

CCA-143

546.817-86:547.29:545.33:543.876:53.081

Polarografska studija olovnih monokarboksilato-kompleksa. I. Konstante stabilnosti kompleksa*

V. Klemenčić** i I. Filipović

Zavod za anorgansku kemiju Tehnološkog fakulteta
Sveučilišta u Zagrebu

Primljeno 10. travnja 1959.

Polarografskom metodom određene su konstante stabilnosti olovnih monokarboksilato-kompleksa u vodenim otopinama. Dobile su ove vrijednosti: formijato-kompleksi $K_1 = 27$, $K_2 = 47$ i $K_3 = 42$; acetato-kompleksi $K_1 = 180$, $K_2 = 750$ i $K_3 = 1350$; monokloracetato-kompleksi $K_1 = 22$, $K_2 = 40$ i $K_3 = 42$; propionato-kompleksi $K_1 = 180$, $K_2 = 1320$ i $K_3 = 2200$; butirato-kompleksi $K_1 = 190$, $K_2 = 1000$, $K_3 = 2000$ i $K_4 = 1800$; *n*-valerato-kompleksi $K_1 = 190$, $K_2 = 1500$, $K_3 = ?$ i $K_4 = 5358$; *izo*-valerato-kompleksi $K_1 = 190$, $K_2 = 1500$, $K_3 = ?$ i $K_4 = 3770$. Ustanovljeno je, da postoji odnos između bazičnosti i veličine liganada i stabilnosti odgovarajućeg monokarboksilato-kompleksa, t. j. da usporedno s porastom bazičnosti i veličine monokarboksilat-iona u većini slučajeva raste i stabilnost kompleksa.

Od olovnih monokarboksilato-kompleksa do sada je u literaturi publicirano više radova samo o kompleksima s acetatom¹⁻⁵; kompleksi s formijatom^{6,7}, propionatom⁸ i monokloracetatom^{9,10} vrlo su malo obrađivani, a o ostalim monokarboksilato-kompleksima (butiratima i valeratima) nema u literaturi podataka. U većini slučajeva različiti su autori dobili različite rezultate, čak i kod primjene istih metoda. Zbog toga se pristupilo ispitivanju olovnih monokarboksilato-kompleksa, od formijata do valerata, polarografskom metodom, kako bi se dobili podaci o utjecaju bazičnosti aniona te duljine i razgranatosti lanca na broj liganada i stabilnost nastalih kompleksa¹¹.

EKSPERIMENTALNI DIO

Polarografski uređaj. Mjerenja su izvršena Leyboldovim polarografom (model 35). Zrcalni galvanometar imao je osjetljivost $6,2 \times 10^{-9}$ A/mm/m. Perioda njihanja za 90% otklona iznosila je 2,5 sek. Napon na mostu polarografa bio je 1018,4 mV, što je prije svakoga mjerenja kontrolirano normalnim Weston elementom. Na taj je način razmak apscisa na snimljenom polarogramu odgovarao $1018,4/20 = 50,9$ mV.

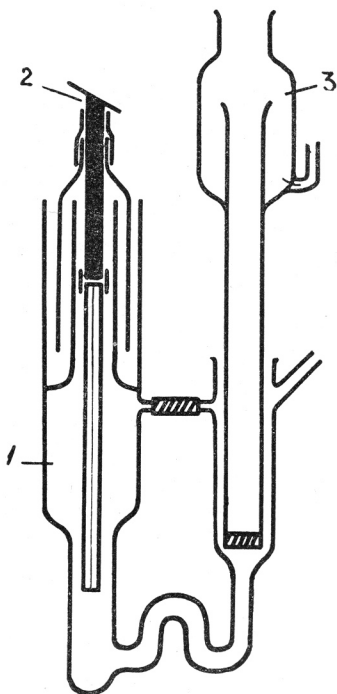
Upotrebljavane su dvije, t. zv. termometar-kapilare, od kojih je jedna imala brzinu istjecanja žive $m = 2,53$ mg/sek i vrijeme kapanja $t = 2,39$ sek, a druga $m = 1,71$ mg/sek i $t = 2,14$ sek kod 50 cm visine živina stupca iznad otvora kapilare, mjereno kod potencijala 407,2 do 559,9 mV prema zasićenoj kalomelovoj elektrodi (z. k. e.).

* Izvadak iz dijela doktorske disertacije Vanje Klemenčić

** Zavod za tehnologiju Ekonomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Polarografska ćelija, koja je upotrebljena kod svih mjerenja, prikazana je na sl. 1. Sastoji se od dva dijela: dio za kapajuću živinu katodu i dio za usporednu vanjsku anodu. Oba dijela spojena su na donjem kraju s cijevi u obliku sifona, a u gornjem dijelu putem gumene cijevi, koja se može po volji zatvoriti metalnom štipaljkom. Takva konstrukcija polarografske ćelije onemogućuje preveliku difuziju elektrolita usporedne vanjske anode u ispitivanu otopinu oko kapilare kapajuće živine katode. Na taj način ne može, za vrijeme jednog mjerenja, nastati promjena u potencijalu kapajuće živine katode — zbog dodifundiranog elektrolita vanjske anode.

Kao vanjska anoda upotrebljena je kalomelska elektroda. Konvencionalna kalomelska elektroda sa zasićenom otopinom kalijeve klorida nije dala rezultate, koji bi se mogli reproducirati i to zbog taloženja kalijeve perklorata na dodirnoj plohi s otopinom natrijeve perklorata kao osnovnog elektrolita. Zbog toga je u kalomelskoj elektrodi najprije upotrebljena otopina od 1 M natrijeve perklorata i 0,1 M natrijeve klorida, koje je potencijal bio $+0,100$ V prema z.k.e.¹² Zbog nestabilnosti njezina potencijala pri duljoj upotrebi prešlo se, međutim, na rad s kalo-



Sl. 1. Polarografska ćelija: 1 posudica, 2 kapajuća elektroda s kapilarem i zvonom, 3 vanjska anoda.

Fig. 1. Polarographic cell: 1 vessel, 2 dropping electrode with capillary tube and bell-shaped cover, 3 external anode.

melskom elektrodom sa zasićenom otopinom natrijeve klorida. Potencijal te elektrode nalazi se unutar 1 mV potencijala konvencionalne elektrode kod 25°C⁵, pa su se tako izmjereni potencijali kapajuće živine katode odnosili na konvencionalnu elektrodu unutar točnosti mjerenja potencijala u polarografiji. Spojna cijev kalomelske elektrode bila je ispunjena 3%-tnim gelom agar-agara u zasićenoj otopini natrijeve klorida. Na vrhu cijevi bio je stakleni filtar poroznosti G4.

Kisik je istjeran iz ispitivane otopine strujom vodika, koji je prethodno očišćen u 5%-tnoj otopini pirogalola u 25%-tnoj otopini kalijeve lužine. Za vrijeme mjerenja vodik je provoden iznad otopine.

Za vrijeme mjerenja polarografska se ćelija s ispitivanom otopinom nalazila u vodenom termostatu kod temperature od $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Rad s polarografskom posudicom odvija se ovako: u anodni dio posudice stavi se kalomelska elektroda, štipaljkom se zatvori gumena spojna cijev između oba dijela posudice, a zatim se kroz donju cijev u obliku sifonaпусти lagana struja vodika. Nato se doda oko 10 ml ispitivane otopine, koja zbog provođenja vodika ne može doći u dodir s anodom. Pošto smo 20 do 30 minuta provodili vodik, postavi se kapajuća živina elektroda; nakon 5 minuta ukloni se štipaljka sa spojne gumene cijevi, pri čemu ispitivana otopina dođe u dodir s anodom, a struja vodika prolazi sada iznad ispitivane otopine, dokle god traje mjerenje.

Kemikalije i otopine za ispitivanje. Kemikalije za pripremu otopina bile su kemijski čiste (*pro analysi*) — osim glikolne kiseline, koja je bila čistoće *purum*. Koncentracija olova, u obliku olovnog nitrata, bila je u svim ispitivanim otopinama 0,4 mM. Koncentracije monokarboksilat-iona varirane su od 0 do 3 M. Da se suzbije hidroliza monokarboksilato-kompleksa, sve ispitivane otopine, osim valerata, sadržavale su konstantnu koncentraciju od 2 M odgovarajuće monokarbonske kiseline. U slučaju slabije topivih valerijanskih kiselina otopine su sadržavale 20%, odnosno 0,1 M slobodne kiseline. Otopine monokarboksilata koncentracije do 1 M sadržavale su odgovarajuću količinu natrijeva perklorata, tako da je njihova ionska jakost održavana konstantnom na 1,00. Koncentriranijim otopinama monokarboksilata nije dodavan natrijev perklorat.

Sve ispitivane otopine sadržavale su 0,005% želatine, iako u nenazočnosti želatine nisu nastajali maksimumi na polarografskim valovima. U nazočnosti želatine bili su polarografski valovi, zbog pravilnijih oscilacija struje, ljepše izraženi.

Mjerenje poluvalnog potencijala i difuzijske struje. Poluvalni potencijal mogao se odrediti na 1 mV točno, a reproducirati se mogao na 1 do 2 mV kod slabijih koncentracija monokarboksilata, a na 2 do 4 mV kod jakih koncentracija, pogotovo valerata i glikolata. S polarograma očitani poluvalni potencijal korigiran je na pad napona $(i_d/2)R$ volta, jer je otpor polarografske ćelije varirao u granicama od 4000 do 6000 ohma. Poluvalni potencijal slobodnog olovnog iona određen je ekstrapolacijom krivulje *poluvalni potencijal — koncentracija monokarboksilata* na koncentraciju monokarboksilata jednaku nuli. Za otopine svih monokarboksilata dobivena je ista vrijednost za poluvalni potencijal slobodnog olovnog iona: $(E_{1/2})_0 = -0,367$ volta prema z. k. e.

Na osnovu difuzijske struje, očitane s polarograma, izračunata je — primjenom Ilkovićeve jednačbe — konstanta difuzijske struje. Ekstrapolacijom krivulje *konstanta difuzijske struje — koncentracija monokarboksilata* na koncentraciju monokarboksilata jednaku nuli dobivene su vrijednosti za konstantu difuzijske struje slobodnog olovnog iona u odgovarajućoj otopini monokarboksilata.

Reverzibilnost elektrodno procesa ispitana je u svim otopinama monokarboksilata. Odnos potencijala (korigiranog za pad napona iR) prema $\log [(i_d - i)/i]$ dao je pravac s nagibom od oko 30 mV, što je dokaz, da je elektrodni proces reverzibilan.

EKSPERIMENTALNI REZULTATI

Za određivanje sastava i konstanta stabilnosti kompleksa upotrebljena je DeFord - Humeova¹³ grafička metoda, jer je riječ o sistemima, u kojima je veći broj kompleksa u ravnoteži. Za pomak poluvalnog potencijala s promjenom koncentracije monokarboksilata vrijedi onda odnos:

$$\log \sum_0^j K_j [A]^j = \frac{n}{0,0591} \left[\left\{ (E_{1/2})_0 - (E_{1/2})_k \right\} + \log \frac{I_0}{I} \right] \quad (1)$$

gde je K_j konstanta stabilnosti j-tog kompleksa; $[A]$ je koncentracija monokarboksilata; n je broj izmijenjenih elektrona u elektrodnom procesu; $(E_{1/2})_0$ je poluvalni potencijal slobodnog (hidratiziranog) iona; $(E_{1/2})_k$ je poluvalni potencijal kompleksno vezanog iona; I_0 je konstanta difuzijske struje

slobodnog (hidratiziranog) iona; I je konstanta difuzijske struje kompleksno vezanog iona. Stavimo li:

$$\sum_0^j K_j [A]^j = F_j ([A]) \quad (2)$$

dobit ćemo:

$$F_j ([A]) = \text{antilog} \left\{ 16,95n \left[(E_{1/2})_o - (E_{1/2})_k \right] + \log \frac{I_o}{I} \right\} \quad (3)$$

Razvijemo li lijevu stranu izraza (2) u red, dobijemo:

$$F_j ([A]) = K_0 + K_1 [A] + K_2 [A]^2 + \dots + K_j [A]^j \quad (4)$$

Uvrstimo li u izraz (3) eksperimentalne vrijednosti za poluvalne potencijale i konstante difuzijske struje za svaku odgovarajuću koncentraciju monokarboksilata, dobijemo vrijednost za prvu funkciju $F_0([A])$:

$$F_0([A]) = \text{antilog} \left\{ 16,95n \left[(E_{1/2})_o - (E_{1/2})_k \right] + \log \frac{I_o}{I} \right\} \quad (5)$$

Stavimo li ove vrijednosti od $F_0([A])$ u graf u zavisnosti od koncentracije monokarboksilata, dobijemo eksponencijalnu krivulju. Ekstrapoliramo li konačno tu krivulju na $[A] = 0$, dobijemo odsječak na ordinati, t. j. konstantu slobodnog iona $K_0 = 1$:

$$\lim_{[A] \rightarrow 0} F_0([A]) = K_0 = 1$$

Kako je K_1 iz izraza (4) prva derivacija od K_0 , smjer funkcije $F_0([A])$, t. j. tangenta na krivulju $F_0([A])$ u $[A] = 0$, daje vrijednost od K_1 . Funkciju $F_1([A])$ dobije se računski iz funkcije $F_0([A])$ iz izraza (4), t. j.:

$$F_1([A]) = \frac{F_0([A]) - K_0}{[A]} \quad (6)$$

Stavimo li tako izračunate vrijednosti od $F_1([A])$ u graf u zavisnosti od koncentracije monokarboksilata, dobijemo krivulju, koja, ekstrapolirana na $[A] = 0$, daje prvu konstantu stabilnosti kompleksa K_1 :

$$K_1 = \lim_{[A] \rightarrow 0} F_1([A])$$

Smjer funkcije $F_1([A])$ daje opet vrijednost od druge konstante stabilnosti kompleksa K_2 , što može poslužiti za kontrolu vrijednosti od K_2 dobivene analognom ekstrapolacijom funkcije $F_2([A])$:

$$F_2([A]) = \frac{F_1([A]) - K_1}{[A]} \quad (7)$$

$$K_2 = \lim_{[A] \rightarrow 0} F_2([A])$$

I tako redom do funkcije $F_j([A])$, odnosno posljednje konstante stabilnosti kompleksa K_j . Posljednja derivacija funkcije $F_j([A])$ predstavlja pravac para-

lelan s osi $[A]$. Na taj način ta funkcija daje i posljednji, t. j. najviši kompleks nazočan u ispitivanoj otopini. Isto tako i konstanta dobivena ekstrapolacijom te funkcije na $[A] = 0$ predstavlja konstantu stabilnosti najvišega kompleksa. Predposljednja funkcija je kosi pravac s pozitivnim koeficijentom smjera. Vidimo, da ovom grafičkom metodom ekstrapolacije krivulje $F_j([A])$ na $[A]=0$ dobijemo točnije konstante prvih kompleksa. Konstante kompleksa s većim brojem liganada sve su nesigurnije, budući da se kod ponovljenog deriviranja neprestano povećava računaska pogreška, te budući da je k tome ekstrapolacija krivulje na $[A] = 0$ sve nesigurnija kod viših kompleksa, koji su sve manje nazočni u blizini $[A] = 0$. Na temelju rasipanja eksperimentalnih točaka i točnosti mjerenja polovalnog potencijala moglo se ustanoviti, da pogreška za prvu konstantu stabilnosti kompleksa (K_1) iznosi: kod formijata i monokloracetata oko $\pm 10\%$, kod acetata, propionata i butirata oko $\pm 20\%$, a kod valerata oko $\pm 30\%$. Kod konstanata odgovarajućih viših kompleksa moramo, dakle, računati s još većim pogreškama.

Na osnovu dobivenih konstanata stabilnosti kompleksa K_j možemo izračunati koncentraciju pojedinog kompleksa za svaku koncentraciju monokarboksilata, odnosno procentni udio olovnog iona vezanog u monokarboksilato-kompleks:

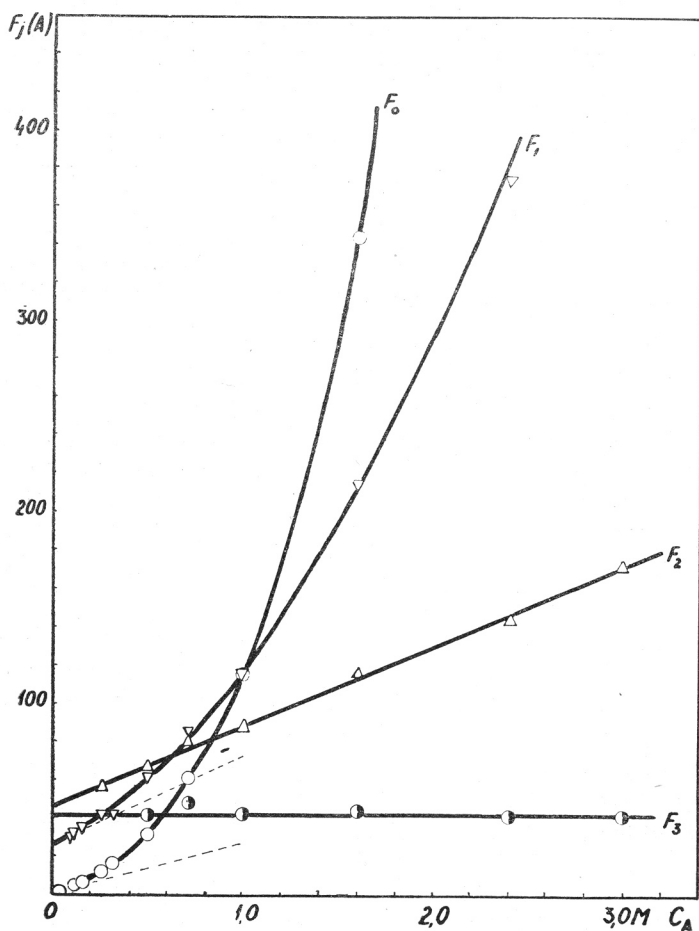
$$100 \frac{[\text{PbA}_j]}{[\text{Pb}]_{\text{tot}}} = 100 \frac{K_j [A]^j}{1 + \sum K_j [A]^j}$$

Otopine formijata, acetata, monokloracetata, propionata i n-butirata. U tablicama od 1 do 5 nalaze se rezultati mjerenja za ove otopine kao i odgovarajuće funkcije $F_j([A])$ i konstante stabilnosti odnosnih monokarboksilato-kompleksa. Na slici 2 stavljene su funkcije $F_j([A])$ u zavisnost od koncentracije formijata. Odsječci na ordinati daju vrijednosti konstanata stabilnosti formijato-kompleksa nazočnih u ispitivanim otopinama. Za ostale monokarboksilate dobiveni su analogni grafovi. Na slikama od 3 do 7 vide se procentni udjeli svakog pojedinog kompleksa kao funkcije koncentracije odgovarajućeg monokarboksilata. U otopinama formijata, acetata, monokloracetata i propionata postoje, dakle, samo tri vrste kompleksa, a u otopinama butirata nalazi se i četvrti kompleks s četiri liganda vezana na olovni ion.

Otopine valerata. U tablicama 6 i 7 nalaze se rezultati mjerenja za otopine *izo*-valerata i *n*-valerata. pH ovih otopina, zbog nazočnosti svega 20%, odnosno 0,1 M slobodne kiseline, znatno je viši (*izo*-valerati pH=5,48 — 7,40 i *n*-valerati pH = 3,70 — 6,50), nego kod otopina od formijata do butirata (formijati pH = 1,58 — 3,60, acetati pH = 2,22 — 5,15, propionati pH = 2,40 — 5,04, butirati pH = 2,46 — 6,08 i monokloracetati pH = 1,12 — 3,15). Zbog toga se može pretpostaviti, da su valerato-kompleksi hidrolizirani. Da u ovakvim otopinama postoje, uz valerato-komplekse, i druge vrste kompleksa (valjda hidroksovalerato-kompleksi), vidi se po krivuljama $E_{1/2} - \log C_A$, koje se nalaze na slikama 8 i 9. U području koncentracije od oko 0,5 do 2 M valerata krivulje $E_{1/2} - \log C_A$ teku horizontalnije, a iznad 2 M valerata teku ponovno strmije linearno. Ovom prijelazu u strmiju krivulju $E_{1/2} - \log C_A$ kod vrlo visoke koncentracije valerata uzrok je po svoj prilici pomak ravnoteže u smislu nastajanja valerato-kompleksa:



Nagib završnog linearnog dijela krivulje $E_{1/2} - \log C_A$ je oko 110 mV po jedinici $\log C_A$, što nekako odgovara vezanju četiriju valerata-iona na jedan olovni ion. Posljednji kompleks u otopinama valerata sadrži, dakle, četiri liganda — kao i kod butirata. Na osnovu pomaka poluvalnih potencijala za taj završni linearni dio krivulje $E_{1/2} - \log C_A$ mogle su se izračunati posljednje konstante stabilnosti *izo*-valerato-kompleksa i *n*-valerato-kompleksa: $K_4 =$



Sl. 2. Funkcije $F_j(A)$ u ovisnosti o koncentraciji formijata.

Fig. 2. The functions $F_j(A)$ plotted against the concentration of formate.

$= 3770$ za *izo*-valerato-kompleks i $K_4 = 5358$ za *n*-valerato-kompleks. Određivanje nižih konstanta stabilnosti kompleksa po DeFord-Humeovoj metodi vrlo je nesigurno zbog hidrolize kompleksa. Zanimarimo li hidrolizu u otopinama koncentracije valerata do 0,5 M, dobijemo, primjenivši DeFord-Humeovu metodu, ove vrijednosti za prvu i drugu konstantu *izo*-valerato i *n*-valerato-kompleksa: $K_1 = 190$ i $K_2 = 1500$ (vidi tablice 6 i 7).

TABLICA 1
Otopine formijata s 2 M slobodne mravlje kiseline

| C_A M | i_d μA | I | $(E_{1/2})_{\text{eksp.}}$ V z. k. e. | $(E_{1/2})_{\text{kor.}}$ V z. k. e. | $F_0(A)$ | $F_1(A)$ | $F_2(A)$ | $F_3(A)$ |
|--------------|------------------|------|--|---|----------|------------|------------|------------|
| 0,0000 | 2,83 | 4,36 | -0,372 | -0,367 | — | — | — | — |
| 0,0135 | 2,65 | 4,08 | -0,376 | -0,371 | 1,37 | 27,1 | — | — |
| 0,0159 | 2,52 | 3,89 | -0,377 | -0,372 | 1,58 | 36,2 | — | — |
| 0,040 | 2,46 | 3,80 | -0,381 | -0,376 | 2,32 | 33,1 | — | — |
| 0,052 | 2,44 | 3,76 | -0,382 | -0,377 | 2,56 | 29,9 | — | — |
| 0,080 | 2,43 | 3,75 | -0,386 | -0,381 | 3,58 | 32,2 | — | — |
| 0,100 | 2,39 | 3,68 | -0,387 | -0,383 | 4,21 | 32,1 | — | — |
| 0,120 | 2,39 | 3,68 | -0,389 | -0,385 | 4,99 | 33,3 | — | — |
| 0,160 | 2,37 | 3,66 | -0,393 | -0,389 | 6,69 | 35,6 | — | — |
| 0,260 | 2,35 | 3,63 | -0,400 | -0,396 | 11,9 | 41,9 | 57,4 | — |
| 0,320 | 2,35 | 3,63 | -0,404 | -0,400 | 15,7 | 42,8 | 49,5 | — |
| 0,500 | 2,35 | 3,62 | -0,413 | -0,409 | 31,5 | 61,0 | 68,0 | 42,0 |
| 0,712 | 2,35 | 3,62 | -0,421 | -0,417 | 61,3 | 84,7 | 81,0 | 47,7 |
| 1,00 | 2,35 | 3,62 | -0,424 | -0,426 | 117 | 116 | 89,2 | 42,2 |
| 1,60 | 2,24 | 3,45 | -0,442 | -0,439 | 345 | 215 | 117 | 44,0 |
| 2,40 | 2,07 | 3,19 | -0,450 | -0,447 | 903 | 376 | 145 | 41,0 |
| 3,00 | 1,91 | 2,94 | -0,459 | -0,457 | 1636 | 545 | 173 | 41,9 |
| | | | | | | $K_1 = 27$ | $K_2 = 47$ | $K_3 = 42$ |

TABLICA 2
Otopine acetata s 2 M slobodne octene kiseline

| C_A M | i_d μA | I | $(E_{1/2})_{\text{eksp.}}$ V z. k. e. | $(E_{1/2})_{\text{kor.}}$ V z. k. e. | $F_0(A)$ | $F_1(A)$ | $F_2(A)$ | $F_3(A)$ |
|--------------|------------------|------|--|---|----------|-------------|-------------|--------------|
| 0,000 | 2,50 | 3,85 | -0,372 | -0,367 | — | — | — | — |
| 0,003 | 2,38 | 3,66 | -0,379 | -0,373 | 1,73 | 244 | — | — |
| 0,010 | 2,13 | 3,29 | -0,386 | -0,380 | 3,32 | 232 | — | — |
| 0,040 | 2,10 | 3,24 | -0,399 | -0,393 | 8,74 | 193 | — | — |
| 0,080 | 2,09 | 3,22 | -0,409 | -0,403 | 19,8 | 235 | — | — |
| 0,100 | 2,09 | 3,22 | -0,413 | -0,407 | 27,7 | 267 | 868 | 1180 |
| 0,120 | 2,07 | 3,19 | -0,415 | -0,410 | 35,6 | 288 | 900 | 1250 |
| 0,160 | 2,07 | 3,19 | -0,421 | -0,416 | 55,2 | 339 | 993 | 1519 |
| 0,212 | 2,06 | 3,18 | -0,426 | -0,421 | 85,8 | 400 | 1038 | 1824 |
| 0,320 | 2,05 | 3,16 | -0,436 | -0,431 | 176 | 545 | 1142 | 1223 |
| 0,460 | 2,05 | 3,16 | -0,445 | -0,440 | 371 | 804 | 1357 | 1319 |
| 0,500 | 2,05 | 3,16 | -0,447 | -0,442 | 439 | 875 | 1390 | 1280 |
| 0,790 | 2,00 | 3,08 | -0,461 | -0,456 | 1339 | 1694 | 1916 | 1349 |
| 1,00 | 1,98 | 3,06 | -0,463 | -0,453 | 2303 | 2302 | 2122 | 1372 |
| 1,50 | 1,85 | 2,86 | -0,482 | -0,478 | 7764 | 5175 | 2329 | 1719 |
| 2,00 | 1,62 | 2,50 | -0,489 | -0,486 | 14641 | 7320 | 3570 | 1410 |
| 3,00 | 1,30 | 2,01 | -0,499 | -0,496 | 47521 | 15840 | 5220 | 1490 |
| | | | | | | $K_1 = 180$ | $K_2 = 750$ | $K_3 = 1350$ |

TABLICA 3
 Otopine monokloracetata s 2 M slobodne monokloroctene kiseline

| C_A M | i_d μA | I | $(E_{1/2})_{\text{eksp.}}$ V z. k. e. | $(E_{1/2})_{\text{kor.}}$ V z. k. e. | $F_0(A)$ | $F_1(A)$ | $F_2(A)$ | $F_3(A)$ |
|--------------|------------------|------|--|---|----------|------------|------------|------------|
| 0,000 | 2,33 | 3,60 | -0,372 | -0,367 | — | — | — | — |
| 0,036 | 2,21 | 3,41 | -0,378 | -0,374 | 1,86 | 23,6 | — | — |
| 0,047 | 2,21 | 3,41 | -0,382 | -0,376 | 2,05 | 22,3 | — | — |
| 0,080 | 2,14 | 3,30 | -0,386 | -0,380 | 3,05 | 25,6 | — | — |
| 0,100 | 2,13 | 3,28 | -0,388 | -0,382 | 3,64 | 26,4 | — | — |
| 0,160 | 2,08 | 3,20 | -0,394 | -0,388 | 5,71 | 29,4 | — | — |
| 0,240 | 2,03 | 3,13 | -0,400 | -0,394 | 9,17 | 34,0 | — | — |
| 0,320 | 1,99 | 3,06 | -0,404 | -0,398 | 13,5 | 39,1 | 53,4 | 41,8 |
| 0,500 | 1,93 | 2,97 | -0,412 | -0,407 | 28,2 | 54,4 | 64,7 | 49,4 |
| 0,800 | 1,85 | 2,85 | -0,422 | -0,417 | 65,4 | 80,4 | 73,0 | 41,2 |
| 1,00 | 1,82 | 2,81 | -0,428 | -0,423 | 107 | 106 | 83,5 | 43,5 |
| 1,60 | 1,70 | 2,62 | -0,441 | -0,436 | 315 | 196 | 109 | 43,1 |
| 2,00 | 1,62 | 2,50 | -0,448 | -0,443 | 545 | 272 | 126 | 43,0 |
| 2,40 | 1,52 | 2,34 | -0,452 | -0,448 | 836 | 348 | 136 | 39,8 |
| 3,00 | 1,37 | 2,11 | -0,458 | -0,454 | 1495 | 498 | 159 | 39,5 |
| | | | | | | $K_1 = 22$ | $K_2 = 40$ | $K_3 = 42$ |

TABLICA 4
 Otopine propionata s 2 M slobodne propionske kiseline

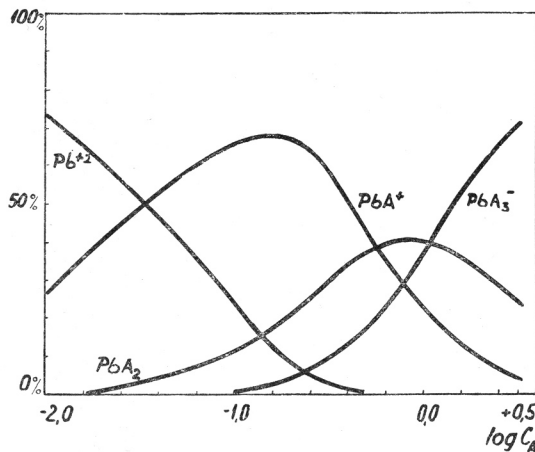
| C_A M | i_d μA | I | $(E_{1/2})_{\text{eksp.}}$ V z. k. e. | $(E_{1/2})_{\text{kor.}}$ V z. k. e. | $F_0(A)$ | $F_1(A)$ | $F_2(A)$ | $F_3(A)$ |
|--------------|------------------|------|--|---|----------|-------------|--------------|--------------|
| 0,0000 | 2,20 | 3,40 | -0,372 | -0,367 | — | — | — | — |
| 0,0035 | 2,13 | 3,28 | -0,378 | -0,372 | 1,56 | 161 | — | — |
| 0,010 | 2,06 | 3,17 | -0,385 | -0,379 | 2,78 | 179 | — | — |
| 0,040 | 1,97 | 3,03 | -0,399 | -0,393 | 8,66 | 191 | — | — |
| 0,080 | 1,93 | 2,98 | -0,410 | -0,404 | 21,3 | 269 | — | — |
| 0,100 | 1,92 | 2,96 | -0,415 | -0,410 | 34,2 | 332 | 1520 | 2200 |
| 0,160 | 1,88 | 2,90 | -0,425 | -0,420 | 73,0 | 450 | 1687 | 2293 |
| 0,260 | 1,85 | 2,86 | -0,436 | -0,431 | 177 | 677 | 1911 | 2269 |
| 0,320 | 1,82 | 2,81 | -0,441 | -0,436 | 260 | 811 | 1971 | 2034 |
| 0,380 | 1,80 | 2,78 | -0,445 | -0,440 | 385 | 1011 | 2189 | 2286 |
| 0,500 | 1,78 | 2,75 | -0,453 | -0,448 | 695 | 1388 | 2416 | 2192 |
| 0,710 | 1,71 | 2,64 | -0,462 | -0,457 | 1498 | 2103 | 2716 | 1966 |
| 1,00 | 1,65 | 2,54 | -0,472 | -0,468 | 3744 | 3743 | 3563 | 2243 |
| 2,00 | 1,35 | 2,08 | -0,493 | -0,489 | 22981 | 11490 | 5655 | 2167 |
| 3,00 | 1,04 | 1,60 | -0,504 | -0,501 | 78241 | 26080 | 8633 | 2438 |
| | | | | | | $K_1 = 180$ | $K_2 = 1320$ | $K_3 = 2200$ |

TABLICA 5

Otopine butirata s 2 M slobodne maslačne kiseline

| C_A M | i_d μA | I | $(E_{1/2})_{eksp.}$ V z. k. e. | $(E_{1/2})_{kor.}$ V z. k. e. | $F_0(A)$ | $F_1(A)$ | $F_2(A)$ | $F_3(A)$ | $F_4(A)$ |
|--------------|------------------|------|-----------------------------------|----------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0,0000 | 2,09 | 3,23 | -0,372 | -0,367 | — | — | — | — | — |
| 0,0087 | 2,01 | 3,10 | -0,378 | -0,372 | 1,53 | 61,5 | — | — | — |
| 0,012 | 1,87 | 2,88 | -0,384 | -0,379 | 2,86 | 155 | — | — | — |
| 0,040 | 1,76 | 2,71 | -0,397 | -0,392 | 8,38 | 184 | — | — | — |
| 0,080 | 1,70 | 2,63 | -0,409 | -0,404 | 22,0 | 263 | 910 | — | — |
| 0,100 | 1,69 | 2,60 | -0,413 | -0,408 | 30,4 | 294 | 1037 | — | — |
| 0,160 | 1,62 | 2,50 | -0,421 | -0,417 | 63,6 | 391 | 1258 | 1613 | — |
| 0,320 | 1,53 | 2,36 | -0,438 | -0,434 | 255 | 797 | 1896 | 2801 | 2501 |
| 0,500 | 1,51 | 2,33 | -0,451 | -0,447 | 710 | 1419 | 2456 | 2912 | 1824 |
| 0,790 | 1,42 | 2,19 | -0,465 | -0,461 | 2258 | 2857 | 3376 | 3008 | 1275 |
| 1,00 | 1,34 | 2,06 | -0,474 | -0,470 | 4852 | 4851 | 4661 | 3661 | 1661 |
| 1,60 | 1,19 | 1,84 | -0,491 | -0,488 | 22769 | 14230 | 8775 | 4859 | 1786 |
| 2,40 | 0,95 | 1,47 | -0,507 | -0,504 | 96077 | 40032 | 16601 | 6500 | 1875 |
| 3,00 | 0,82 | 1,23 | -0,516 | -0,514 | 244480 | 81493 | 27101 | 8700 | 2233 |

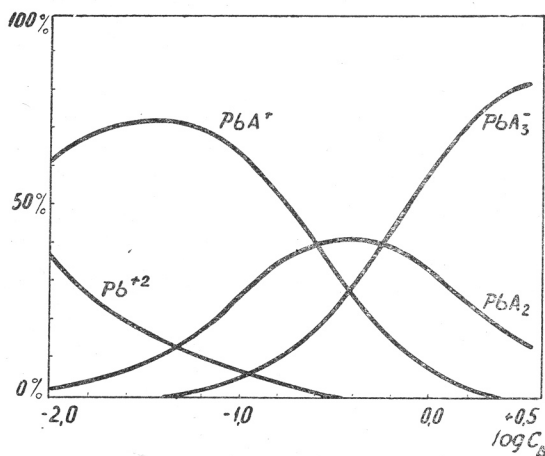
$K_1 = 190$ $K_2 = 1000$ $K_3 = 2000$ $K_4 = 1800$



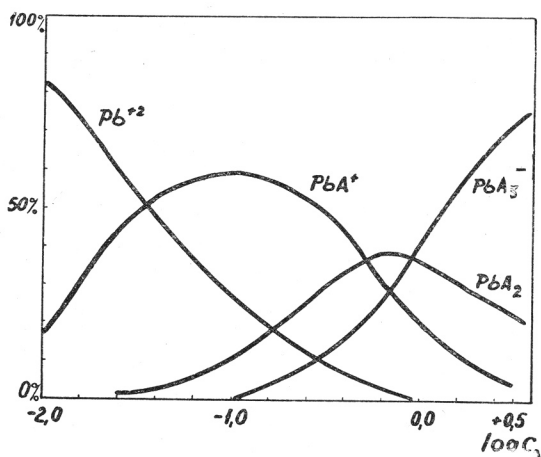
Sl. 3. Procentni udio svakog formijato-kompleksa olova kod različitih koncentracija formijata.
Fig. 3. Percentage of the formate complexes of lead at various concentrations of the formate.

Otopine glikolata. U tablici 8 nalaze se rezultati mjerenja u otopinama glikolata. Premda se glikolna kiselina vrlo dobro otapa u vodi, ispitivane su samo otopine glikolata s 20% slobodne glikolne kiseline, u odnosu na koncentraciju glikolata. Upotrebljena glikolna kiselina bila je naime čistoće

purum, te je davala ispred vala olova val, koji je kod suviše velikih koncentracija kiseline smetao kod mjerenja olovnog vala. Zbog toga se ta mjerenja u otopinama glikolata mogu smatrati samo preliminarnim. Konsekutivne konstante stabilnosti kompleksa, određene primjenom DeFord-Humeove metode,

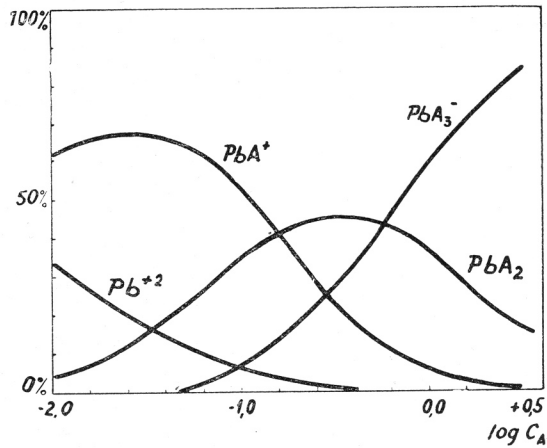


Sl. 4. Procentni udio svakog acetato-kompleksa olova kod različitih koncentracija acetata.
Fig. 4. Percentage of the acetato complexes of lead at various concentrations of the acetate.



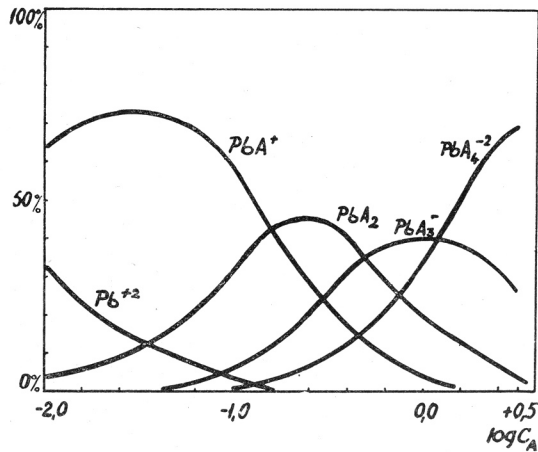
Sl. 5. Procentni udio svakog monokloracetato-kompleksa olova kod različitih koncentracija monokloracetata.
Fig. 5. Percentage of the monochloracetato complexes of lead at various concentrations of the monochloracetate.

suviše su nesigurne i zbog premale točnosti mjerenja i zbog hidrolize kompleksa. Interesantna je krivulja $E_{1/2} - \log C_A$, kako se vidi na slici 10. U otopinama glikolata, kojega je koncentracija manja od 1 M, krivulja $E_{1/2} - \log C_A$ teče kao i kod ostalih monokarboksilata, iako položitije. U otopinama



Sl. 6. Procentni udio svakog propionato-kompleksa olova kod različitih koncentracija propionata.

Fig. 6. Percentage of the propionato complexes of lead at various concentrations of the propionate.



Sl. 7. Procentni udio svakog butirato-kompleksa olova kod različitih koncentracija butirata.

Fig. 7. Percentage of the butyrate complexes of lead at various concentrations of the butyrate.

koncentracije glikolata iznad 1 M krivulja $E_{1/2} - \log C_A$ naglo mijenja smjer, pa dalje teče linearno, s nagibom od 40 mV po jedinici $\log C_A$, što bi odgovaralo vezanju triju glikolat-iona na dva olovna iona. Na osnovu nagiba toga linearnog dijela krivulje $E_{1/2} - \log C_A$ mogla se izračunati konstanta stabilnosti toga dinuklearnog kompleksa: $K_k = 3,5 \times 10^4$. Riječ je po svoj prilici o helatnom kompleksu, u kojemu su karboksilna i hidroksilna grupa glikolat-iona elektron-donori.

TABLICA 6

Otopine izo-valerata s 20% slobodne izo-valerijanske kiseline

| C_A M | i_d μA | I | $(E_{1/2})_{\text{eksp.}}$ V z. k. e. | $(E_{1/2})_{\text{kor.}}$ V z. k. e. | $F_0(A)$ | $F_1(A)$ | $F_2(A)$ |
|--------------|------------------|------|--|---|----------|-----------|------------|
| 0,000 | 3,30 | 3,88 | -0,372 | -0,367 | — | — | — |
| 0,004 | 3,23 | 3,81 | -0,381 | -0,376 | 2,06 | — | — |
| 0,008 | 3,20 | 3,76 | -0,388 | -0,382 | 3,32 | — | — |
| 0,016 | 3,17 | 3,72 | -0,393 | -0,387 | 4,96 | — | — |
| 0,032 | 3,09 | 3,63 | -0,397 | -0,392 | — | — | — |
| 0,040 | 3,00 | 3,52 | -0,402 | -0,396 | 10,6 | 240 | 1250 |
| 0,060 | 3,02 | 3,55 | -0,407 | -0,401 | — | — | — |
| 0,080 | 3,00 | 3,52 | -0,415 | -0,409 | 29,2 | 353 | 2030 |
| 0,100 | 3,00 | 3,52 | -0,420 | -0,414 | 43,1 | 421 | 2313 |
| 0,120 | 2,91 | 3,42 | -0,425 | -0,419 | — | — | — |
| 0,160 | 2,90 | 3,40 | -0,429 | -0,423 | 90,3 | 558 | 2300 |
| 0,240 | 2,76 | 3,24 | -0,439 | -0,433 | 207 | 859 | 2790 |
| 0,320 | 2,69 | 3,16 | -0,447 | -0,441 | 397 | 1239 | 3280 |
| 0,440 | 2,58 | 3,03 | -0,454 | -0,449 | 771 | 1750 | 3550 |
| 0,560 | 2,47 | 2,90 | -0,461 | -0,456 | 1394 | 2488 | 4110 |
| 0,800 | 2,30 | 2,70 | -0,476 | -0,471 | | $K_1=190$ | $K_2=1500$ |
| 1,00 | 2,16 | 2,54 | -0,484 | -0,480 | | | |
| 1,20 | 2,10 | 2,47 | -0,498 | -0,491 | | | |
| 1,60 | 1,78 | 2,09 | -0,507 | -0,501 | | | |
| 2,00 | 1,49 | 1,75 | -0,514 | -0,509 | | | |
| 2,16 | 1,38 | 1,62 | -0,516 | -0,512 | | | |
| 2,40 | 1,29 | 1,52 | -0,521 | -0,517 | | | |
| 2,56 | 1,20 | 1,41 | -0,525 | -0,521 | | | |
| 2,81 | 1,05 | 1,24 | -0,528 | -0,525 | | | |
| 2,96 | 1,03 | 1,21 | -0,531 | -0,528 | | | |
| 3,20 | 0,99 | 1,16 | -0,535 | -0,532 | | | |
| 3,36 | 0,92 | 1,08 | -0,538 | -0,535 | | | |
| 3,60 | 0,86 | 1,01 | -0,542 | -0,538 | | | |
| 3,84 | 0,77 | 0,91 | -0,546 | -0,543 | | | |

TABLICA 7

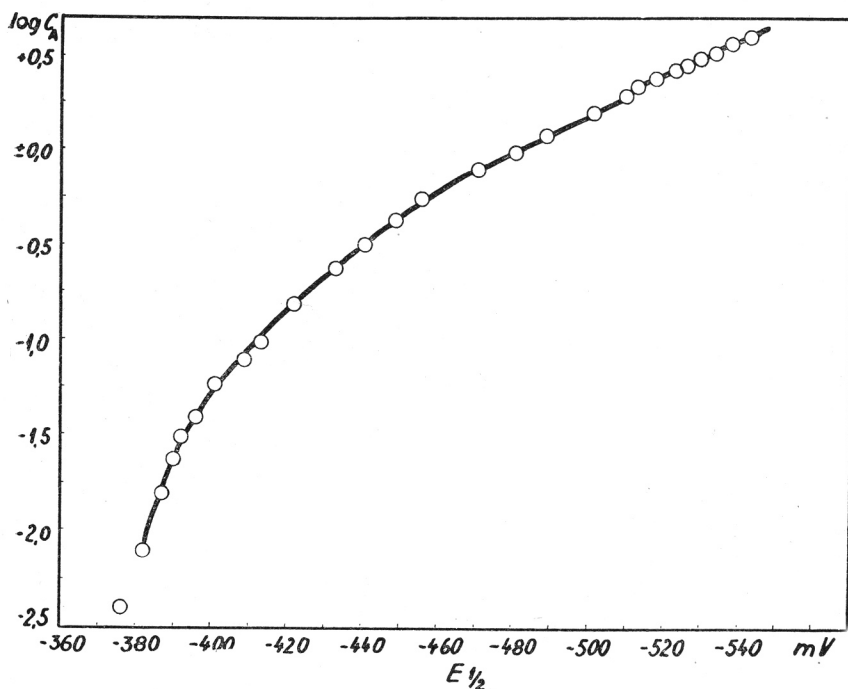
Otopine n-valerata s 0,1 M slobodne n-valerijanske kiseline

| C_A M | i_d μA | I | $(E_{1/2})_{\text{eksp.}}$ V z. k. e. | $(E_{1/2})_{\text{kor.}}$ V z. k. e. | $F_0(A)$ | $F_1(A)$ | $F_2(A)$ |
|--------------|------------------|------|--|---|----------|-------------|--------------|
| 0,0000 | 3,56 | 4,20 | -0,372 | -0,367 | — | — | — |
| 0,0032 | 3,50 | 4,13 | -0,381 | -0,378 | 2,41 | — | — |
| 0,0064 | 3,43 | 4,05 | -0,384 | -0,381 | 3,31 | — | — |
| 0,013 | 3,32 | 3,92 | -0,386 | -0,383 | 3,59 | 199 | — |
| 0,019 | 3,25 | 3,82 | -0,399 | -0,389 | 6,12 | 269 | — |
| 0,026 | 3,16 | 3,71 | -0,397 | -0,391 | — | — | — |
| 0,032 | 3,03 | 3,56 | -0,400 | -0,394 | 8,98 | 249 | 1800 |
| 0,048 | 2,89 | 3,40 | -0,405 | -0,399 | 13,9 | 268 | 1625 |
| 0,064 | 2,87 | 3,39 | -0,410 | -0,404 | 22,4 | 333 | 2240 |
| 0,080 | 2,86 | 3,36 | -0,417 | -0,411 | 38,5 | 468 | 3480 |
| 0,096 | 2,82 | 3,33 | -0,420 | -0,414 | 46,6 | 475 | 2970 |
| 0,128 | 2,80 | 3,29 | -0,425 | -0,419 | 68,4 | 526 | 2620 |
| 0,192 | 2,73 | 3,21 | -0,435 | -0,429 | 160 | 826 | 3310 |
| 0,256 | 2,67 | 3,14 | -0,439 | -0,434 | 231 | 1059 | 3400 |
| 0,352 | 2,63 | 3,09 | -0,448 | -0,443 | 463 | 1312 | 3190 |
| 0,448 | 2,50 | 2,94 | -0,456 | -0,451 | 926 | 2065 | 4170 |
| 0,641 | 2,34 | 2,75 | -0,471 | -0,466 | | | |
| 0,800 | 2,12 | 2,49 | -0,480 | -0,476 | | $K_1 = 190$ | $K_2 = 1500$ |
| 0,962 | 1,90 | 2,23 | -0,488 | -0,484 | | | |
| 1,28 | 1,66 | 1,95 | -0,503 | -0,498 | | | |
| 1,60 | 1,47 | 1,73 | -0,514 | -0,509 | | | |
| 1,92 | 1,35 | 1,59 | -0,519 | -0,515 | | | |
| 2,24 | 1,24 | 1,46 | -0,525 | -0,521 | | | |
| 2,56 | 1,15 | 1,35 | -0,532 | -0,528 | | | |
| 3,07 | 1,02 | 1,20 | -0,543 | -0,536 | | | |

DISKUSIJA

Utjecaj bazičnosti liganda na stabilnost kompleksa. U tablici 9 nalaze se konstante stabilnosti ispitivanih olovnih monokarboksilato-kompleksa kao i negativni logaritmi konstanta ionizacije (pK_A) odgovarajućih monokarbonskih kiselina. Na sl. 11 dana je ovisnost logaritma konstante stabilnosti olovnog monokarboksilato-kompleksa ($\log K_j$) o negativnom logaritmu konstante ionizacije (pK_A) odgovarajuće monokarbonske kiseline (nesupstituirane). U homolognom nizu nesupstituiranih monokarbonskih kiselina formijato-kompleksi olova su najslabiji, što je u skladu s najslabije izraženim bazičnim karakterom formijat-iona. Jak porast bazičnosti acetat-iona izaziva jako povećanje stabilnosti acetato-kompleksa. Nagib pravca $pK_A - \log K_j$ od formijata do acetata je oko 1, što upućuje na paralelnost između bazičnosti i sposobnosti koordiniranja

jednoga formijat-iona, odnosno acetat-iona. Nagibi analognih pravaca za drugu (K_2) i treću (K_3) konstantu stabilnosti kompleksa veći su, međutim, od 1, što pokazuje, da na sposobnost koordiniranja drugog i trećeg formijat-iona, odnosno acetat-iona utječu i drugi faktori. To vrijedi osobito za ostale monokarboksilat-komplekse u homolognom nizu, jer njihove vrijednosti u dijagramu $pK_A - \log K_j$ uvelike odstupaju od linearosti za prvu konstantu (odstupanja za drugu i treću konstantu mnogo su manja). Vrijednost druge (K_2) i treće (K_3) konstante stabilnosti kompleksa opada, od propionata prema butiratu, paralelno s opadanjem bazičnosti liganda. Glavni je faktor, koji utječe na spo-



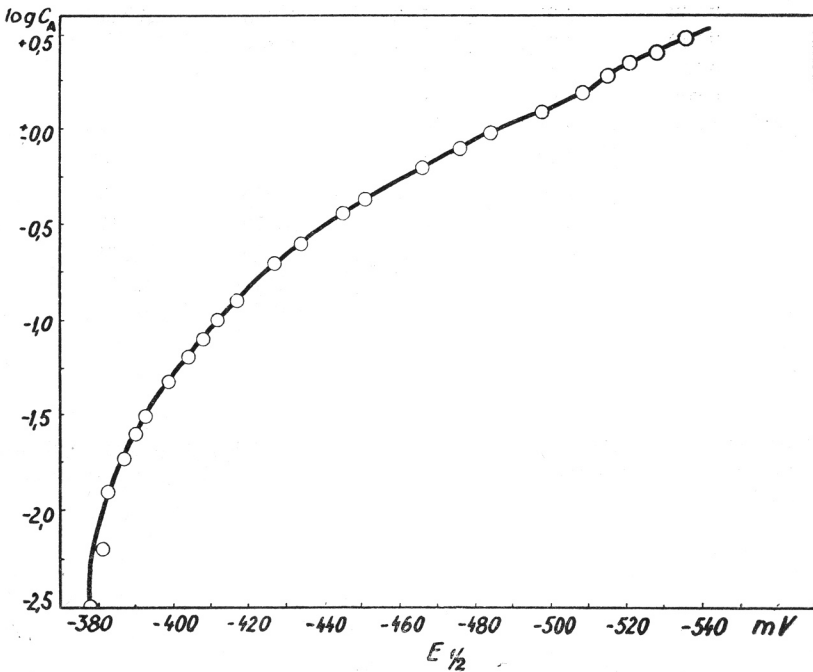
Sl. 8. Odnos između poluvalnog potencijala i logaritma koncentracije *izo*-valerata u otopinama s 20% slobodne *izo*-valerijanske kiseline.

Fig. 8. Relationship between the half-wave potential and the logarithm of concentration of *iso*-valerate in solutions containing 20% of free *iso*-valeric acid.

sobnost koordiniranja dvaju i triju monokarboksilat-iona (od formijata do butirata), dakle, bazičnost liganda. Čini se, da paralelnost između bazičnosti liganda i njegove sposobnosti koordiniranja postoji, kada je kompleks zasićen, t. j. kad je broj vezanih monokarboksilat-iona najveći.

Utjecaj veličine liganda na stabilnost i sastav kompleksa. Utjecaj veličine monokarboksilat-iona na stabilnost kompleksa može se razabrati iz odnosa logaritma konstante stabilnosti kompleksa i granične ionske vodljivosti (u_i), odnosno pokretljivosti iona,^{14,15} jer je — prema Stokesovu zakonu — pokretljivost iona direktno proporcionalna srednjem radiusu iona. Na slici 12 prikazana je ovisnost između $\log K_j$ i u_i . Vidi se, da stabilnost prvoga kompleksa

(PbA^+) raste, usporedno s porastom veličine monokarboksilat-iona, samo kod prijelaza s formijata na acetato-kompleks. Međutim, stabilnost drugog (PbA_2) i trećeg kompleksa (PbA_3^-) raste usporedno s porastom veličine monokarboksilat-iona. Jedino kod butirato-kompleksa postoji diskontinuitet, t. j. stabilnost nešto opada. Utjecaj veličine monokarboksilat-iona na stabilnost kompleksa u vezi je s permanentnim dipolom aniona, koji raste usporedno s porastom veličine aniona. Dipolni moment molekula raste u nizu od mravlje do propionske kiseline, s izrazitim skokom od mravlje do octene kiseline¹⁶ (1,52 D, 1,74 D i 1,75 D). Usporedno s povećanjem broja atoma od formijata do valerata postaje k tome elektronski oblak monokarboksilat-iona sve razvučenijim, a sklonost liganda k polarizaciji raste. Zbog toga raste stabilnost kompleksa od formijata do valerata. Taj utjecaj polarizacije monokarboksilat-iona djelomično je kompenziran, međutim, povećanjem razmaka centara naboja olovnog



Sl. 9. Odnos između poluvalnog potencijala i logaritma koncentracije *n*-valerata u otopinama s 0,1 M slobodne *n*-valerijanske kiseline.

Fig. 9. Relationship between the half-wave potential and the logarithm of concentration of *n*-valerate in solutions containing 0,1 M of free *n*-valeric acid.

iona i monokarboksilat-iona. Zbog toga krivulja $\log K_j - u_i$ i ima sve manji nagib — usporedno s porastom veličine monokarboksilat-iona; to je naročito izraženo kod prvoga kompleksa (PbA^+). To treba i očekivati, jer je postotak ionskoga karaktera veze između olovnog iona i jednog monokarboksilat-iona najveći. Kod viših kompleksa (PbA_2 , PbA_3^- i PbA_4^{-2}) raste kovalentni karakter

TABLICA 8

Otopine glikolata s 20% slobodne glikolne kiseline

| C_A M | i_d μA | I | $(E_{1/2})_{\text{eksp}}$ V z. k e. | $(E_{1/2})_{\text{kor.}}$ V z. k. e. |
|--------------|------------------|------|--|---|
| 0,000 | 3,60 | 4,23 | -0,372 | -0,367 |
| 0,016 | 3,58 | 4,20 | -0,395 | -0,388 |
| 0,024 | 3,42 | 4,08 | -0,397 | -0,390 |
| 0,032 | 3,36 | 3,95 | -0,399 | -0,392 |
| 0,040 | 3,32 | 3,90 | -0,404 | -0,397 |
| 0,060 | 3,28 | 3,85 | -0,407 | -0,401 |
| 0,080 | 3,24 | 3,80 | -0,412 | -0,405 |
| 0,100 | 3,19 | 3,75 | -0,416 | -0,410 |
| 0,160 | 3,15 | 3,71 | -0,428 | -0,422 |
| 0,240 | 3,06 | 3,60 | -0,440 | -0,434 |
| 0,320 | 3,02 | 3,55 | -0,449 | -0,443 |
| 0,560 | 2,94 | 3,45 | -0,471 | -0,465 |
| 0,800 | 2,85 | 3,35 | -0,489 | -0,483 |
| 1,00 | 2,77 | 3,25 | -0,501 | -0,495 |
| 1,20 | 2,72 | 3,20 | -0,506 | -0,500 |
| 1,60 | 2,54 | 2,98 | -0,513 | -0,508 |
| 2,00 | 2,26 | 2,66 | -0,516 | -0,511 |
| 2,40 | 2,16 | 2,54 | -0,518 | -0,514 |
| 2,80 | 1,99 | 2,33 | -0,522 | -0,518 |
| 3,60 | 1,71 | 2,01 | -0,525 | -0,521 |

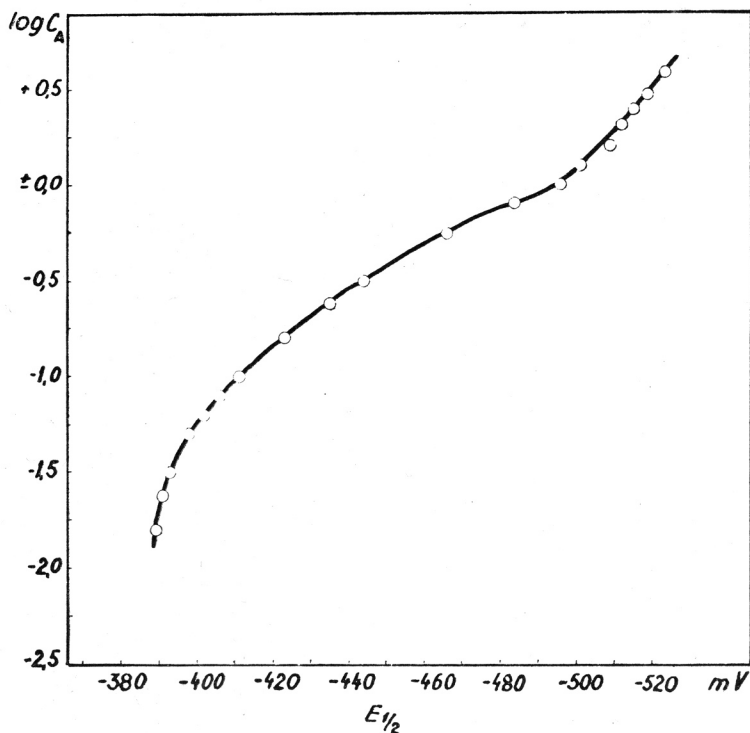
TABLICA 9

Konstante stabilnosti olovnih monokarboksilato-kompleksa i negativni logaritmi konstanta ionizacije (pK_A) odgovarajućih monokarbonskih kiselina

| | Formijati | Acetati | Monoklor- acetati | Propionati | <i>n</i> -Butirati | <i>n</i> -Valerati | <i>izo</i> -Valerati |
|--------|-----------|---------|----------------------|------------|--------------------|--------------------|----------------------|
| K_1 | 27 | 180 | 22 | 180 | 190 | 190 | 190 |
| K_2 | 47 | 750 | 40 | 1320 | 1000 | 1500 | 1500 |
| K_3 | 42 | 1350 | 42 | 2200 | 2000 | ? | ? |
| K_4 | | | | | 1800 | 5358 | 3770 |
| pK_A | 3,75 | 4,76 | 2,86 | 4,87 | 4,82 | 4,81 | 4,77 |

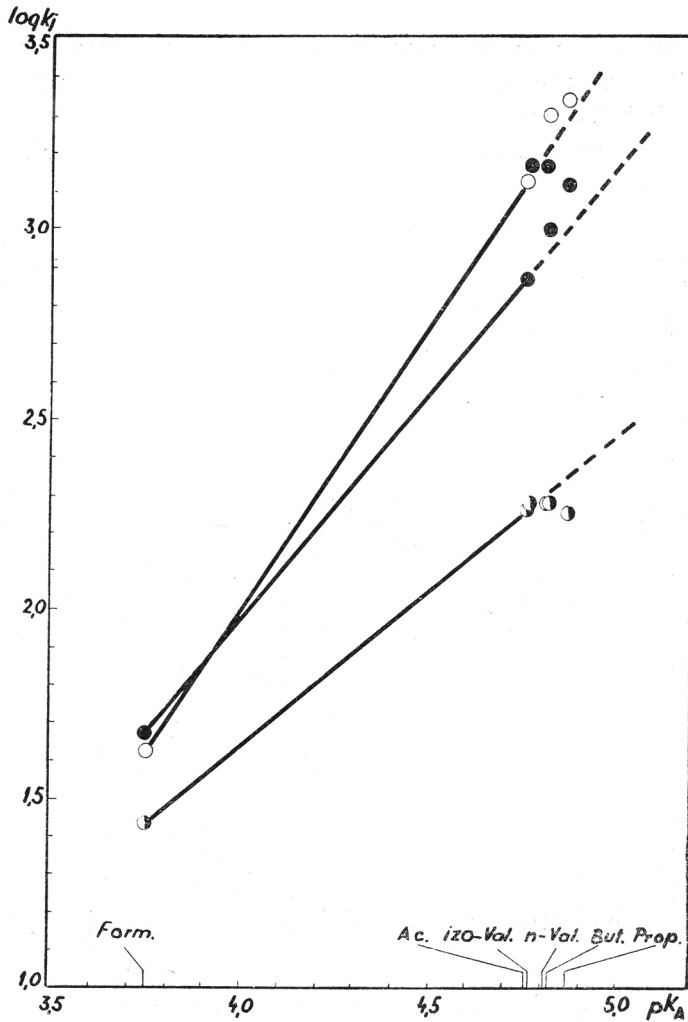
veze, pogotovu kod većih monokarboksilat-iona, koji se lakše deformiraju. Kovalentnom karakteru veze pridonosi i dosta velika sklonost olovnog iona polarizaciji ($\alpha_0 = 4,34 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$)¹⁷.

Kod kompleksa s više izraženim ionskim karakterom veze — od formijata do propionata — vezana su na olovni ion samo tri liganda, jer vezanje četvrtoga monokarboksilat-iona na već negativno nabijeni kompleksni ion (PbA_3^-) zahtijeva znatnu energiju veze, da se nadvlada elektrostatsko odbijanje. Me-



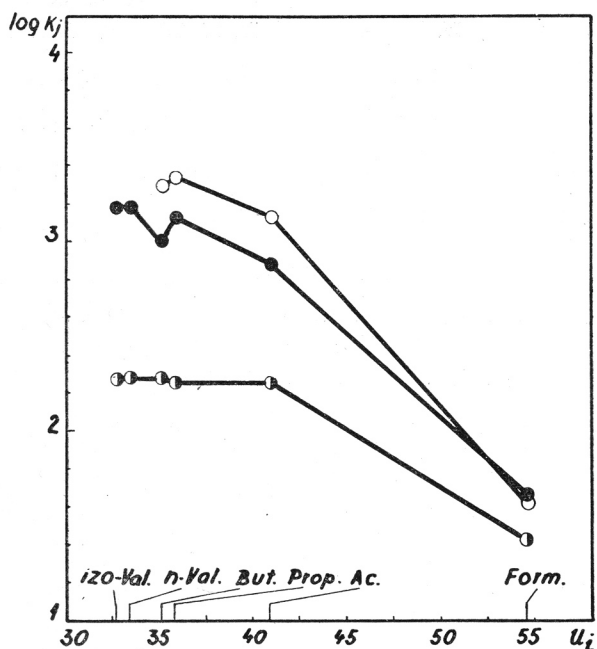
Sl. 10. Odnos između poluvalnog potencijala i logaritma koncentracije glikolata.
Fig. 10. Relationship between the half-wave potential and the logarithm of concentration of glycolate.

đutim, elektrostatsko odbijanje je slabije kod većih monokarboksilat-iona, jer je gustoća naboja manja. Ta činjenica, kao i doprinos energiji veze jačim deformiranjem većih liganada, omogućuje vezanje četvrtoga monokarboksilat-iona (PbA_4^{2-}) kod butirata i valerata.



Sl. 11. Ovisnost logaritama konstanata stabilnosti olovnih monokarboksilato-kompleksa ($\log K_f$) o negativnom logaritmu konstanata ionizacije odgovarajućih monokarbonskih kiselina (pK_A) · ● K_1 , ○ K_2 , ● K_3 .

Fig. 11. Relationship between the logarithm of stability constants of monocarboxylate complexes of lead ($\log K_f$) and the negative logarithm of ionisation constants of corresponding monocarboxylic acids (pK_A) · ● K_1 , ○ K_2 , ● K_3 .



Sl. 12. Ovisnost logaritama konstanta stabilnosti olovnih monokarboksilat-kompleksa ($\log K_j$) o graničnim ionskim vodljivostima odgovarajućih monokarboksilat-iona (u_i).

(u_i). ● K_1 , ● K_2 , ○ K_3 .

Fig. 12. Relationship between the logarithm of stability constants of monocarboxylate complexes of lead ($\log K_j$) and the limiting ion mobilities of corresponding monocarboxylate ions (u_i).

(u_i). ● K_1 , ● K_2 , ○ K_3 .

Autori izražavaju svoju zahvalnost Rektoratu Sveučilišta u Zagrebu za novčanu pomoć dodijeljenu za ovaj rad.

LITERATURA

1. S. M. Edmonds i N. Birnbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 2367.
2. B. C. Purkayastha i R. N. Sen-Sarma, *J. Ind. Chem. Soc.* **23** (1946) 31.
3. V. F. Toropova i F. M. Batyrshina, *Zhur. Anal. Khim* **4** (1949) 337.
4. S. Aditya i B. Prasad, *J. Ind. Chem. Soc.* **30** (1953) 213.
5. E. A. Burns i D. N. Hume, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 3958.
6. F. M. Batyrshina i V. F. Toropova, *Uchenye Zapiski Kazan. Gosudarst. Univ. im. V. I. Ul'yanova-Lenina, Obshcheuniv. Sbornik* **116**, No. 5 (1956) 91.
7. H. M. Hershenson, R. Thompson-Brooks i M. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2046.
8. R. C. Mohanty i S. Aditya, *J. Ind. Chem. Soc.* **32** (1955) 234.
9. R. C. Mohanty i S. Aditya, *J. Ind. Chem. Soc.* **32** (1955) 249.
10. F. M. Batyrshina i V. F. Toropova, *Uchenye Zapiski Kazan. Gosudarst. Univ. im. V. I. Ul'yanova-Lenina, Obshcheuniv. Sbornik* **116**, No. 5 (1956) 95.
11. V. Klemenčić i I. Filipović, *Croat. Chem. Acta* **30** (1958) 99.

12. H. M. Hershenson, N. E. Smith i D. N. Hume, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 507.
13. D. D. DeFord i D. N. Hume, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 5321.
14. J. F. J. Dippy, *J. Chem. Soc.* **1938**, 1222.
15. H. S. Harned i B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*. New York 1950. str. 172.
16. D. C. Hodgman, *Handbook of Chemistry and Physics*. Cleveland, Ohio 1957. str. 2352.
17. F. C. Frank, *Trans. Faraday Soc.* **33** (1937) 513.

ABSTRACT

A Polarographic Study of the Monocarboxylato Complexes of Lead. I. Stability Constants

V. Klemenčić and I. Filipović

The formation of monocarboxylato complexes of lead has been investigated by a polarographic method in aqueous solutions containing an excess of sodium formate, acetate, monochloracetate, propionate, butyrate, *n*-valerate, *iso*-valerate, and glycolate, respectively. The concentration of the monocarboxylate ranged from 0 to 3 M. To avoid the hydrolysis of the monocarboxylato complexes, the solutions contained a constant concentration (2 M) of the corresponding monocarboxylic acid, and, in the case of less soluble valeric acids, 20% of free acid. The solutions of monocarboxylates ranging from 0 to 1 M were held with sodium perchlorate at a constant ionic strength of 1.00. To get a better diffusion current, all solutions contained 0.005% of gelatin.

The polarographic results were interpreted by the method of DeFord and Hume. The extrapolation of the $F([A])$ curves to zero monocarboxylate concentration gave values for the successive stability constants as follows:

Formato complexes: $K_1 = 27$, $K_2 = 47$, $K_3 = 42$.

Acetato complexes: $K_1 = 180$, $K_2 = 750$, $K_3 = 1350$.

Monochloracetato complexes: $K_1 = 22$, $K_2 = 40$, $K_3 = 42$.

Propionato complexes: $K_1 = 180$, $K_2 = 1320$, $K_3 = 2200$.

Butyrato complexes: $K_1 = 190$, $K_2 = 1000$, $K_3 = 2000$, $K_4 = 1800$.

n-Valerato complexes: $K_1 = 190$, $K_2 = 1500$, $K_3 = ?$, $K_4 = 5358$.

iso-Valerato complexes: $K_1 = 190$, $K_2 = 1500$, $K_3 = ?$, $K_4 = 3770$.

It has been found that the stability of the complex increases with increasing base strength and the radius of the corresponding ligand.

INSTITUTE OF INORGANIC CHEMISTRY
FACULTY OF TECHNOLOGY
UNIVERSITY OF ZAGREB
ZAGREB, CROATIA, YUGOSLAVIA

Received April 10, 1959