PRACE NAUKOWE Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie
Seria: FIZYKA, CHEMIA 1992 z. IV

NATALIA ZELICHOWICZ

STAŁE TRWAŁOŚCI SULFOSALICYLANOKOMPLEKSÓW NIEKTÓRYCH KATIONÓW METALI d-ELEKTRONOWYCH

Jon sulfosalicylanowy tworzy kompleksy z wieloma kationami metali d-elektronowymi [1–4].

W pracy niniejszej wyznaczono stałe trwałości kompleksów Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) stosując metodę pehametryczną opisaną w literaturze [5]. Dokonano oceny statystycznej uzyskanych wyników. Określono zależność wartości stałych trwałości od siły jonowej roztworu. Średnie wartości obliczonych stałych trwałości porównano z danymi literaturowymi.

Część doświadczalna

Aparatura, odczynniki, roztwory
pehametr typ OP–Radelkis
elektroda kombinowana S–Ag–P – 209 W – 12947.
roztwory o stężeniach od 10^{-2} do 10^{-5} mol/l:
chlorków, azotanów i siarczanów Mn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), Zn(II)
roztwór kwasu sulfosalicylowego o stężeniach od 10^{-2} do $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l
wodorotlenek sodu, roztwór o stężeniach 0,1 mol/l:
roztwór – chlorku potasu
roztwór – azotanu potasu.

Metodyka badań

Do wyznaczenia stałych trwałości sulfosalicylano-kompleksów Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II), wybrano metodę pehametryczną polegającą na miareczkowaniu określonych objętości roztworu kwasu sulfosalicylowego za pomocą mianowanego roztworu wodorotlenku sodu oraz wykonaniu analogicznych miareczkowań próbek roztworu tego kwasu w obecności jonu metalu, który tworzył kompleks z jonem sulfosalicylowym.

Badania prowadzono dla kilku stężeń każdego z kationów z zachowaniem stałej siły jonowej. W tym celu przygotowywano po dwie próbki roztworów o objętości 50 ml:

1. zawierał kwas sulfosalicylowy o stężeniu 0,01 mol/l i sól obojętną, utrzymującą żądaną siłę jonową,

2. roztwór drugi składał się z kwasu sulfosalicylowego o takim samym stężeniu jak w próbce pierwszej, soli badanego kationu oraz soli utrzymującej stałą siłę jonową. Obydwie próbki posiadające jednakową siłę jonową miareczkowano potencjometrycznie mianowanym roztworem wodorotlenku sodu. Na podstawie danych uzyskanych z miareczkowania konstruowano wykresy w układzie współrzędnych pH^-, ilość ml mianowanego roztworu titranta.

Wyniki i wnioski

Krzywe miareczkowania roztworu kwasu sulfosalicylowego w nieobecności i obecności jonów Mn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II) czy Zn(II) w przedziale 5–9 pH znaczenia różniły się między sobą, co świadczyło, że w każdym z przypadków zachodziła reakcja kompleksowania. Obliczenia wykonano metodą Calvina i Melchiora [6]. W tym celu dla danej wartości pH określano odległości poziome między tymi krzywymi, z których następnie obliczono wartości ułamka zmiareczkowania.

W nieobecności i obecności danego kationu stężenie związanego ligandu obliczono ze wzoru:

$$[L_{zw}]=(a-a^0)\,[H_nL] \tag{1}$$

gdzie: $[L_{zw}]$ – stężenie związanego ligandu
a^0 – ułamek zmiareczkowania do określonej wartości pH
a – ułamek zmiareczkowania do tej samej wartości pH – w obecności kationu danego metalu

przy czym:

$$\text{ułamek zmiareczkowania}=\frac{\text{całkowita ilość titranta w roztworze}}{\text{całkowita ilość substancji zmiareczkowanej w roztworze}}$$

$[H_nL]$ – całkowite stężenie sprotonowanej formy ligandu w roztworze

natomiast stężenie wolnego ligandu określono według wzoru:

$$[L_{wolny}]=\frac{[H_nL]-(a-a^o)\,[H_nL]}{\alpha_{L(H)}} \tag{2}$$

w którym $\alpha_{L(H)}$:

$$\alpha_{L(H)}=1+[H^+]\,K_1+[H^+]^2\,K_1\,K_2 \tag{3}$$

przy czym:
K_1 – pierwsza stała protonowania ligandu
K_2 – druga stała protonowania ligandu

Pierwszą stałą protonowania jonu sulfosalicylanowego obliczono z krzywej miareczkowania kwasu sulfosalicylowego w nieobecności kationu, korzystając ze wzoru; [5].

$$\log K_1 = \log \frac{(1-a+n-1)\,[H_nL]-[H^+]+[OH^-]}{(a-n+1)\,[H_nL]+[H^+]-[OH^-]} + pH \qquad (4)$$

natomiast drugą stałą protonowania wyznaczono metodą Schwarzenbacha [5]

Do wyznaczenia stałych trwałości kompleksów zastosowano metodę Bjerruma [7], przy czym średnią ligandową $\bar{n}$ obliczono według wzoru:

$$\bar{n} = \frac{[L_{zw}]}{[Me^{n+}]} = \frac{(a-a^0)\,[H_nL]}{[Me^{n+}]}$$

w którym $[Me^{n+}]$ – całkowite stężenie kationu w roztworze
Konstruując krzywe tworzenia w układzie:

$$\bar{n} = f\,(L_{wolny})$$

stałe trwałości wyznaczono metodą graficzną Bjerruma [7] na podstawie punktów odpowiadających połówkowym wartościom średniej ligandowej $\bar{n}$.

Stałe protonowania jonu sulfalicylanowego wyznaczono przy zachowaniu sił jonowych $\mu=0{,}1$, $\mu=0{,}5$ i $\mu=1{,}0$. (tablica 1). Wartość stałej protonowania wyznaczona przy sile jonowej 0,1 wykazywała dużą zgodność z danymi literaturowymi.

Wyznaczono				Dane literaturowe				
Siła jonowa	$\bar{x}\log K_1$	$\bar{x}\log K_2$	$\bar{x}\log K_3$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	μ	lit
0,1	11,60	2,62	0,36	11,62	2,64	1	0,1	5
0,5	10,80	2,66	0,93	brak danych				
1,0	10,60	2,69	0,96					

Tablica 1. Wartości stałych protonowania jonu sulfosalicylowego wyznaczone metodą potencjometryczną

Table 1. Protonation constant values of sulfosalicylic ion determined by potentiometric method

W pracy niniejszej podane są wartości stałych trwałości kompleksów wyznaczone przy zachowaniu siły jonowej wynoszącej $\mu=0{,}1$, $\mu=0{,}5$ i $\mu=1{,}0$. Wartości stałych trwałości wyznaczone przy siłach jonowych $\mu=0{,}1$, $\mu=0{,}5$ i $\mu=1{,}0$ różniły się pomiędzy sobą.

W tablicy 2 przykładowo podano wartości stałych trwałości sulfosalicylanokompleksów miedzi (II), wyznaczone przy zachowaniu różnych sił jonowych.

roztwór soli	sól utrzymująca stałą siłę jonową	siła jonowa μ	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	lit.	
					$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$
$CuCl_2$	KCl	0,1	9,56	16,40	9,50	16,50
		0,5	9,65	17,40	brak danych	
		1,0	10,10	18,40	brak danych	

Tablica 2. Wartości stałych trwałości sulfosalicylanokompleksów miedzi (II) wyznaczone przy różnych wartościach sił jonowych

Table 2. Stability constants of copper (II) sulfosalicylic complexes determined at different values of ionic strength

W tablicy 3 przedstawiono wartości stałych trwałości sulfosalicylanokompleksów niektórych kationów wyznaczone przy sile jonowej $\mu=0,1$ i porównano z danymi literaturowymi.

Kation	Wyznaczono metodę pehametryczną		Dane literaturowe		
	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	$\log\beta_1$	$\log\beta_2$	lit.
Mn(II)	5,26	8,36	5,24	8,24	2
Co(II)	6,15	9,75	6,13	10,20	2
Ni(II)	6,24	9,95	6,40	10,20	2
Cu(II)	9,56	16,40	9,50	16,50	1
Zn(II)	5,95	10,55	6,05	10,65	1

Tablica 3. Wartości stałych trwałości sulfasalicylanokompleksów Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) i Cu(II) wyznaczone metodą potencjometryczną

siła jonowa $\mu=0,1$

Table 3. Stability constants of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ad Cu(II) of sulfosalicylic complexes determined by potentiometric method

ionic strength $\mu=0,1$

Dokonano oceny statystycznej wyników stałych trwałości badanych kompleksów uzyskanych opisaną wyżej metodą. W tablicy 4 przedstawiono je na przykładzie kompleksów Co(II) i Ni(II)

n=6, n=5

Kation	$\log K_1$	Rozpiętość R	k_n	odchylenie standardowe $S_R = k_n R$	x_i $\log K_2$	Rozpiętość R	$S_R = k_n R$
Co(II)	6,20 6,15 6,15 6,14 6,15 6,15	0,06	0,3946	0,024	3,62 3,63 3,56 3,61 3,51 3,51	0,12	0,04
Ni(II)	6,20 6,20 6,44 6,20 6,50	0,30	0,4299	0,129	3,65 3,65 3,84 3,65 3,60	0,25	0,11

Tablica 4. Ocena statystyczna wyników stałych trwałości sulfosalicylano kompleksów Co(II) i Ni(II) uzyskanych metodą pehametryczną

Table 4. Statistic estimation of results of sulfosalicylic Co(II) and Ni(II) complexes stability constants determined by potentiometric method

Z przeprowadzonych badań wynika, że wyznaczone opisaną metodą pehametryczną stałe trwałości kompleksów zależą w dużym stopniu od siły jonowej roztworu jak również od dokładności, z jaką wyznaczone są stałe protonowania ligandu. Metoda pehametryczna nie gwarantuje uzyskania wyników nie obarczonych błędami, ale według przeprowadzonej oceny statystycznej na przykładach kompleksów Co(II) i Ni(II) odchylenie standardowe dla liczby oznaczeń n=6 i n=5 mieści się od 0,024–0,129, przy wyznaczeniu pierwszej stałej trwałości oraz 0,04–0,11 przy wyznaczeniu drugiej stałej trwałości. Należy podkreślić, że zastosowana w niniejszej pracy metoda pehametryczna wyznaczania stałych trwałości kompleksów ma wiele zalet w porównaniu z innymi metodami potencjometrycznymi, między innymi unika się żmudnego przygotowywania długich serii pomiarowych.

BIBLIOGRAFIA

[1] D.D. Perrin, Nature, 182, 741 (1958).
[2] C.V. Banks, R.S. Singh, J. Inorg. Nuclear. Chem. 15, 125 (1960).
[3] B.F. Freasier, A.G. Oberg, W.W. Wendlandt, J. Phep. Chem., 62, 700 (1958).
[4] J.C. Colleter, Ann. chem. (Paris), 5, 415 (1960).
[5] J. Inczédy, Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej, Warszawa PWN 1979.
[6] C.M. Calvin, N.C. Melchior, J. Am. Chem. Soc. 70 , (1948) 3270.
[7] J. Bjerrum, Dan. Mat. Fys. Medd. 4, 21 (1974).

NATALIA ZELICHOWICZ

STABILITY CONSTANTS OF d-ELECTRON METALS' CERTAIN CATIONS SULFOSALICYLIC COMPLEXES

SUMMARY

Stability constants of complexes of sulfosalicylate ion with some transition metals ions were determined by potentiometric method. The obtained stability constants values of the above complexes were compared with the literature data.