

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИТИЗОНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ СВИНЦА И КАДМИЯ В СМЕСИ ХЛОРОФОРМ—МЕТАНОЛ И ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СВИНЦА И КАДМИЯ В СМЕСИ ЭТИЛАЦЕТАТ—МЕТАНОЛ

Ю. А. КАРБАИНОВ, А. Г. СТРОМБЕРГ

Исследования ряда авторов [1—7] показывают, что растворитель не остается индифферентным в процессе комплексообразования, а оказывает существенное влияние на устойчивость и состав комплексных соединений. Изучение этого влияния, особенно влияния неводного растворителя на состав и константы нестойкости комплексных соединений, имеет большое значение как для аналитической химии, так и для теории растворов. В связи с этим, а также в связи с разработкой метода экстракционной АПН в работе была поставлена задача: изучить состав и устойчивость дитизоновых комплексов свинца и кадмия в смеси хлороформ-метанол и диэтилдитиокарбаматных комплексов свинца и кадмия в смеси этилацетат-метанол в широком интервале изменений концентрации лиганда. В случае последовательного комплексообразования определение состава и констант нестойкости из полярографических данных при наличии обратимого процесса электровосстановления производится методами расчета Дефорда и Юма [8] или Яцимирского [9].

Уравнение, выведенное Дефордом и Юмом, имеет следующий вид:

$$(\varphi_{1/2})_c = (\varphi_{1/2})_u - \frac{R_T}{2F} \ln \left(1 + \frac{c_L}{K_1} + \frac{c_L^2}{K_2} + \dots + \frac{c_L^n}{K_n} \right),$$

где $(\varphi_{1/2})_c$ — потенциал полуволны комплексного иона;

$(\varphi_{1/2})_u$ — потенциал полуволны простого иона;

c_L — концентрация лиганда;

K_i — константа нестойкости комплексного иона.

Решение этого уравнения дается графическим путем по методу Ледена [10], смысл которого заключается в следующем: по уравнению

$$(\Delta\varphi_{1/2})_c = -b \lg F_0$$

находится значение функции F_0 . Найдя F_0 по опытным данным, строится график $F_0 = f(c_L)$, из которого находят значение константы нестойкости K_1 , исходя из соотношения

$$\left(\frac{dF_0}{dc_L} \right)_{c_L=0} = K_1.$$

Аналогично строятся графики в других координатах $F_1 = f(c_L)$; $F_2 = f(c_L)$ и т. д., причем $F_1 = \frac{F_0 - 1}{c_L}$; $F_2 = \frac{F_1 - K_1}{c_L}$ и находят значения K_2 ; K_3 ; K_4 и т. д.

В своей работе мы использовали метод Дефорда и Юма, который является более точным, чем метод Яцимирского. Как уже говорилось выше, применение метода Дефорда и Юма для изучения состава и констант нестойкости комплексных ионов возможно лишь при наличии обратимого процесса электровосстановления последних на ртутном каплюющем электроде. Проверка обратимости производилась нами по уравнению обратимой полярографической волны путем построения графиков

$$\varphi - \lg \frac{i}{I-i}.$$

Обработка полярограмм в этих координатах показала, что угловые коэффициенты прямых $\varphi - \lg \frac{i}{I-i}$, хотя несколько и возрастали по мере увеличения концентрации лиганда, тем не менее оставались близкими к теоретическому значению, равному $\frac{0,059}{z}$. При изменении концентрации дитизона в смеси в интервале $6,24 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л угловые коэффициенты $\varphi - \lg \frac{i}{I-i}$ менялись 0,031—0,036, в случае диэтилдитиокарбамата натрия ($0,0045 \div 0,12$ моль/л) $\text{tg} \nu = 0,031 \div 0,033$. В целом это указывает на обратимый характер электровосстановления дитизоновых комплексов свинца и кадмия из смеси хлороформ—метанол, а также диэтилдитиокарбаматных комплексов свинца и кадмия из смеси этилацетат—метанол и на то, что в электродной реакции участвуют два электрона.

Зависимость между предельным током (I_k) ионов свинца и кадмия и корнем квадратным из значения высоты резервуара со ртутью пропорциональная [11], что указывает на диффузионную природу предельного тока.

Растворы с определенной концентрацией лиганда готовились следующим образом. Отдельно готовились растворы дитизона в хлороформе и диэтилдитиокарбамата натрия в этилацетате различных концентраций, а также 0,2 N раствор NH_4NO_3 в метаноле (последний использовался в опытах в качестве индифферентного электролита). Дитизон, диэтилдитиокарбамат, хлороформ и этилацетат предварительно тщательно очищались по методикам, описанным в [12—13]. Приготовленные порознь растворы смешивались в соотношении 1:1. В полученную смесь заранее вводилась добавка стандартного раствора свинца или кадмия так, чтобы концентрация этих элементов в смеси была равной $1 \cdot 10^{-3} - 9,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Перед опытом рабочий раствор в объеме 10 мл переносился в ячейку для полярографирования и интенсивно перемешивался азотом в течение 20—30 минут, после чего снималась катодная полярографическая волна. Опыт повторялся три—четыре раза, и рассчитывалось среднее значение потенциалов полуволн и высоты волны. Концентрация диэтилдитиокарбамата натрия менялась в интервале 0,0045—0,154 моль/л, концентрация дитизона в интервале $6,24 \cdot 10^{-4} - 4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Мы не взяли более широкий интервал изменений концентрации дитизона, потому что при концентрациях дитизона выше $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л на полярографических волнах появлялись максимумы, подавить которые представляло большую трудность. В нашем же случае исследования проводились в отсутствие поверхностно-активных веществ, подавляющих максимумы.

Во всем интервале изменений концентраций лиганда удалось получить четкие полярографические волны без максимумов с ясно выражен-

ной областью диффузионного тока. С увеличением концентрации лиганда потенциалы полуволны смещаются в отрицательную сторону. Зависимость $(\Delta\varphi_{1/2})_c = f(\lg c_{\text{л}})$ (рис. 1 и 2) выражается характерной кривой, указывающей на ступенчатый характер комплексообразования.

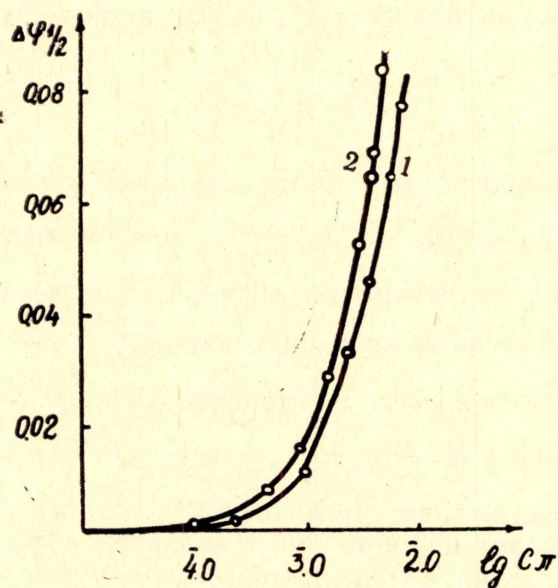


Рис. 1. Зависимость $\Delta\varphi_{1/2}$ от $\lg c_{\text{л}}$. Дитизон. Кривая 1 — свинец; 2 — кадмий

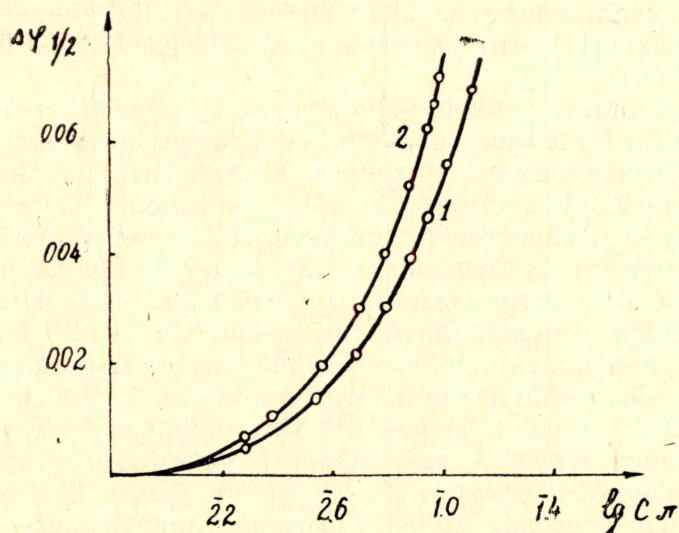


Рис. 2. Зависимость $\Delta\varphi_{1/2}$ от $\lg c_{\text{л}}$. Диэтилдитиокарбамат натрия. Кривая 1 — свинец; 2 — кадмий

Функции $F_0(x)$, $F_1(x)$ и $F_2(x)$ как в случае свинца, так и в случае 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 $P=1, 2, 3, 4$.

В табл. 1 представлены значения констант нестойкости дитизоновых комплексов свинца и кадмия в смеси хлороформ-метанол, а также

Таблица 1

Состав и константы нестойкости комплексов свинца и кадмия

$[\text{Pb}(\text{Dz})]^+$	$[\text{Pd}(\text{Dz})_2]$	$[\text{Pb}(\text{Dz})_3]^-$	$[\text{Pb}(\text{Dz})_4]^{--}$	$[\text{Cd}(\text{Dz})]^+$	$[\text{Cd}(\text{Dz})_2]$	$[\text{Cd}(\text{Dz})_3]^-$	$[\text{Cd}(\text{Dz})_4]^{--}$
$2,37 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-11}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$3,01 \cdot 10^{-6}$	$2,38 \cdot 10^{-9}$	$7,05 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Pb}(\text{DDK})]^+$	$[\text{Pb}(\text{DDK})_2]$	$[\text{Pb}(\text{DDK})_3]^-$	$[\text{Pb}(\text{DDK})_4]^{--}$	$[\text{Cd}(\text{DDK})]^+$	$[\text{Cd}(\text{DDK})_2]$	$[\text{Cd}(\text{DDK})_3]^-$	$[\text{Cd}(\text{DDK})_4]^{--}$
$3,5 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$6,65 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2,54 \cdot 10^{-3}$	$2,38 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-7}$

диэтилдитиокарбаматных комплексов этих элементов в смеси этилацетат-метанол в изученном интервале изменений концентраций лиганда. Из сравнения данных по константам нестойкости комплексов свинца и кадмия видно, что устойчивость комплексов кадмия несколько выше устойчивости соответствующих комплексов свинца. С другой стороны, устойчивость оксихинолиновых [11] и ДДК — комплексов свинца и кадмия примерно одна и та же, но ниже устойчивости соответствующих дитизионовых комплексов свинца и кадмия.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Маркман, Я. И. Турьян. Журн. общей химии, 22, 1926 (1952).
 2. Я. И. Турьян. ДАН СССР, 102, 295 (1955).
 3. Я. И. Турьян. Журн. аналит. химии, 11, 71 (1956).
 4. А. М. Васильев, В. И. Проухин. Журн. аналит. химии, 6, 218 (1951).
 5. А. М. Голуб. Укр. хим. журнал, 19, 205 (1953).
 6. Я. И. Турьян. Журн. неорг. химии, 10, 2340 (1956).
 7. Я. И. Турьян, Р. Я. Штипельман. Журн. неорг. химии, 4, 808 (1959).
 8. D. D. Deford, D. N. Hume, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5321 (1951).
 9. К. Б. Яцимирский. Сб. статей по общей химии, М., АН СССР, 1953, стр. 193.
 10. J. Ledep. Z. phys. chem., 188A, 160 (1941).
 11. Ю. А. Карбаинов, А. Г. Стромберг. Известия Томск. политехн. ин-та (в печати).
 12. Сб. «Методы анализа веществ особой чистоты и монокристаллов», Харьков, 1962, стр. 7.
 13. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. Органические растворители, ИЛ, 1958, стр. 391.
-