

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИХИНОЛИНОВЫХ
КОМПЛЕКСОВ СВИНЦА И КАДМИЯ В СМЕСИ
БЕНЗОЛ — ЭТАНОЛ (МЕТАНОЛ) И ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ
УГЛЕРОД — ЭТАНОЛ (МЕТАНОЛ)

Ю. А. КАРБАИНОВ, Т. И. БУРМИСТРОВА

(Представлена научным семинаром кафедры аналитической химии)

Для определения состава и констант нестойкости комплексных ионов из полярнографических данных использовали, как и ранее [1], метод Дефорда и Юма [2]. Применение метода Дефорда и Юма для изучения состава и констант нестойкости комплексных ионов возможно только при наличии обратимого процесса восстановления последних на ртутном каплющем электроде. Проверка обратимости производилась нами по уравнению обратимой полярнографической волны путем построения зависимости $\lg \frac{i}{i_d - i} - (-\varphi)$. Обработка полярнограмм в этих координатах пока-

зала, что угловые коэффициенты прямых $\lg \frac{i}{i_d - i} - (-\varphi)$ близки к теоретическому значению, равному $\frac{0,059}{n}$. При изменении concentra-

ции оксихинолина в интервале $0,0035 \div 0,0535$ моль/л в смеси бензол — этанол для кадмия и свинца угловые коэффициенты изменяются в интервале $0,026 - 0,036$. В этих же условиях смеси четыреххлористый углерод — этанол угловые коэффициенты имеют значение $0,026 - 0,034$. В целом это указывает на обратимый характер электровосстановления оксихинолиновых комплексов свинца и кадмия в изучаемых системах.

Прямая пропорциональная зависимость между предельным током (I_d) и корнем квадратным из значения высоты резервуара со ртутью, найденная в работе, указывает на диффузионную природу предельного тока. Растворы с определенной концентрацией лиганда готовились следующим образом. Отдельно готовился $0,2$ N раствор NH_4NO_3 в этаноле (метаноле), а также растворы оксихинолина определенной концентрации в бензоле или четыреххлористом углероде. Оксихинолин и четыреххлористый углерод предварительно очищались по методикам, описанным в [3—4]. Приготовленные растворы смешивались в соотношении $1:1$. В полученную смесь вводилась добавка стандартного раствора свинца или кадмия так, чтобы концентрация их в смеси была равной $1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Приготовленные растворы выдерживались $1-2$ суток. Перед опытом рабочий раствор в объеме 5 мл переносился в электролитическую ячейку и интенсивно перемешивался азотом в течение $5-10$ мин, после чего снималась полярнографическая волна. Опыт повторялся $3-4$ раза и рассчитывалось среднее значение потенциалов полуволн.

Таблица 1
Состав и константы нестойкости
комплексов свинца и кадмия

Бензол — этанол

$\text{Pb}[\text{OX}]^+$	$\text{Pb}[\text{OX}]_2$	$\text{Pb}[\text{OX}]_3^-$	$\text{Pb}[\text{OX}]_4^{--}$
$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cd}[\text{OX}]^+$	$\text{Cd}[\text{OX}]_2$	$\text{Cd}[\text{OX}]_3^-$	$\text{Cd}[\text{OX}]_4^{--}$
$1,7 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-9}$

Бензол — метанол

$\text{Pb}[\text{OX}]^+$	$\text{Pb}[\text{OX}]_2$	$\text{Pb}[\text{OX}]_3^-$	$\text{Pb}[\text{OX}]_4^{--}$
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cd}[\text{OX}]^+$	$\text{Cd}[\text{OX}]_2$	$\text{Cd}[\text{OX}]_3^-$	$\text{Cd}[\text{OX}]_4^{--}$
$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-9}$

Четыреххлористый углерод — этанол

$\text{Pb}[\text{OX}]^+$	$\text{Pb}[\text{OX}]_2$	$\text{Pb}[\text{OX}]_3^-$	$\text{Pb}[\text{OX}]_4^{--}$
$3,3 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cd}[\text{OX}]^+$	$\text{Cd}[\text{OX}]_2$	$\text{Cd}[\text{OX}]_3^-$	$\text{Cd}[\text{OX}]_4^{--}$
$2,0 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$

Четыреххлористый углерод — метанол

$\text{Pb}[\text{OX}]^+$	$\text{Pb}[\text{OX}]_2$	$\text{Pb}[\text{OX}]_3^-$	$\text{Pb}[\text{OX}]_4^{--}$
$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
$\text{Cd}[\text{OX}]^+$	$\text{Cd}[\text{OX}]_2$	$\text{Cd}[\text{OX}]_3^-$	$\text{Cd}[\text{OX}]_4^{--}$
$7,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$

В изученном интервале изменений концентраций лиганда были получены полярографические волны с ясно выраженной областью диффузионного тока. С увеличением концентрации лиганда потенциалы полуволн смещаются в отрицательную сторону. Зависимость $\Delta\varphi_{1/2} - f(\lg C_{\text{л}})$ выражается характерной кривой, указывающей на ступенчатый характер комплексообразования.

Функции Ледена $F_0(x)$, $F_1(x)$ и $F_2(x)$ для свинца и кадмия выражаются кривыми линиями, функция $F_3(x)$ — прямой, под некоторым углом к оси $C_{\text{л}}$. Такой характер кривых соответствует наличию четырех комплексных соединений с координационными числами, соответственно равными 1, 2, 3, 4.

В табл. 1 представлены найденные из опыта значения констант нестойкости оксихинолиновых комплексов свинца и кадмия в смеси бензол — этанол (метанол) и четыреххлористый углерод — этанол (метанол).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Известия ТПИ, т. 174, Томск, изд-во ТГУ, 1971, 24.
2. D. D. Deford, D. N. Hume. J. Amer. Chem. Soc., 73, 5321 (1951).
3. А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тулс. Органические растворители. М., ИЛ, 1958.
4. С. И. Синякова, А. Г. Дударева, И. В. Макарова, М. Н. Талалиева. Сб. «Методы анализа химических реактивов и препаратов». Вып. 5—6, М., ИРЕА, 1963.