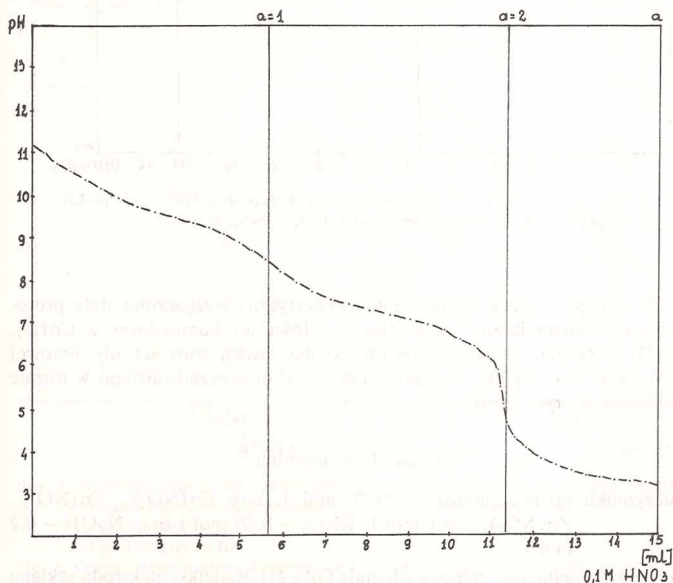


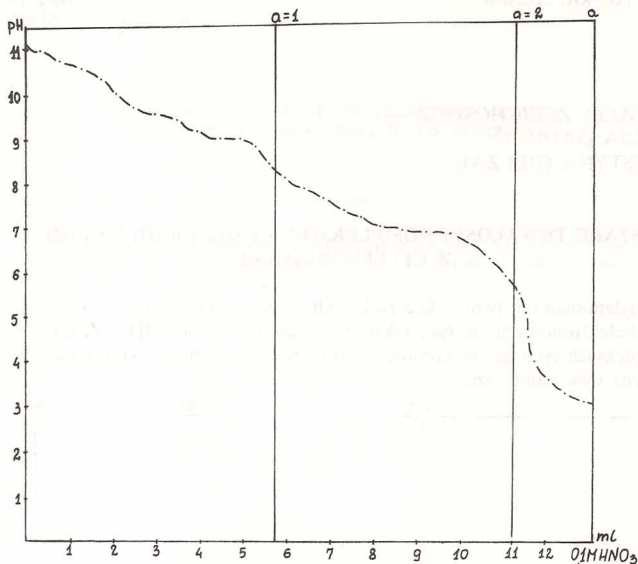
NATALIA ZELICHOWICZ
ALICJA GAUDYN
KRYSTYNA GIEŁZAK

STAŁE TRWAŁOŚCI KOMPLEKSÓW Co (II), Cu (II) i Zn (II) Z ETYLENODIAMINĄ

Etylenodiamina tworzy kompleksy chelatowe z wieloma kationami metali d-elektronowych, w tym także z jonami Co(II), Cu(II) i Zn(II). W kompleksach tych ligand zajmuje równocześnie dwa miejsca koordynacyjne poprzez dwa atomy azotu.



Rys. 1. Krzywa miareczkowania etylenodiaminy 0,1M roztworem HNO₃ przy $\mu=0,5$
Fig. 1. Titration curve of ethylenediamine with 0,1M-HNO₃, at $\mu=1,0$



Rys. 2. Krzywa miareczkowania etylenodiaminy 0,1M roztworem HNO_3 przy $\mu=1,0$
 Fig. 2. Titration curve of ethylenediamine with 0,1M- HNO_3 , at $\mu=1,0$

W niniejszej pracy metodą potencjometryczną wyznaczono stałe protonowania etylenodiaminy oraz stałe trwałości jej kompleksów z Co(II) , Cu(II) i Zn(II) . Badania prowadzono dla dwóch wartości siły jonowej $\mu=0,5$ i $\mu=1,0$. Wyniki zebrano w tablicy 10 oraz przedstawiono w formie wykresów na rys. (1-6).

Część doświadczalna

Odczynniki: etylenodiamina - 0,078 mol l, r-ry $\text{Co(NO}_3)_2$, $\text{Cu(NO}_3)_2$, $\text{Zn(NO}_3)_2$ - 0,1 mol l, KNO_3 - 0,26 mol l oraz NaOH - 0,2 mol l

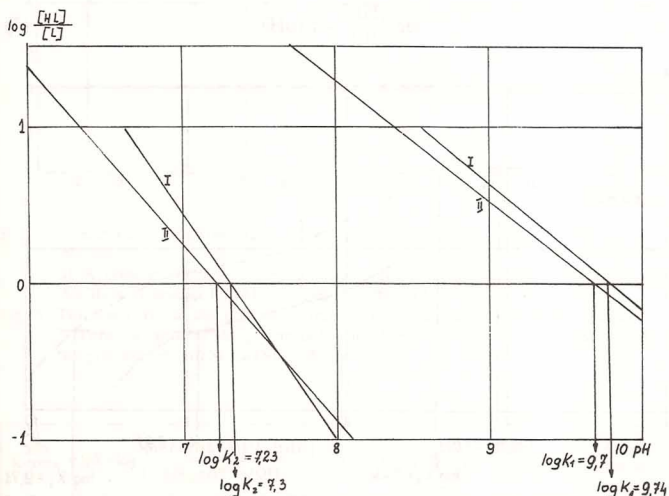
Aparatura: pehametr cyfrowy (digital) OP-211 Radelkis elektroda szklana typ SPI-64-S 602A, elektroda kalomelowa typ KPI-65-K 602A, ultratermostat typ MLW-2

Sposób wykonywania badań

Stosowana w tej pracy potencjometryczna metoda wyznaczania stałych trwałości kompleksów zgodnie z przyjętymi ogólnie zaleceniami [1] polegała na miareczkowaniu sprotonowanej formy ligandu za pomocą wodorotlenku sodu, a następnie analogicznym miareczkowaniu w obecności odpowiedniego kationu. Jeżeli w przedziale 5–9 pH obserwuje się znaczne przesunięcia krzywych wówczas stężenie związanego i wolnego ligandu można obliczyć metodą Calvina-Melchiora [1] z różnicy ułamków zmiareczkowania.

Wyznaczanie stałych protonowania etylenodiaminy

Odmierzoną objętość roztworu sprotonowanej formy etylenodiaminy miareczkowano roztworem wodorotlenku sodu. Stałą protonowania obliczono korzystając ze wzoru:



Rys. 3. Graficzne wyznaczenie stałych protonowania etylenodiaminy z wartości logarytmu stosunku stężeń formy protonowanej HL i nieprotonowanej L dla:

- a) $\mu=0,5$ (krzywa I)
- b) $\mu=1,0$ (krzywa II)

Fig. 3. Graphic determination of protonation constants of ethylenediamine from the logarithm of fraction of the protonated form HL and the unprotonated form L for:

- a) $\mu=0,5$ (curve I)
- b) $\mu=1,0$ (curve II)

$$\log K_i = \frac{(a-i+1)C_L - [H^+] + [OH^-]}{(i-a)C_L + [H^+] - [OH^-]} + \text{pH} \quad (1)$$

gdzie K_i – i -ta stała protonowania

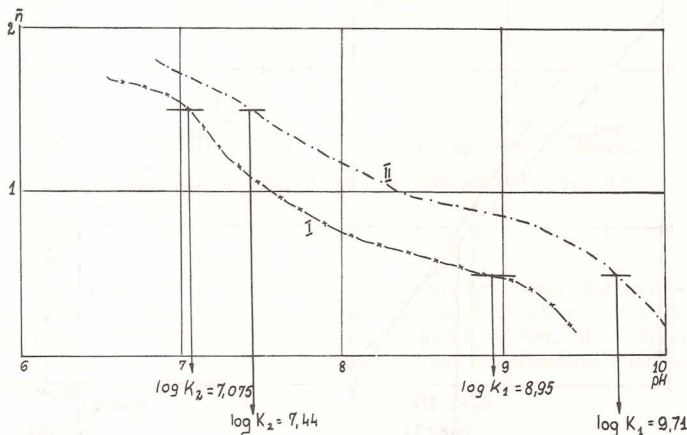
C_L całkowite stężenie miareczkowanej etylenodiaminy.

Stałe protonowania wyznaczono także metodą graficzną sporządzając wykres zależności średniej liczby związanych protonów $\bar{n} = f(\text{pH})$, przy czym \bar{n} obliczono ze wzoru:

$$\bar{n} = \frac{(2-a)C_L + [OH^-] - [H^+]}{C_L} \quad (2)$$

oraz wyznaczono graficzną z zależności:

$$\log \frac{[\text{HL}]}{[\text{L}]} = f(\text{pH}) \quad (3)$$

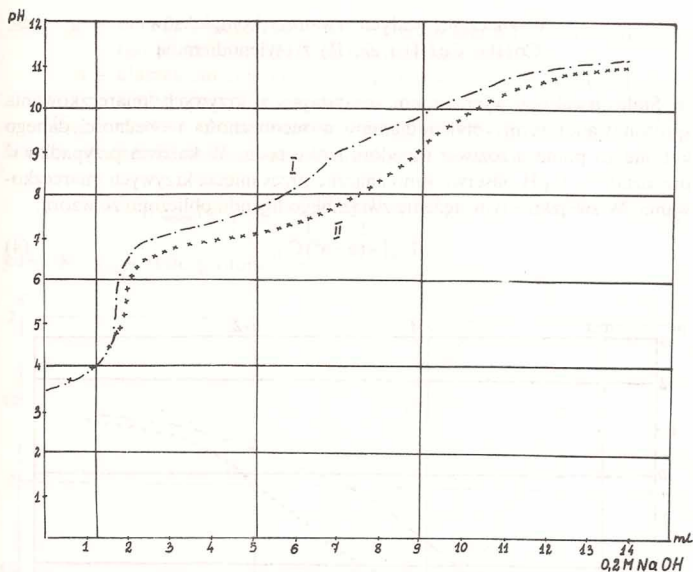


Rys. 4. Krzywa tworzenia protonowanej formy etylenodiaminy obliczona z krzywej miareczkowania dla:

- a) $\mu=0,5$ (krzywa I)
- b) $\mu=1,0$ (krzywa II)

Fig. 4. Formation curve of the protonated form of ethylenediamine calculated from the titration curve for:

- a) $\mu=0,5$ (curve I)
- b) $\mu=1,0$ (curve II)



Rys. 5. I Krzywa miareczkowania protonowanej formy etylenodiaminy 0,2 M roztworem NaOH

II Krzywa miareczkowania protonowanej formy etylenodiaminy 0,2 M roztworem NaOH w obecności 0,01 M roztworu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ dla $\mu=0,5$

Fig. 5. Titration curve of the protonated form of ethylenediamine with 0,2 M-NaOH

II Titration curve of the protonated form of ethylenediamine with 0,2 M-NaOH in the presence of 0,01 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ for $\mu=0,05$

Siła jonowa	$\lg K = \log \frac{(a-i+1)C_L - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{(i-a)C_L + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} + \text{pH}$		$\bar{n} = f(\text{pH})$		$\log \frac{[\text{HL}]}{[\text{L}]} = f(\text{pH})$		Średnia wartość	
	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_1$	$\lg K_2$
0,5	9,77	7,25	8,95	7,17	9,70	7,23	9,45	7,21
1,0	9,75	7,30	9,71	7,44	9,74	7,31	9,73	7,35

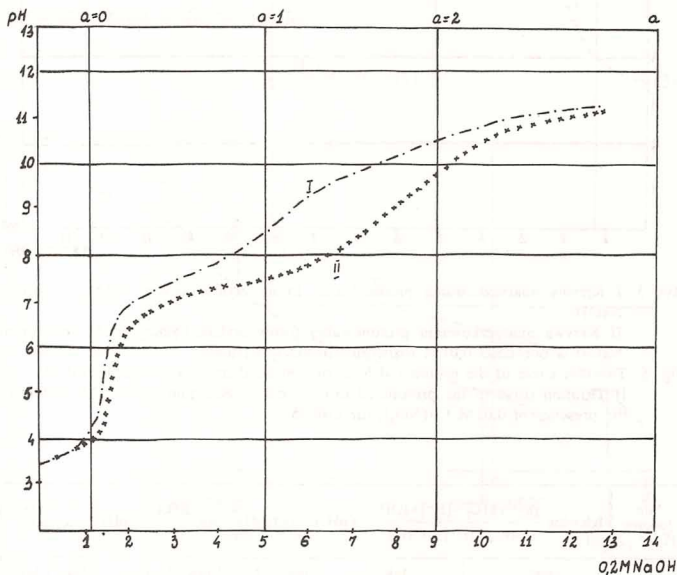
Tablica 1. Wartości stałych protonowania wyznaczone metodami potencjometrycznymi

Table 1. Protonation constant values determined by potentiometric methods

Wyznaczanie stałych trwałości kompleksów Co(II), Cu(II) i Zn(II) z etylenodiaminą

Stałe trwałości wyznaczono korzystając z krzywych miareczkowania sprotonowanej formy etylenodiaminy w nieobecności i obecności danego kationu za pomocą roztworu wodorotlenku sodu. W każdym przypadku w przedziale 5–9 pH obserwowano znaczne przesunięcia krzywych miareczkowania. W związku z tym stężenie związanego ligandu obliczono ze wzoru:

$$[L_{zw}] = (a - a^0) C_{HL} \quad (4)$$



Rys. 6. I Krzywa miareczkowania protonowanej formy etylenodiaminy 0,2M roztworem NaOH

II Krzywa miareczkowania protonowanej formy etylenodiaminy 0,2M roztworem NaOH w obecności 0,01 M roztworu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ dla $\mu=1,0$

Fig. 6. Titration curve of the protonated form of ethylenediamine with 0,2M–NaOH
II Titration curve of the protonated form of ethylenediamine with 0,2M–NaOH in the presence of 0,01 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ for $\mu=1,0$

gdzie: a° – ułamek zmiareczkowania sprotonowanej formy etylenodiaminy (do określonego pH) za pomocą wodorotlenku sodu

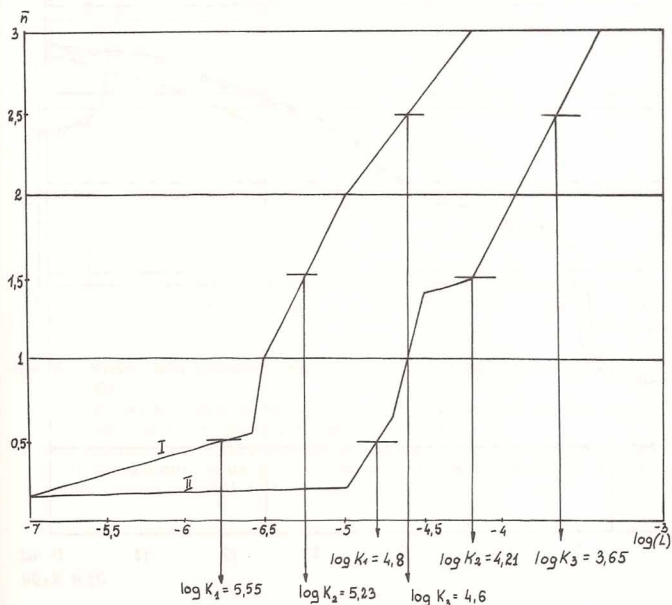
a – ułamek zmiareczkowania sprotonowanej formy etylenodiaminy w obecności odpowiedniego kationu – do tej samej wartości pH

C_{HL} – stężenie sprotonowanej formy etylenodiaminy.

Natomiast stężenie wolnego ligandu obliczono ze wzoru:

$$[L_{\text{wolny}}] = \frac{C_{HL} - (a - a^\circ) C_{HL}}{1 + [H^+] K_1 - [H^+]^2 K_1 K_2} \quad (5)$$

gdzie K_1, K_2 – stałe protonowania etylenodiaminy.



Rys. 7. Krzywa tworzenia kompleksu Co(II) z etylenodiaminą dla:

- $\mu=0,5$ (krzywa I)
- $\mu=1,0$ (krzywa II)

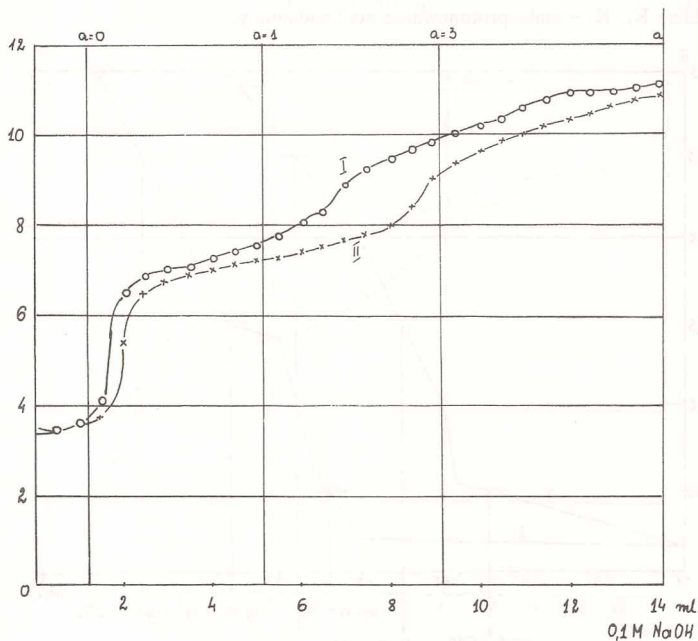
Fig. 7. Formation curve of the Co(II) complex with ethylenediamine for:

- $\mu=0,5$ (curve I)
- $\mu=1,0$ (curve II)

Średnia ligandowa \bar{n} obliczona jest wzorem:

$$\bar{n} = \frac{L_{zw}}{C_{Me}} = \frac{(a - a^0) C_{HL}}{C_{Me}} \quad (6)$$

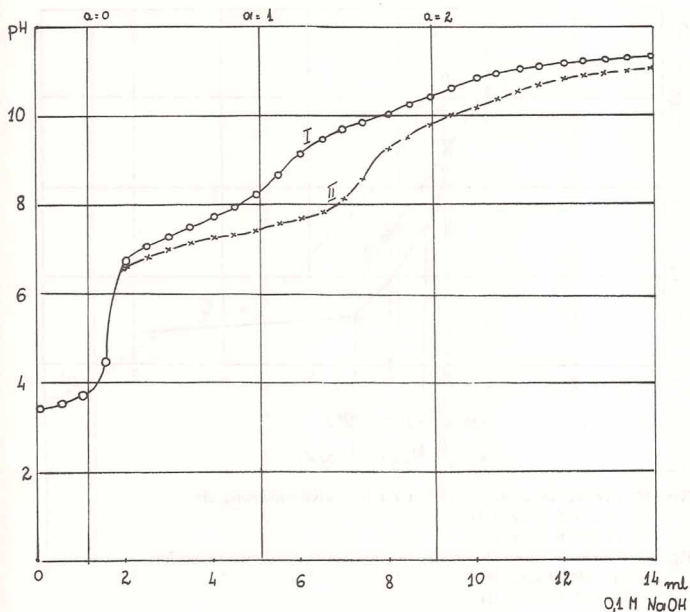
Stałe trwałości kompleksów obliczono metodą Bjerruma z krzywych tworzenia $\bar{n} = f(\lg[L])$. Wyniki zebrano w tablicy 2.



Rys. 8. I Krzywa miareczkowania protonowanej formy etylenodiaminy 0,2M roztworem NaOH

II Krzywa miareczkowania protonowanej formy etylenodiaminy 0,2M roztworem NaOH w obecności 0,01M roztworu $Zn(NO_3)_2$ dla $\mu=0,5$

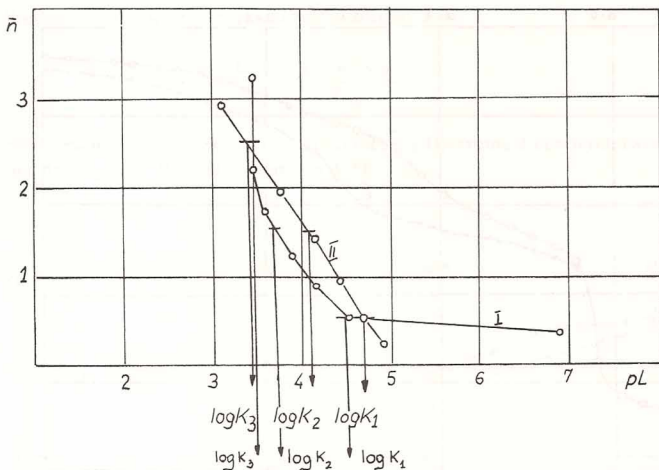
Fig. 8. Titration curve of the protonated form of ethylenediamine with 0,2M-NaOH
II Titration curve of the protonated form of ethylenediamine with 0,2M-NaOH in the presence of 0,01M $Zn(NO_3)_2$ for $\mu=0,05$



Rys. 9. I Krzywa miareczkowania protonowanej formy etylenodiaminy 0,2M roztworem NaOH

II Krzywa miareczkowania protonowej formy etylenodiaminy 0,2M roztworem NaOH w obecności 0,01M roztworu $Zn(NO_3)_2$ dla $\mu=1,0$

Fig. 9. I Titration curve of the protonated form of ethylenediamine with 0,2M-NaOH
II Titration curve of the protonated form of ethylenediamine with 0,2M-NaOH in the presence of 0,01 M $Zn(NO_3)_2$ for $\mu=1,0$



Rys. 10. Krzywa tworzenia kompleksu Zn(II) z etylenodiaminą dla:

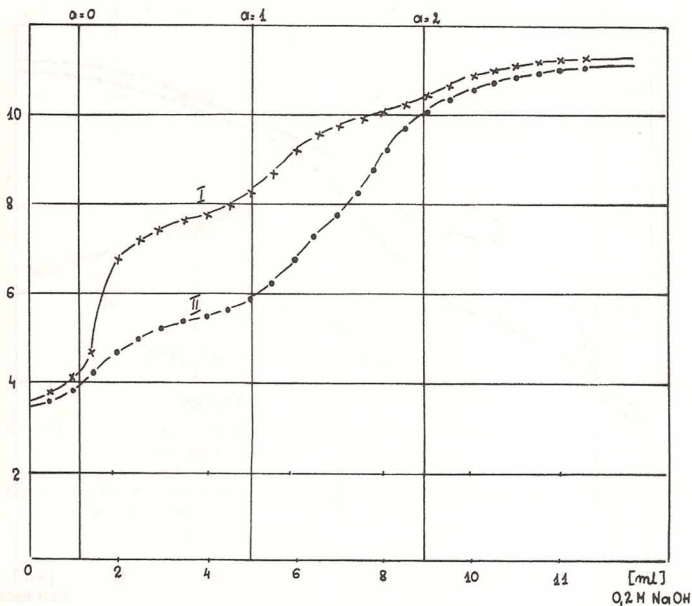
a) $\mu=0,5$ (krzywa I)

b) $\mu=1,0$ (krzywa II)

Fig. 10. Formation curve of complex of Zn(II) with ethylenediamine for:

a) $\mu=0,5$ (curve I)

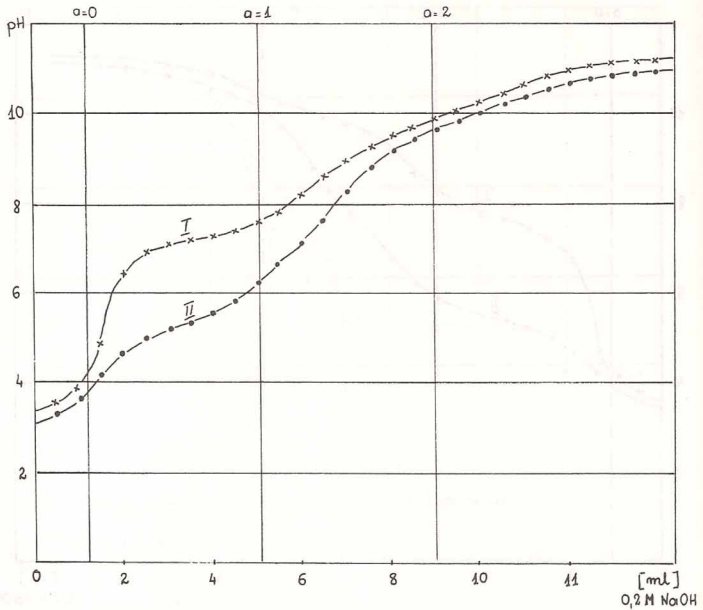
b) $\mu=1,0$ (curve II)



Rys. 11. I Krzywa miareczkowania protonowanej formy etylenodiaminy 0,2M roztworem NaOH

II Krzywa miareczkowania protonowanej formy etylenodiaminy 0,2M roztworem NaOH w obecności 0,01 M roztworu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dla $\mu=0,5$

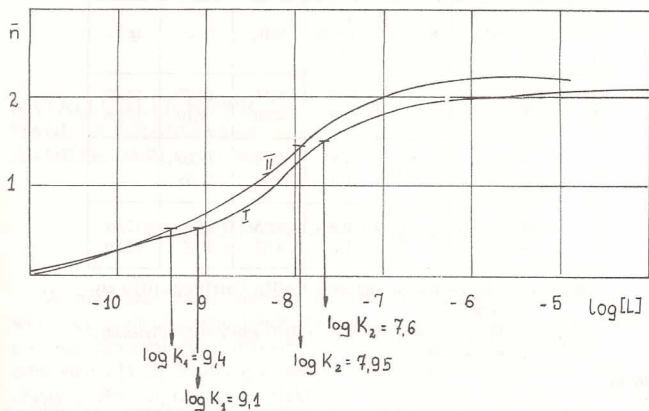
Fig. 11. I Titration curve of the protonated form of ethylenediamine with 0,2M-NaOH
 II Titration curve of the protonated form of ethylenediamine with 0,2M-NaOH in the presence of 0,01 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ for $\mu=0,05$



Rys. 12. I Krzywa miareczkowania protonowanej formy etylenodiaminy 0,2M roztworem NaOH

II Krzywa miareczkowania protonowanej formy etylenodiaminy 0,2M roztworem NaOH w obecności 0,01M roztworu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dla $\mu=1,9$

Fig. 12. I Titration curve of the protonated form of ethylenediamine with 0,2M-NaOH
 II Titration curve of the protonated form of ethylenediamine with 0,2M-NaOH in the presence of 0,01M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ for $\mu=1,0$



Rys. 13. Krzywa tworzenia kompleksu Cu(II) z etylenodiaminą dla:

- a) $\mu=0,5$ (krzywa I)
- b) $\mu=1,0$ (krzywa II)

Fig. 13. Formation curve of complex of Cu(II) with ethylenediamine for:

- a) $\mu=0,5$ (curve I)
- b) $\mu=1,0$ (curve II)

Wzór ligandu	Kation	Siła jonowa μ	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	Co(II)	0,5	5,51	10,77	15,37
		1,0	4,80	9,10	12,66
	Cu(II)	0,5	9,10	16,20	—
		1,0	9,40	17,35	—
	Zn(II)	0,5	5,55	10,35	12,09
		1,0	4,97	8,75	12,50

Tablica 2. Stałe trwałości kompleksów Co(II), Cu(II) i Zn(II) z etylenodiaminą

Table 2. Stability constants of Co(II), Cu(II) and Zn(II) ethylenediamine complexes

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że opisaną wyżej metodą potencjometryczną można stosować do wyznaczania stałych trwałości kompleksów etylenodiaminy tworzących się w przedziale 5–9 pH.

Wyznaczone tą metodą stałe trwałości kompleksów Co(II), Cu(II) i Zn(II) z etylenodiaminą przy wartościach siły jonowej $\mu=0,5$ i $\mu=1,0$ są porównywalne z danymi literaturowymi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Inczédy, Równowagi kompleksów w chemii analitycznej, PWN, Warszawa 1979
- [2] J. Bjerrum, Metal Ammine formation in aqueous solution P. Haase and Son, Copenhagen 1941
- [3] G. A. Carlson, I. P. Me. Reynolds, F. H. Verhoeck, J. Am. Chem. Soc., 67, 1334 (1945)

NATALIA ZELICHOWICZ
ALICJA GAUDYN
KRYSTYNA GIEŁZAK

STABILITY CONSTANTS OF Co(II), Cu(II) and Zn(II) ETHYLENEDIAMINE COMPLEXES

SUMMARY

Stability constants of Co(II), Cu(II) and Zn(II) ethylenediamine complexes were determined by potentiometric method at the ionic strength $\mu=0,5$ and $\mu=1,0$. It was confirmed that these complexes are formed at the 5–9 pH range.

The obtained stability constant values of the above complexes were compared with the literature data.