

ЕЛЕКТРОФОРЕТСКО ИСПИТУВАЊЕ НА НЕКОИ ПАЛАДИУМ(II) АЦЕТАТНИ КОМПЛЕКСИ

В. Вајганд* и Л. Шоптрајанова**

* *Природно-математички факултет, Универзитет во Белград*

** *Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје*

Со високонапонска електрофореза испитуван е продуктот што, во текот на процесот на електрофорезата, се образува меѓу паладиум(II) ацетат и натриум ацетат, а со нисконапонска електрофореза продуктот на реакцијата меѓу паладиум(II) ацетат и амониум ацетат. Во обата случаи се образуваат комплексни, негативно наелектризирани јони. Дискутирана е можната структура на овие јони.

УВОД

Во последниве неколку години речиси и не постои научно или стручно списание од областа на чистата или применетата хемија во кое, на определен начин, не се третираат комплексите на Pd(II) со различни лиганди. Реакциите на комплексирање на двовалентниот паладиум навистина претставуваат интересно подрачје за работа, а од комплексите што притоа се образуваат, поради нивната разнообразна практична примена, особено се важни оние што содржат ацетатни лиганди. Од овие последниве поподробно е испитуван паладиум(II) ацетатот [1—3], додека за другите ацетатни комплекси резултатите се понецелосни. Од последниве, секако, треба да се спомнат оние што се добиени од Brandon и Claridge [4]. Овие автори, имено, при загревањето на раствори на паладиум(II) ацетат и калциум, стронциум, бариум, манган, кобалт, никел, цинк или олово ацетат во глацијална оцетна киселина (паладиум(II) ацетатот и двовалентниот метален ацетат биле земен во еквимоларен однос), добиле хетерополинуклеарни тетраацетатни комплекси со општа формула $M[Pd(OAc)_4] \cdot xHOAc \cdot yH_2O$ (HOAc = оцетна киселина). Наведените автори [4] не добиле, при исти услови, соодветни комплекси со едновалентни и тривалентни метални ацетати. Vajgand и соработниците [5] индицирале, во 1971 година,

постоене на натриум тетраацетатен комплекс на паладиумот, но со оглед на системот со кој работеле (водена средина) и методите што ги употребиле, не биле во состојба конечно да го идентифицираат овој комплекс. Во реакцијата испитувана од Vajgand *et a* [5] натриум ацетатот бил земен во голем вишок.

Тргувајќи од горните сознанија, ние се обидовме да добиеме тетраацетатопаладатни комплекси со реакција меѓу паладиум(II) ацетат и некои едновалентни метални ацетати, земајќи ги последниве во значителен вишок во однос на паладиум ацетатот и работејќи во средина од глацијална оцетна киселина. Испитувањата со UV-VIS спектроскопија [6] ни покажаа дека, при вакви услови, навистина доаѓа до реакција меѓу натриум, калиум и амониум ацетатот и паладиум(II) ацетатот, при што натриум и калиум ацетатот се однесуваа речиси идентично, додека реакцијата со амониум ацетатот имаше поинаков карактер [6].

За да се запознае поподробно карактерот на добиените, во обата случаи, комплексни соединенија, беше особено важно да се определи нивниот полнеж, од што би можело да се заклучи дали за паладиумот се врзале повеќе од два ацетатни лиганди (полнежот на образуваниот јон, во тој случај, би бил негативен), дошло едноставно до дисоцијација на повеќемерните (веројатно тримерни) единици (во таков случај продуктот би бил неутрален) или пак, во средината во која работевме, дошло и до натамошна дисоцијација, со одделување на ацетатните јони (полнежот на јоните што содржат паладиум би бил, при ова, позитивен). Особено погодна за вакви испитувања изгледаше методата на електрофореза на хартија [7]. Ги применивме методите на високонапонската (во случајот на реакцијата со натриум ацетат) и на нисконапонската (при испитувањето на реакцијата со амониум ацетат) електрофореза.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Реаџенси и раствори. — Кристалната супстанца паладиум(II) ацетат (чија формула, според Skapski и Smart [2], е $2[\text{Pd}_2(\text{OAc})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$) ја приготвивме од сунѓерлив паладиум (р. а. производ на Fluka) по методата на Stephenson *et al.* [1] и ја пречистивме со неколкукратна прекристализација од врел бензен и глацијална оцетна киселина. Растворот од паладиум ацетат во глацијална оцетна киселина ($10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) го добивме со растворање на точно одмерено количество прекристализиран паладиум ацетат. Растворите од едновалентните метални ацетати ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ во случајот на натриум ацетат и $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ за амониум ацетатот) исто така ги приготвивме со директно растворање на точно измерени, прекристализирани и исушени (на 40°C) супстанции (р. а. Merck).

Растворот од H_2O_2 ($0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) го приготвивме со разредување на комерцијален (Merck) 30% раствор, додека развивачите

(0,1 mol dm⁻³ раствор од KJ и 0,2% раствор од скроб) ги приготвивме по вообичаениот начин [8].

Електролитите за електрофореза ги приготвувавме со растворање на потребните количества натриум ацетат (претходно третиран како што беше опишано погоре) во глацијална оцетна киселина, за да се добијат раствори со рН = 4,1 односно 2,9 (определено со рН-метар Radiometer PHM 26 со стаклена електрода G 202C), односно на амониум ацетат во глацијална оцетна киселина (рН на растворот = 3,1).

Испитуваните паладиумови ацетатни соединенија во случајот на високонапонската електрофореза беа формирани во текот на самата електрофореза, додека во случајот на нисконапонската електрофореза комплексот со амониум ацетат беше веќе претходно образуван во раствор на паладиум и амониум ацетат (молски однос 1 : 750) во глацијална оцетна киселина. Последново беше потребно поради тоа што, како што покажаа спектрофотометриските испитувања [6], рамнотежата во овој случај се воспоставува мошне бавно, дури по 24 часа од започнувањето на реакцијата.

Апарати и техника на работишта. --- За испитувањата со високонапонска електрофореза го користевме апаратот Pherograph-64H на фирмата L. Normuth Inc. W. E. Vetter. Апаратот има две одделни површини за електрофореза и вграден систем за ладење со чија помош температурата може да се одржува на определена вредност во подрачјето од -16°C до собна температура. Напонот кој може да се приложи е од 0 до 6000 V. За испитувањата со високонапонска електрофореза користевме хартија за хроматографија Whatman No. 1 со димензии 57 × 23 cm. Хартијата ја провлекувавме низ електролит (рН = 4,1 односно 2,9), а потоа ја цедевме меѓу два гумени валци. Растојанието меѓу валците можеше да се регулира со што, истовремено, се регулираше и влажноста на хартијата која, во нашите испитувања, изнесуваше 67% (определено како разлика во тежината на табакот хартија импрегниран со раствор од електролит и исцеден и на сувиот табак). Регулирањето на влажноста на хартијата има посебна важност за правилното водење на процесот на електрофорезата. Ако таа правилно се одбере, испарувањето на електролитот (поради ослободување на Joule-овска топлина) може да биде сведено на минимум, така што се обезбедува одржување на речиси константни концентрации на компонентите што реагираат. Од друга страна, ако на дел од табакот дојде до испарување на електролитот, се јавува искрење и хартијата прегорува, па електрофорезата се прекинува. Навлажената и исцедена хартија внимателно ја прилепувавме (со помош на гумен валјак) за плочата на електрофореза, внимавајќи при тоа да го истиснеме сиот воздух што се наоѓа меѓу хартијата и плочата. Ако тоа не би го сториле, на местото каде што се наоѓа меур од воздух, би дошло (поради недостаток на ладење) до силно прегрејување, испарување на електролитот, искрење, прегорување на хартијата и прекин на електрофорезата. Откако е постигнат добар контакт меѓу хартијата и плочата за електрофореза, на означената (со молив) стартна линија го нанесу-

вавме со микропипета растворот од паладиум(II) ацетат. Нанесеното количество (50 μl раствор од паладиум ацетат со концентрација $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) беше достатно за да може, на крајот на електрофорезата, да се идентифицира паладиумот, а концентрацијата на растворот од натриум ацетат ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) овозможуваше постојано да се одржува потребен вишок на ацетатни јони, за да може, во текот на електрофорезата, да дојде до образување на комплексот. На стартот нанесувавме и 10 μl $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ раствор од H_2O_2 за да утврдиме [9] дали евентуалното патување на супстанцијата е последица на образување на јони што имаат полнеж или пак е резултат на електроосмоза.

На обата краја на табакот од хартијата за електрофореза стававме хартиени блокови импрегнирани со работниот електролит. Влажноста на блоковите беше иста како и на табакот од хартијата за електрофореза. Врз блоковите од хартија ги поставивме сребрените електроди и ги поклопувавме со тежок стаклен капак (за да се овозможи добар контакт на електродите и растворот), а потоа со капак од пластика.

Електрофорезата ја водевме при потенцијален градиент од $40,35 \text{ V cm}^{-1}$, при средна јачина на струјата од 35 mA и во тек на 90 минути. Температурата варираше меѓу -4°C и $+2^\circ\text{C}$.

По завршената електрофореза табакот го сушевме со фен. Дамките од образуваниот комплекс на паладиумот ги развивавме со прскање на табакот со $0,1 \text{ M}$ раствор од KJ. Се добиваше јасно видлива кафеава дамка од PdJ_2 [1]. Дамките од H_2O_2 ги развивавме така што исушената хартија ја прскавме со $0,2\%$ раствор од скроб, ја сушевме повторно со фен и одново ја прскавме со $0,1 \text{ M}$ раствор од KJ. Добивавме сино обоено адуќт на јод со скроб.

За изведувањето на нисконапонската електрофореза го користевме електрофорезерот MA 8092, производство на Iskra, Kranj без систем за ладење. Беше употребувана хартијата Whatman No. 3 со димензии на лентата $40 \times 2 \text{ cm}$. Овој тип хартија обезбедуваше врз работната површина да биде присутно поголемо количество електролит, со што се спречуваше брзото сушење и прегорување на хартијата до кое доаѓаше поради неефикасното ладење. Ладењето, имено, го вршевме така што врз пластичната покривна плоча ставивме сад наполнет со мраз.

На сувата лента, на претходно означениот старт, го нанесувавме испитуваниот раствор со веќе образуван комплекс во вид на дамка. По ист начин беше нанесуван и растворот од H_2O_2 . За да се спречи разлевањето на дамките растворите ги нанесувавме така што првин ќе нанесевме само еден дел, потоа ќе ја исушевме лентата и процедурата ја повторувавме сè додека сето потребно количество (што беше исто како кај високонапонската електрофореза) не ќе беше нанесено. Лентата, потоа, со обата краја ја потопувавме во растворот на електролит сè до околу 2 cm од стартот. Поради капиларност, електролитот по извесно време сам се спојуваше кај стартот. Импрегнираната лента ја затегнувавме меѓу два носачи врз кои претходно поставувавме блокови од хар-

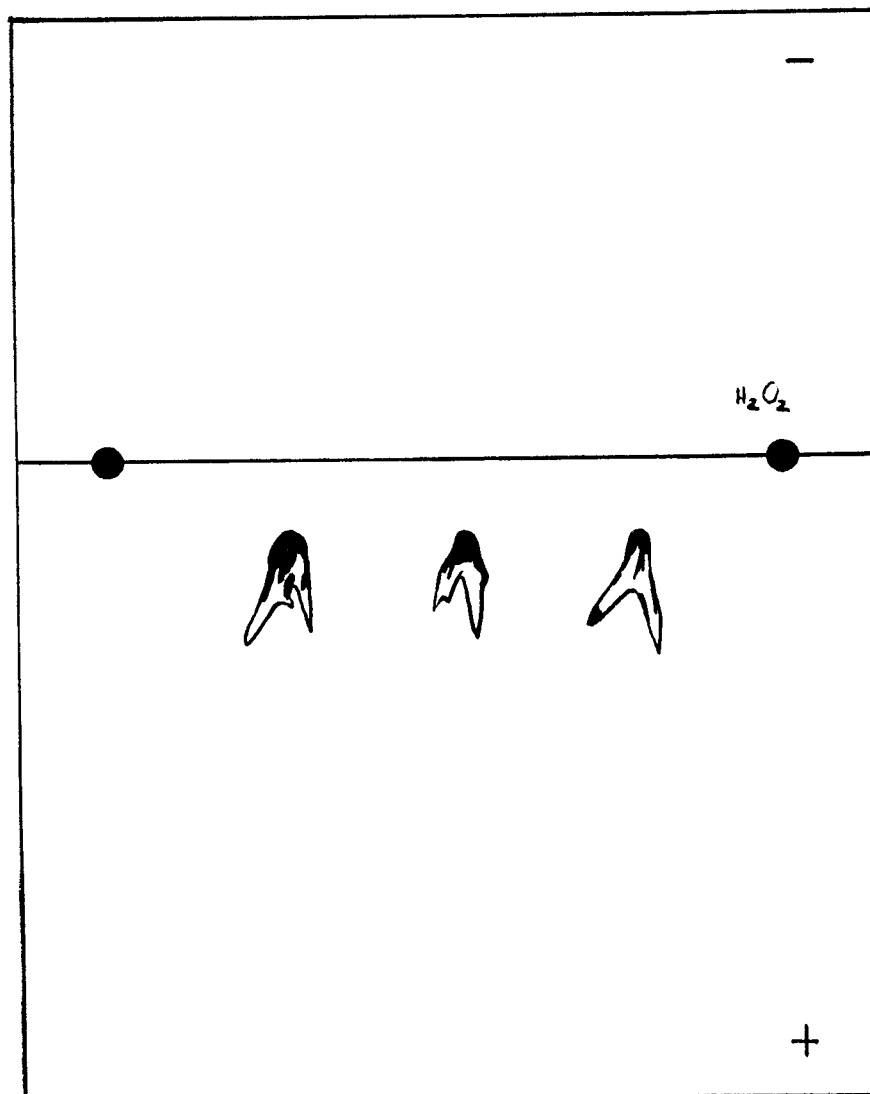
тија натопени со електролит. Меѓу нив и лентата за електрофореза стававме целофанска лента за да ја спречиме електроосмозата [10]. Работен електролит беше, како што веќе е спомнато, растворот од амониум ацетат во глацијална оцетна киселина што имаше $\text{pH}=3,1$. Ваквата pH вредност, како и концентрацијата на амониум ацетатот беа исти како и во растворот на испитуваниот комплекс. Електролитот го стававме во специјални кади во кои беа потопени и електродите од платина. Електрофорезата ја водевме со потенцијален градиент од 6 V/cm и средна јачина на струјата од $15,6 \text{ mA}$ во тек на 40 min . Третманот на лентите по завршената електрофореза беше ист како и при високонапонската електрофореза.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

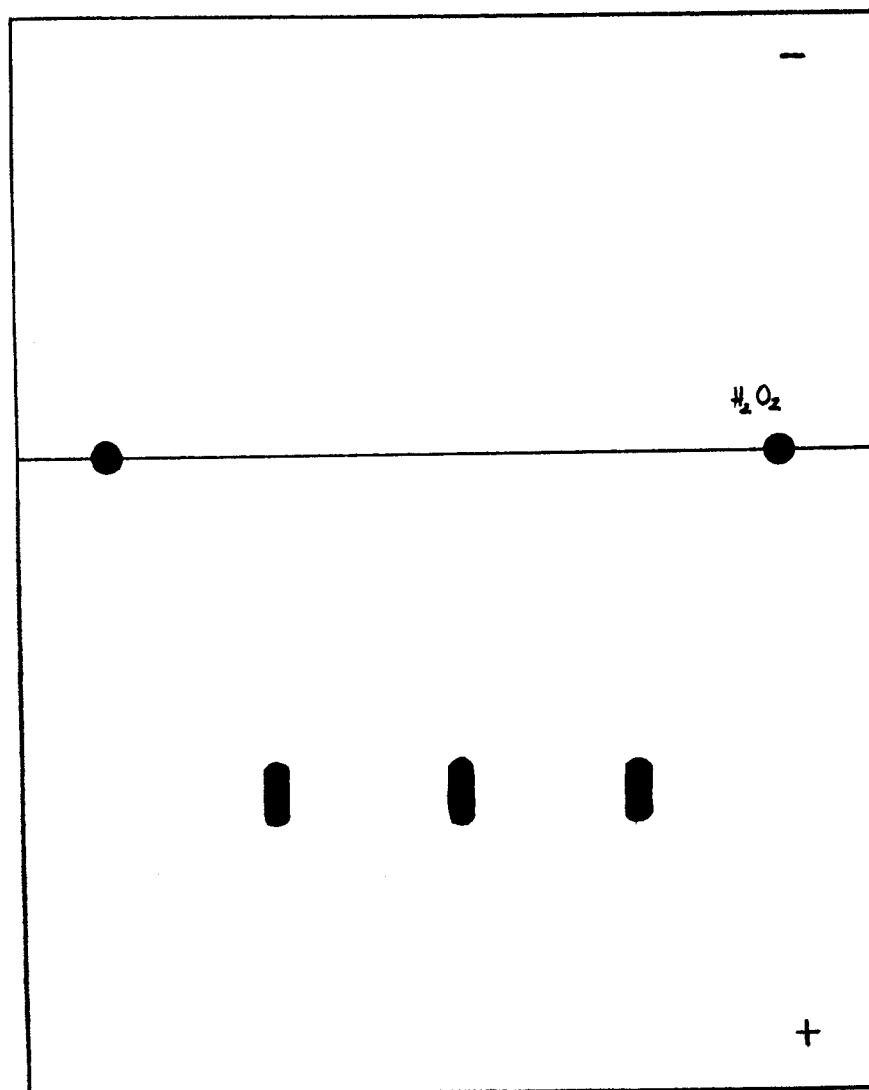
Како што веќе спомнавме, испитувањата со ултравиолетова и видлива спектроскопија покажаа дека во раствори од паладиум ацетат и едновалентни метални ацетати доаѓа до некаква реакција, но требаше да се утврди дали притоа се образуваат комплексни јони и каков е нивниот полнеж. Електрофоретските испитувања ни овозможија да го решиме овој проблем.

Испитувањата отпрвин ги водевме при $\text{pH}=4,1$, затоа што при ваквите pH вредности спроводливоста на електролитот е поголема и не доаѓа до прекумерно загревање [5]. Меѓутоа, како што се гледа од Сл. 1, дамките од паладиум што се добиваат на а н о д н о т о поле се развлечени и концентрацијата на паладиум јодидот низ нив не е рамномерна. Добивме впечаток дека комплексот на паладиум на извесно растојание од стартот (најтемниот дел од дамката) се хидролизирал (веројатно со образување и исталожување на паладиум хидроксид), така што натамошното движење му било прекинато. Ова би било во согласност и со испитувањата на Brandon и Claridge [4], како и Спиревска [11].

Поради тоа нашите натамошни испитувања ги вршевме при $\text{pH}=2,9$, односно при таква киселост при која, врз основа на спектрофотометриските испитувања [6], бевме сигурни дека се образува испитуваното соединение. Изгледот на лентата, по развивањето на дамките, е прикажан на Сл. 2. Може да се види дека дамките се убаво оформени и рамномерно обоени. Исто така се гледа дека и во овој случај паладиумот го идентифициравме на а н о д н о т о поле (средното растојание беше $6,15 \text{ cm}$ од стартот), додека водородниот пероксид не патувал под дејството на електричното поле, така што е јасно дека не дошло до електроосмоза (дамките од H_2O_2 се наоѓаат на стартот).



Сл. 1. Шематски приказ на изгледот на дамките по завршената високонапонска електрофореза водена при $pH = 4,1$ (црните кругови се дамки од H_2O_2).



Сл. 2. Шематски приказ на изгледот на дамките по завршената високонапонска електрофореза водена при $pH = 2,9$ (црните кругови се дамки од H_2O_2).

За споредба направивме и неколку електрофоретски испитувања работејќи под исти услови, само што на стартот, наместо раствор од паладиум ацетат, нанесувавме раствори од $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ и $\text{Cd}(\text{OAc})_2$, соединенија за кои се знае [12, 13] како реагираат, при дадените услови, со натриум ацетатот од електролитот. Во согласност со очекувањата, живата ја идентифициравме на стартот ($\text{Hg}(\text{II})$) не образува, со ацетатни јони, комплекси со координационен број поголем од 2), а кадмиумот и оловото ги идентифициравме на катодното поле (при условите на електрофорезата доаѓа, како што било покажано [13], до дисоцијација на $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ односно $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ до $\text{Cd}(\text{OAc})^+$ односно $\text{Pb}(\text{OAc})^+$).

Очигледно, според тоа, е дека патувањето на паладиумовото соединение кон анодата е резултат од образување на комплекс што содржи *иовекс* *ог два* ацетатни лиганди на секој централен паладиумов јон. Најпростата формула на овој комплекс би била $\text{Na}_x^+[\text{Pd}(\text{OAc})_{2+x}]^{x-}$, а би можело да се работи и за димерни или тримерни форми (последниве се присутни [1] во раствори на паладиум(II) ацетатот).

Веќе во уводот беа истакнато дека реакцијата на амониум ацетат со паладиум ацетат во глацијална оцетна киселина протечуваше, како што покажаа спектрофотометриските мерења [6], поинаку одошто онаа на натриум (или калиум) ацетат при истите услови. Беше утврдено дека отпрвин се воспоставува рамнотежа идентична со онаа до која доведува реакцијата на паладиумацетат и алкалните ацетати, но образуваниот комплекс (со состав, веројатно, и во овој случај $(\text{NH}_4)_x[\text{Pd}(\text{OAc})_{2+x}]$) трпи, во текот на времето, и натамошни измени, доведувајќи, конечно, до образување на безбојно соединение чиј состав требаше да се утврди. Нанесувајќи на лентата за нисконапонска електрофореза определено количество од растворот на ова соединение, бевме во состојба, по извршената електрофореза, паладиумот да го идентифицираме пак на анодното поле (на средно растојание од околу 2 cm од стартот), што покажа дека и во овој случај се работи за негативно наелектризиран комплексен јон.

Добиените експериментални резултати, пред сè овие добиени со електрофореза, за реакцијата на паладиум ацетат со натриум ацетат и на онаа со амониум ацетат може, се чини, да се објаснат на два начини. Од една страна, при реакцијата со натриум ацетат можно е да се образува, како конечен продукт, тетраацетатопаладатен јон (што е логично со оглед на преминацијата на комплекси на паладиум со координационен број 4), а во случај на реакција со амониум ацетат да се образува првин ваков комплекс, за да дојде потоа до делумна замена на ацетатните јони со координирани молекули амонијак и образување на

комплексен јон со состав $[\text{Pd}(\text{OAc})_3\text{NH}_3]^-$. Од друга страна, пак, можно е конечниот продукт на реакцијата со амониум ацетат да биде тетраацетатопаладатен јон, а при експерименталните услови што ние ги имавме во реакцијата со натриум ацетат, да се образува триацетатопаладатен јон, кој, за да се запази тетракоординацијата на паладиумот, не може да биде мономерен. Иако ние порано [14] се определивме за првата можност, ни се чини дека експерименталните резултати може да бидат и поинаку интерпретирани, така што овие реакции, пред сè онаа со амониум ацетатот, заслужуваат да бидат и понатаму испитувани.

Благодарност. Авторите сакаат да ја изразат својата благодарност на институциите (Институтот за примена на нуклеарната енергија во земјоделството и сточарството во Белград и Лабораторијата на Интерната клиника на Медицинскиот факултет во Скопје) и на нивните раководители и колеги за овозможувањето експерименталниот дел од работата да биде таму изведен. На м-р Тереза Шурањи ѝ се заблагодаруваме за корисните дискусии, а еден од нас (Л. Ш.) најтопло ѝ благодарни за Заедницата на научните дејности во Скопје за финансиската поддршка.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell, J. R. Heffer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3632.
2. A. C. Skapski, M. L. Smart, *Chem. Comm.* **1970**, 658.
3. Л. Шоптрајанова, Б. Шоптрајанов, *II Југословенски конгрес за индустриска хемија, Синописи*, II-47, Скопје, 1976.
4. R. W. Brandon, D. V. Claridge, *Chem. Comm.* **1968**, 677.
5. V. Vajand, M. Jaredić, I. Spirovska, M. Milovanov, R. Džudović, *Lukralile Celei de a III-a conferinta nationale de chimie analitica* **1**, 183 (1971).
6. В. Вајганд, Л. Шоптрајанова, *IV Собешување на хемичариите и технолозиите на Македонија, III Собир „Наука-својопанство“*, Синописи, стр. 28, Скопје, 1974.
7. M. D. Lederer, *Introduction to Paper Electrophoresis*, Elsevier, Amsterdam, 1957.
8. M. Mutnianski, *Z. Anal. Chem.* **38**, 220 (1896).
9. S. E. Wood, H. H. Strain, *Anal. Chem.* **26**, 1869 (1954).
10. H. Michl, *Monatsh. Chem.* **83**, 737 (1952).
11. I. Spirevska, *Magistarski rad*, Beograd, 1976.
12. P. Maphapatra, S. Aditya, B. Praset, *J. Indian Chem. Soc.* **30**, 509 (1953).
13. Т. Шурани, *Magistarski rad*, Beograd, 1968.
14. Л. Шоптрајанова, *Magistarski rad*, Beograd, 1975.

ABSTRACT

ELECTROPHORETIC STUDY OF SOME PALLADIUM(II) ACETATE
COMPLEXES

V. Vajgand* and L. Šoptrajanova*

** Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University**** Faculty of Chemistry, University „Kiril and Metodij“ — Skopje*

High-voltage electrophoresis was used to study the product formed, in the course of the electrophoresis process, between palladium(II) acetate and sodium acetate, whereas low-voltage electrophoresis was employed in the study of the reaction taking place between palladium(II) acetate and ammonium acetate. In both reactions the products are negatively charged complex ions whose possible structure is discussed.

ABSTRACT

ELECTROPHORETIC STUDY OF SOME PALLADIUM(II) ACETATE COMPLEXES

V. Vajgand* and L. Šoptrajanova*

** Institute of Chemistry, Faculty of Science, Belgrade University**** Faculty of Chemistry, University „Kiril and Metodij“ — Skopje*

High-voltage electrophoresis was used to study the product formed, in the course of the electrophoresis process, between palladium(II) acetate and sodium acetate, whereas low-voltage electrophoresis was employed in the study of the reaction taking place between palladium(II) acetate and ammonium acetate. In both reactions the products are negatively charged complex ions whose possible structure is discussed.