присуството на ОН групите во соединението забележително влијае на неговата слаба растворливост во неполарни растворувачи и нејзино наголемување во поларни растворувачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Баркалов, Ю. Ы. Усатенко, Ф. М. Тулюпа, Ж. аналит. химии, 25, 1458 (1970)
2. Ф. М. Тулюпа, Ю. Ы. Усатенко, В. С. Баркалов, Ж. неорг. химии, 13, 3227 (1968)
3. А. Т. Пийлипенко, Т.А. Лисецкая, Укр. хим. журн., 19, 81 (1953)
4. Ф. М. Тулюпа, Л. М. Ткачева, Ю. Ы. Усатенко, Укр. хим. журн., 35, 458 (1969)
5. А. Николовски, М. Трпковска, Т. Кочковска, VI советување на хемич. и техн. на Македонија, (1974) 8
6. V. Šedivec, J. Flek, Chem. listy, 52, 545 (1958)
7. H. Malissa, S. Gomiscek, Anal. Chim. Acta, 27, 402 (1962)
8. В. С. Баркалов, Ф. М. Тулюпа, Ю. Ы. Усатенко, Укр. хим. журн., 35 (6) 590 (1969)

DETERMINATION OF THE APPROXIMATE VALUE OF THE DISTRIBUTION CONSTANT AND THE TWO-PHASE STABILITY CONSTANT OF THALLIUM (III) N,N-BIS (2-HYDROXYPROPYL) DITHIOCARBAMATE

Lj. Klisarova and A. Nikolovski

Faculty of Chemistry, University „Kiril and Metodij“ — Skopje

ABSTRACT

The study of the extraction of thallium(III) N,N-bis(2-hydroxypropyl) dithiocarbamate is carried out in chloroform, chloroform — 20% acetone and ethylacetate. The molar dissolution in the organic dissolves was determined using the method of saturation. The molar-dissolution in water was determined using potentiometric method. The values of the molar-dissolution in organic dissolves (s_o) and the molar-dissolution in water (s_w) and the production of dissolution (S_p) were used for calculation of the distribution constant and the two-phase stability constant of thallium(III) N,N-bis (2-hydroxypropyl)dithiocarbamate.