

ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΤΡΙΣΘΕΝΩΝ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΜΕΤΑ ΥΔΡΟΞΥΦΑΙΝΥΛΟΞΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ

ὑπό

ΠΕΤΡΟΥ Π. ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΙΔΟΥ

Χημικοῦ - Βοηθοῦ Ἐργαστηρίου Ἀνοργάνου Χημείας
Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

ΚΥΡΙΩΤΕΡΑΙ ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΑ	271
ΠΡΟΛΟΓΟΣ	273
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	275
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ	
Σταθεράι σχηματισμού τών Συμπλόκων Ένώσεων	279
Προσδιορισμός τής σταθεράς σχηματισμού τών Συμπλόκων κατά την μέθοδον Bjerrum	282
Ποτενσιομετρικός προσδιορισμός τής σταθεράς διαστάσεως όξέων	285
Φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός τής σταθεράς διαστάσεως όξέων	288
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ	
Άντιδραστήρια	293
Όργανα και συσκευαί	294
Προσδιορισμός τής σταθεράς σχηματισμού τών συμπλόκων	295
α) Ποτενσιομετρική μελέτη	295
β) Φασματοφωτομετρική μελέτη	304
Ποτενσιομετρικός προσδιορισμός τών σταθερών διαστάσεως τών ο-, μ- και π - ύδροξυφαινυλοξικών όξέων	307
Φασματοφωτομετρική μελέτη τής διαστάσεως τών ο-, μ- και π - ύδροξυφαινυλο- ξικών όξέων	313
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	321
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	323

ΚΥΡΙΩΤΕΡΑΙ ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΑΙ

α, α_j	== 'Η αναλογία των συμπλόκων ML και ML_j εις τὸ διάλυμα
α_i	== 'Η ἐνεργότης τοῦ συστατικοῦ i
β_1, β_2	== 'Η ὀλική στοιχειομετρική σταθερά σχηματισμοῦ τοῦ H_2L
β_n, β_{n-1}	== 'Η ὀλική καὶ ἡ στοιχειομετρική θερμοδυναμική σταθερά σχηματισμοῦ τοῦ συμπλόκου ML_n
γ_i	== 'Ο συντελεστής ἐνεργότητος τοῦ συστατικοῦ i
C_i	== 'Η συγκέντρωσις τοῦ συστατικοῦ i
C_L	== 'Η ὀλική συγκέντρωσις τοῦ L
C_M	== 'Η ὀλική συγκέντρωσις τοῦ μεταλλικοῦ ἰόντος M
d	== Πᾶχος στοιβάδος διαλύματος
D	== 'Οπτική πυκνότης
ϵ	== Μοριακὸς συντελεστής ἀποσβέσεως
H_2PhL	== 'Υδροξυφαινυλοξικὸν ὄξύ
θ	== Θερμοκρασία εις $^{\circ}C$
I	== Ἔντασις φωτὸς
κ_n	== Μερική στοιχειομετρική σταθερά σχηματισμοῦ τοῦ συμπλόκου ML_n
K_a	== Θερμοδυναμική σταθερά διαστάσεως
K_c	== Κλασσική ἢ ἀναλυτική σταθερά διαστάσεως
K_w	== Σταθερά γινομένου ἰόντων ὕδατος
λ	== Μῆκος κύματος εις $m\mu$
L	== Ligand
μ	== Ἴονική ἰσχὺς τοῦ διαλύματος
\bar{M}	== Μεταλλικὸν ἰόν
\bar{n}_H	== 'Ο μέσος ἀριθμὸς συμπλοκότητος τῶν ἰόντων ὑδρογόνου, τὰ ὅποια ἐνοῦνται πρὸς τὸ L , τὸ μὴ ἠνωμένον πρὸς τὸ M
\bar{n}_M	== 'Ο μέσος ἀριθμὸς συμπλοκότητος τοῦ M

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Σκοπός τῆς παρούσης ἐργασίας εἶναι ἡ μελέτη σχηματισμοῦ συμπλόκων τρισθενῶν ἰόντων μετὰ τῶν ο-, μ- καὶ π - ὕδροξυφαινωλοξικῶν ὀξέων.

Διὰ τὴν εὕρεσιν τοῦ τύπου αὐτῶν ἐχρησιμοποιήθη ἡ ποτενσιομετρικὴ καὶ ἡ φασματοφωτομετρικὴ μέθοδος. Κατὰ τὴν ποτενσιομετρικὴν μελέτην διεπιστώθη ὅτι ἡ ἀναλογία ὑπὸ τὴν ὁποίαν ἀντιδρῶν τὰ ἰόντα τοῦ τρισθενοῦς μετὰ τὸν πρὸς ἕκαστον τῶν ὀξέων εἶναι 1:1. Κατὰ τὴν φασματοφωτομετρικὴν μελέτην, τοῦ μετὰ τῶν ἰόντων τρισθενοῦς σιδήρου συμπλόκου, ἐφηρομόσθη ἡ μέθοδος τῶν συνεχῶν μεταβολῶν καὶ διεπιστώθη ὅτι αὕτη δίδει ἀσφαλῆ συμπεράσματα μόνον διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ ο - ὕδροξυφαινωλοξικοῦ ὀξέος, ἐνῶ διὰ τὰ μ- καὶ π- δὲν κατέστη δυνατὴ ἡ ἐφαρμογὴ τῆς μεθόδου, λόγω τῆς μικρᾶς τιμῆς τῶν συντελεστῶν μοριακῆς ἀποσβέσεως τῶν ἀντιστοιχῶν συμπλόκων.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν σταθερῶν σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων ἐφηρομόσθη ἡ μέθοδος Bjerrum. Ὡς τρισθενῆ ἰόντα, δι' αὐτὴν τὴν περίπτωσιν, ἐχρησιμοποιήθησαν τὰ τοῦ Fe, Al, Ga, In, La καὶ Y.

Κατὰ τὴν μελέτην αὐτὴν διεπιστώθη ἡ γραμμικὴ σχέσις μετὰ τῶν τιμῶν τοῦ λογαρίθμου τῆς σταθερᾶς σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων συναρτήσῃ τῶν σταθερῶν διαστάσεως τῶν ὀξέων. Ἡ γνώσις τῶν τιμῶν τῶν σταθερῶν διαστάσεως τοῦ ligand εἶναι ἀπαραίτητος διὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου Bjerrum.

Ἡ σταθερὰ διαστάσεως τοῦ πρώτου σταδίου ἰονισμοῦ τῶν ο-, μ- καὶ π - ὕδροξυφαινωλοξικῶν ὀξέων προσδιωρίσθη ποτενσιομετρικῶς, ἐνῶ ἡ τοιαύτη τοῦ δευτέρου σταδίου διαστάσεως ποτενσιομετρικῶς καὶ φασματοφωτομετρικῶς.

Εἰς τὴν ἐργασίαν περιγράφεται ἐκτενῶς ἡ ὅλη τεχνικὴ καὶ ἡ μεθοδολογία εἰς τὴν περίπτωσιν χρησιμοποίησεως ὡς κεντρικοῦ ἰόντος τοῦ Fe^{+++} , ἐνῶ διὰ τὰ ἄλλα χρησιμοποιηθέντα ἰόντα δίδονται ἀπλῶς αἱ εὐρεθεῖσαι τιμαὶ τῶν σταθερῶν σχηματισμοῦ.

Θεωρῶ καθῆκον μου νὰ εὐχαριστήσω καὶ ἀπὸ τῆς θέσεως αὐτῆς τὸν Διευθυντὴν μου κ. Κ. Θ. Καββασιάδην διὰ τὴν ἀμέριστον συμπαράστασίν του εἰς τὴν προσπάθειάν μου, ὡς καὶ τὸν Καθηγητὴν κ. Κ. Βασιλειάδην καὶ τὸν ὑφηγητὴν κ. Δ. Γιαννακουδάκην διὰ τὰς πολυτίμους αὐτῶν ὑποδείξεις ἐπὶ τῆς παρούσης διατριβῆς.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ἡ χρησιμότης τῶν μεταλλικῶν συμπλόκων εἰς τοὺς διαφόρους κλάδους τῆς θεωρητικῆς καὶ ἐφαρμοσμένης χημείας εἶναι γενικῶς παραδεδεγμένη.

Κατὰ τὰς σημερινὰς ἀντιλήψεις, ὡς σύμπλοκοι ὀρίζονται αἱ ἐνώσεις, αἱ σχηματιζόμεναι διὰ κατανομῆς ζεύγους ἢ ζευγῶν ἠλεκτρονίων μεταξὺ ἐνὸς δότου (ligand)* καὶ ἐνὸς δέκτου (μεταλλικὸν ἰόν).

Διὰ τὴν ἐξήγησιν τοῦ τρόπου σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων ἐνώσεων ἔχουν ἀναπτυχθῆ πολλὰ θεωρία ἐκ τῶν ὁποίων ἡ τὸ πρῶτον διατυπωθεῖσα εἶναι ἡ τοῦ ἐλβετοῦ χημικοῦ A. Werner τὸ 1893¹. Κατ' αὐτὴν γίνεται παραδεκτὸν ὅτι ὀρισμένα στοιχεῖα ἐκτὸς τοῦ κυρίου σθένους αὐτῶν διαθέτουν καὶ δευτερεύοντα σθένη ἢ παρατομικότητας ὅπως τὰς ἐκάλεσεν. Συμφώνως πρὸς τὰς ἀπόψεις του ἡ τάσις ὀρισμένων ἰόντων ἢ οὐδετέρων μορίων νὰ ἐνοῦνται πρὸς σχηματισμὸν τῶν συμπλόκων ὀφείλεται εἰς τὴν ὑπαρξιν τῶν δευτερευουσῶν αὐτῶν μονάδων σθένους. Τοιοῦτοτρόπως σχηματίζονται δύο σφαῖραι ἢ ἐσωτερικὴ ἢ συναρμογῆς καὶ ἡ ἐξωτερικὴ ἢ ἰονικὴ. Ὁ ἀριθμὸς τῶν μορίων ἢ ἰόντων τὰ ὁποῖα δύνανται νὰ συναρμοσθοῦν πέριξ τοῦ κεντρικοῦ ἰόντος, εἰς τὴν ἐσωτερικὴν σφαῖραν συναρμογῆς, καλεῖται ἀριθμὸς συναρμογῆς. Διὰ τῆς θεωρίας αὐτῆς οὐδεμία δίδεται ἐξήγησις διὰ τὴν αἰτίαν τῆς συγκρατήσεως τῶν ὑποκαταστατῶν. Ἡ ὑπὸ τοῦ G. N. Lewis² ὅμως διατυπωθεῖσα θεωρία περὶ δεσμοῦ ἔδωσε μίαν ὥθησιν διὰ τὴν ἐξήγησιν τοῦ τρόπου σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων ἐνώσεων. Κατ' αὐτὴν διὰ νὰ δημιουργηθῆ δεσμὸς μεταξὺ δύο ἀτόμων πρέπει ἢ ἕκαστον ἄτομον νὰ συνεισφέρῃ ἀνά ἓν ἠλεκτρόνιον ἢ ἓν ἄτομον νὰ χορηγῆ ἀμφότερα. Ἡ τελευταία περίπτωσις ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὰς δευτερευούσας μονάδας συγγενείας (δευτερεύοντα σθένη) τοῦ Werner. Τοιοῦτοτρόπως ἡ θεωρία τοῦ Lewis ἔδωσε μίαν ἐξήγησιν ἐπὶ τῆς ἀπόψεως τῶν δύο εἰδῶν σθένους τοῦ Werner.

Ἀργότερον διευτυπώθη ὑπὸ τοῦ N. V. Sidgwick³ ἡ ἄποψις ὅτι ὁ σχηματισμὸς τῶν συμπλόκων ὀφείλεται εἰς τὴν τάσιν, τὴν ὁποίαν ἔχουν τὰ μεταλλικὰ ἰόντα νὰ συμπληρῶνουν τὰς στοιβάδας των δι' ἠλεκτρονίων καὶ νὰ ἀποκτοῦν τὴν ἠλεκτρονικὴν διαμόρφωσιν τοῦ ἐπομένου των εὐγενεοῦς ἀερίου. Τὸ ἰόν Co^{3+} , εἰς τὸ σύμπλοκον $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, ἔχει 14 ἠλεκτρόνια εἰς τὴν στοι-

* Μὲ τὸν ὄρον ligand ὀρίζομεν μόρια ἢ ἰόντα, ἔχοντα μονήρη ζεύγη ἠλεκτρονίων μετὰ τῶν ὁποίων ἐν μεταλλικὸν ἰόν ἀντιδρᾶ πρὸς σχηματισμὸν ἐνὸς συμπλόκου.

βάδα του σθένους (επειδή $Z=27$, το Co^{3+} έχει διαμόρφωσιν 2, 8, 14), προσλαμβάνον δέ, εκ των εξ μορίων τῆς ἀμμωνίας, 12 ἠλεκτρόνια σχηματίζει τὴν ἠλεκτρονικὴν διαμόρφωσιν τοῦ εὐγενεοῦς ἀερίου Kr (2, 8, 18, 8). Εἰς τὸν πίνακα 1 δίδεται ἡ ἠλεκτρονικὴ διαμόρφωσις μερικῶν μεταλλικῶν ἰόντων πρὸ καὶ μετὰ τὸν σχηματισμὸν διαφόρων συμπλόκων ἐνώσεων.

ΠΙΝΑΞ 1

Ἡλεκτρονικὴ διαμόρφωσις πρὸ καὶ μετὰ τὸν σχηματισμὸν συμπλόκων ἐνώσεων ὀρισμένων μεταλλικῶν ἰόντων

Μεταλλικὸν ἰόν	Ἡλεκτρ. διαμόρφωσις μεταλλικοῦ ἰόντος	Σύμπλοκον	Ἡλεκτρ. διαμόρφωσις εἰς τὸ σύμπλοκον
Co^{3+}	2,8,14	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	2,8,18,8
Cu^{2+}	2,8,17	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	2,8,17,8
Fe^{2+}	2,8,14	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	2,8,18,8
Fe^{3+}	2,8,13	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	2,8,17,8

Ὅπως φαίνεται ἐκ τοῦ πίνακος ἡ ἰδανικὴ διαμόρφωσις εὐγενεοῦς ἀερίου δὲν ἐπιτυγχάνεται πάντοτε. Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν γίνεται παραδεκτὸν ὅτι ὑφίσταται τάσις «δημιουργίας μιᾶς συμμετρικῆς δομῆς» (ἐπίπεδος, τετραεδρική, ὀκταεδρική ἢ κυβική), ἡ ὁποία ἀντισταθμίζει τὴν ἄλλειψιν τῶν ἠλεκτρονίων. Παρ' ὅλα ταῦτα ἡ θεωρία τοῦ Sidgwick ἔχει μόνον ἀξίαν κανόνος, διότι ἀφ' ἑνὸς δὲν ἐπιτρέπει τὴν ποσοτικὴν ἐκτίμησιν τῶν συμπλόκων ἐνώσεων, ἀλλὰ καὶ ἀφ' ἑτέρου ἡ ποιοτικὴ δυνατότης ταύτης δὲν εἶναι γενικὴ παρουσιάζομένου μεγάλου ἀριθμοῦ ἐξαίρεσεων.

Αἱ σύγχρονοι θεωρίαι, αἱ ὁποῖαι ἐξηγοῦν ἀκριβέστερον τὴν δομὴν καὶ τὴν συμπεριφορὰν τῶν συμπλόκων ἐνώσεων εἶναι κατὰ χρονολογικὴν σειρὰν ἀναπτύξεως αἱ ἀκόλουθοι:

1) Θεωρία τοῦ ἠλεκτροστατικού πεδίου (Electrostatic or Crystal Field Theory)⁴.

Ἡ θεωρία αὕτη ἐφηρμόσθη τὸ πρῶτον εἰς στερεὰς κρυσταλλικὰς οὐσίας, ἰοντικοῦ τύπου, διὰ τοῦτο συχνὰ ἀναφέρεται καὶ ὡς θεωρία τοῦ κρυσταλλικοῦ πεδίου. Κατὰ τὴν θεωρίαν αὐτὴν, ὁ ἐμφανιζόμενος δεσμὸς θεωρεῖται ὡς καθαρῶς ἠλεκτροστατικῆς φύσεως ἤτοι ὡς μίαν ἑλξίν ἀναπτυσσομένην μεταξὺ τοῦ θετικῶς φορτισμένου μεταλλικοῦ ἰόντος καὶ τοῦ ἐμφανιζομένου, λόγῳ ἀσυμμέτρου κατανομῆς, ἀρνητικοῦ φορτίου τοῦ ligand.

Συμφώνως πρὸς αὐτὴν, τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ ligand δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ εἰσχωρήσουν εἰς τὰς ἠλεκτρονικὰς τροχιάς τοῦ μεταλλικοῦ ἰόντος. Αἱ δὲ φυσικαὶ καὶ χημικαὶ ιδιότητες τῶν συμπλόκων ἐξαρτῶνται κατὰ μέγα μέρος

ἐκ τῶν μεταβολῶν αἱ ὁποῖαι προκαλοῦνται ὑπὸ τῶν ligands ἐπὶ τῶν σταθμῶν ἐνεργείας τῶν d τροχιακῶν τοῦ μετάλλου.

2) Θεωρία τοῦ Χημικοῦ Δεσμοῦ (Valence Bond Theory).

Αὕτη ἀνεπτύχθη ὑπὸ τοῦ L. Pauling⁵ καὶ χαρακτηρίζεται ἀπὸ τὴν ἀπλότητα μὲ τὴν ὁποίαν ἀπεικονίζει τοὺς διαφόρους χημικούς δεσμούς. Ἔχει ἐν τούτοις περιορισμένην ἐφαρμογὴν διὰ ποσοτικούς ὑπολογισμούς. Προβλέπει δύο τύπους μεταλλικῶν συμπλόκων, τὰ «ἰονικά» καὶ τὰ «ὁμοιοπολικὰ» σύμπλοκα (ionic and covalent complexes). Κατ' αὐτὴν ἕνας ἀριθμὸς ἀτομικῶν τροχιακῶν εἰς τὸ μεταλλικὸν ἰόν, ἴσος πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν ligands τοῦ συμπλόκου ὑβριδοποιοῦνται καὶ ἐν συνεχείᾳ σχηματίζουν τὸν δεσμόν. Ἡ ἀποψις αὕτη παραλληλίζεται πρὸς τὸν ὑβριδισμόν τῶν τροχιακῶν τοῦ ἀτόμου τοῦ ἄνθρακος, διὰ τοῦ ὁποίου λαμβάνονται τέσσαρες ἴσης ἰσχύος δεσμοί, κατανεμημένοι τετραεδρικῶς πέριξ τοῦ ἄνθρακος. Ὄταν τὰ d τροχιακὰ ὑβριδοποιοῦνται μὲ s καὶ p τροχιακὰ τοῦ αὐτοῦ κυρίου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ, πρὸς σχηματισμὸν δεσμοῦ, τότε τὸ σύμπλοκον χαρακτηρίζεται ὡς «ὁμοιοπολικόν». Ἐὰν δὲν εἶναι, ὅμως, τοῦ ἰδίου κβαντικοῦ ἀριθμοῦ, τότε χαρακτηρίζεται ὡς «ἰονικόν». Τὸ εἶδος τοῦ δεσμοῦ εὐρίσκεται ἀπὸ τὴν μαγνητικὴν συμπεριφορὰν τοῦ συμπλόκου. Κατὰ Pauling ἕνας ἄλλος παράγων, ὁ ὁποῖος ρυθμίζει τὴν σταθερότητα τῶν συμπλόκων, εἶναι ἡ δυνατότης συντονισμοῦ (μεσομερείας) τῶν ligands.

3) Θεωρία τῶν Μοριακῶν Τροχιακῶν (Molecular Orbital Theory)⁶.

Ἡ θεωρία τῶν μοριακῶν τροχιακῶν διαφέρει ἀπὸ τὴν προηγουμένην κυρίως εἰς τὸ ὅτι κατ' αὐτὴν λαμβάνεται ὑπ' ὄψιν ἡ συμμετοχὴ ὅλων τῶν ἠλεκτρονίων τῶν συνεργομένων διὰ τὸν σχηματισμὸν τοῦ δεσμοῦ συστατικῶν καὶ δέχεται ὅτι αὐτὰ συγκρατοῦνται σταθερὰ εἰς τὸ μόριον μὲ σειρὰν ἀπὸ «πολυπυρηνικὰ τροχιακὰ». Μία ἐπίσης διαφορὰ εἶναι ὅτι ὁ συνδυασμὸς δύο ἀτομικῶν τροχιακῶν δίδει δύο νέα μοριακὰ τροχιακὰ διαφόρου σταθερότητος. Γενικῶς δὲ ὁ ἀριθμὸς τῶν νέων σχηματιζομένων τροχιακῶν εἶναι ἴσος πρὸς τὸν ἀριθμὸν τῶν συνδυαζομένων τροχιακῶν καὶ τὸ ἐν ἑξ' αὐτῶν εἶναι ὀλιγώτερον, ἐνῶ τὸ ἄλλον περισσότερον, σταθερὸν ἀπὸ ἕκαστον τῶν συνδυαζομένων τροχιακῶν. Μόνον τροχιακὰ τῆς αὐτῆς ἐνεργειακῆς στάθμης δύνανται νὰ συνδυασθοῦν μετὰξὺ των διὰ νὰ σχηματίσουν μοριακὰ τροχιακὰ⁷.

Περισσότερον ἱκανοποιητικὴν ἐξήγησιν δίδει ἡ

4) Θεωρία τοῦ Πεδίου τῶν Ligands (Ligand Field Theory)⁸.

Ἡ θεωρία αὕτη δέχεται εἰς τὴν ἀπλὴν τῆς μορφῆν ἐν μεταλλικὸν ἰόν πε-

ριβαλλόμενον ὑπὸ τῶν ligands, τὰ ὁποῖα ὡς γνωστὸν εἶναι εἴτε ἀρνητικὰ μὲρια εἴτε πολικὰ τοιαῦτα (ἤλεκτρικὰ δίπολα). Ὄταν ἐν πολικὸν μὲριον δρᾷ ὡς ligand, τότε τὸ ἀρνητικῶς φορτισμένον μέρος προσανατολίζεται πρὸς τὸ θετικῶς φορτισμένον κεντρικὸν ἰόν με ἀποτέλεσμα κάθε ἰόν τοῦ μετάλλου νὰ περιβάλλεται ὑπὸ ἀρνητικῶν φορτίων. Γὰ ἀρνητικὰ αὐτὰ φορτία παράγουν ἐν πεδίον, τὸ ὁποῖον ἐπιδρᾷ ἐπὶ τῶν d τροχιακῶν τοῦ κεντρικοῦ ἰόντος. Ἀπουσία τοῦ πεδίου τῶν ligands ὅλα τὰ ἤλεκτρόνια τῆς ἐξωτερικῆς στοιβάδος εἰς τὸ μεταλλικὸν ἰόν εἶναι τῆς αὐτῆς ἐνεργείας. Ὄταν ὅμως εὑρεθῶν ὑπὸ τὴν ἐπίδρασιν τοῦ πεδίου τῶν ligands ἐμφανίζονται δύο διάφοροι στάθμαι ἐνεργείας, ἡ μία ὑψηλοτέρα καὶ ἡ ἄλλη χαμηλοτέρα τῆς ἀρχικῆς. Ἡ διαφορὰ τῆς ἐμφανιζομένης ἐνεργείας ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ ligand.

Ἡ θεωρία εἶναι βασικῶς ἀπλῆ καὶ ἐπιτρέπει τὴν ἐξαγωγήν ποσοτικῶν συμπερασμάτων, συσχετίζει δὲ τὸ χρῶμα τῶν συμπλόκων με τὴν δομὴν τους.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Σταθεραὶ σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων ἐνώσεων

Ὡς γνωστὸν ὁ σχηματισμὸς τῶν συμπλόκων ἐνώσεων ἐν διαλύματι, διέπεται ἐκ τῶν νόμων τῆς χημικῆς ἰσορροπίας καὶ συνεπῶς ἡ μελέτη τῶν ἰσορροπιῶν τοῦ τύπου αὐτοῦ δίδει τὴν δυνατότητα τῆς περαιτέρω θερμοδυναμικῆς μελέτης τῆς ἀντιδράσεως σχηματισμοῦ των.

Κατὰ τὴν ἀντίδρασιν ἐνὸς μεταλλικοῦ ἰόντος M μεθ' ἐνὸς ligand L πρὸς σχηματισμὸν τοῦ συμπλόκου ML_n , αἱ λαμβάνουσαι χώραν ἀντιδράσεις εἶναι:



.....



ἢ γενικῶς



Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι δὲν σχηματίζεται μόνον τὸ σύμπλοκον ML_n , ἀλλὰ μίᾳ σειρᾷ ἐνδιαμέσων συμπλόκων, τὰ ὅποια συνυπάρχουν ἐντὸς τοῦ διαλύματος. Ἡ συγκέντρωσις ἐνὸς ἐκάστου ἐξ αὐτῶν ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὰς εἰς τὸ διάλυμα ἐπικρατούσας συνθήκας. Ἐὰν ἐπομένως εἰς διάλυμα περιέχον σταθερὰς συγκεντρώσεις μετάλλου καὶ ligand, μεταβάλλωνται βαθμηδὸν αἱ ἐπηρεάζουσαι τὴν ἀντίδρασιν συνθῆκαι, θὰ μεταβάλλεται καὶ ἡ ποσοστιαία ἀναλογία ἐκάστου τῶν δυναμένων νὰ σχηματισθοῦν συμπλόκων.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς σταθερᾶς σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων χρησιμοποιεῖται εὐρέως ἡ καλουμένη «συνάρτησις σχηματισμοῦ», προταθεῖσα ὑπὸ τοῦ Bjerrum⁹:

$$\bar{n}_M = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (5)$$

ἔπου C_L καὶ C_M αἱ ὀλικαὶ συγκεντρώσεις τοῦ ligand καὶ τοῦ σχηματίζοντος τὸ σύμπλοκον μεταλλικοῦ ἰόντος καὶ L ἡ συγκέντρωσις τοῦ ligand εἰς τὴν ἰσορροπίαν. Δηλαδή ἡ συνάρτησις Bjerrum \bar{n}_M εἶναι ὁ λόγος τῆς συγκεντρώσεως τοῦ δεσμευθέντος ligand πρὸς τὴν ὀλικὴν συγκέντρωσιν τοῦ μεταλλικοῦ ἰόντος.

Διὰ τὴν μελέτην τοῦ σχηματισμοῦ ἐνὸς συμπλόκου πρέπει νὰ ὑπολογισθῇ καὶ τὸ κλάσμα (ποσοστιαία ἀναλογία) ἐνὸς ἐκάστου συμπλόκου τοῦ διαλύματος, ἥτοι ὁ λόγος τῆς συγκεντρώσεως αὐτοῦ, πρὸς τὴν ὀλικὴν συγκέντρωσιν τοῦ μετάλλου:

$$\alpha_j = \frac{[ML_j]}{C_M} \quad (6)$$

Ἡ συνάρτησις \bar{n}_M σχετίζεται πρὸς τὴν σταθερὰν σχηματισμοῦ β διὰ τῆς σχέσεως:

$$\bar{n}_M = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (7)$$

Τὸ δὲ α_j διὰ τῆς ἐξισώσεως:

$$\alpha_j = \frac{\beta_j [L]^j}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} \quad (8)$$

$$\text{ἢ} \quad \alpha_j = \frac{\beta_j}{[L]^{-j} + \beta_1[L]^{1-j} + \dots + \beta_n[L]^{n-j}} \quad (9)$$

Ἡτοι ἡ συνάρτησις σχηματισμοῦ καὶ τὸ κλάσμα ἐκάστου συμπλόκου συσχετίζονται μαθηματικῶς μεταξύ των.

Δι' ἐφαρμογῆς τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν εἰς τὴν ἀντίδρασιν (4) ἔχομεν

$$\beta_n^T = \frac{\alpha_{MLn}}{\alpha_M \cdot \alpha_L^n} \quad (10)$$

ὅπου α_{MLn} , α_M καὶ α_L αἱ ἐνεργότητες τοῦ συμπλόκου ML_n καὶ τῶν ἰόντων M καὶ L ἀντιστοίχως καὶ β_n^T ἡ ὀλικὴ θερμοδυναμικὴ σταθερὰ σχηματισμοῦ τοῦ συμπλόκου ML_n . Ἐὰν ἀντικαταστήσωμεν εἰς τὴν ἐξίσωσιν (10) τὰς τιμὰς τῶν ἐνεργότητων διὰ τῶν συγκεντρώσεων λαμβάνεται ἡ στοιχειομετρικὴ σταθερὰ σχηματισμοῦ β_n , ὅποτε ἔχομεν:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (11)$$

Δι' ἐφαρμογῆς τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν εἰς τὰς ἀντιδράσεις (1), (2) καὶ (3) λαμβάνονται αἱ σταθεραὶ σχηματισμοῦ τῶν σταδιακῶς σχηματιζομένων συμπλόκων

$$x_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (12)$$

$$x_2 = \frac{[ML_2]}{[M][ML]} \quad (13)$$

$$\dots$$

$$x_n = \frac{[M][ML_{n-1}]}{[ML_n]} \quad (14)$$

όπου x_1, x_2, \dots, x_n αί σταθεραί σχηματισμοῦ τῶν σταδιακῶς σχηματιζομένων συμπλόκων, αί ὁποῖαι συνδέονται μετὰ τῆς ὀλικῆς σταθερᾶς σχηματισμοῦ β_n διὰ τῆς σχέσεως

$$\beta_n = x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_n \quad (15)$$

Ἡ β_n εἶναι γνωστή, προκειμένου περὶ συμπλόκων καὶ ὡς σταθερὰ σταθερότητος, ἐνῶ ἡ $1/\beta_n$ ὡς σταθερὰ ἀσταθείας. Ἡ τελευταία εἶναι ἀντίστοιχος πρὸς τὴν σταθερὰν διαστάσεως ἐνὸς ὀξέος.

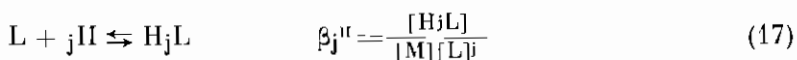
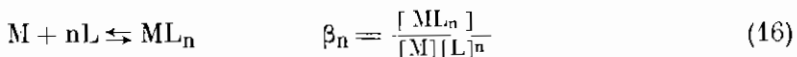
Συμφώνως πρὸς τὰς ἀπόψεις τοῦ Lewis τὸ μεταλλικὸν ἰόν καὶ τὸ κατιὸν ὑδρογόνου εἶναι δέκται ἠλεκτρονίων, δηλαδὴ ὀξέα. Συνεπῶς ὑπάρχει ὁμοιότης μετὰ τῆς ἐξουδετερώσεως μιᾶς βάσεως καὶ τῆς ἀντιδράσεως ἐνὸς μεταλλικοῦ ἰόντος με ἓνα ligand. Ἄλλωστε πολλὰ ligands εἶναι συζυγεῖς βάσεις ὀξέων. Ἐπομένως ὑπάρχει σχέσις μετὰ τῆς σταθερᾶς ἢ τῶν σταθερῶν διαστάσεως μιᾶς σειρᾶς ligands παρομοίας δομῆς καὶ τῆς σταθερότητος τῶν συμπλόκων¹⁰ τὰ ὁποῖα σχηματίζονται με ἓνα κεντρικὸν ἰόν. Πράγματι οἱ Calvin καὶ Wilson¹¹ μελετῶντες τὰ σύμπλοκα τοῦ Cu^{++} με παράγωγα τῆς σαλικυλικῆς ἀλδεύδης καὶ τῆς β - δικετόνης ἔλαβον σειρὰν παραλλήλων γραμμῶν διὰ γραφικῆς ἀπεικόνισεως τοῦ $\log \beta_n$ συναρτήσεως τοῦ pK τῶν ligands.

Ἐπειδὴ δὲ ὠρισμένα σύμπλοκα δύναται νὰ θεωρηθῆ ὅτι σχηματίζονται διὰ τῆς ἀντικαταστάσεως ἐνὸς ἢ περισσοτέρων ἰόντων ὑδρογόνου τοῦ ligand ὑπὸ τοῦ μεταλλικοῦ ἰόντος, ὁ σχηματισμὸς τῶν συμπλόκων αὐτῶν θὰ συνοδεύεται ἀπὸ μεταβολὴν τοῦ pH. Ἄρα καὶ ἀντιστρόφως ἢ μεταβολὴ τοῦ pH, ἢ ἀλλαγὴ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων ὑδρογόνου, συνεπάγεται τὴν μεταβολὴν τῆς συγκεντρώσεως τῶν σχηματιζομένων συμπλόκων. Τοῦτο ἀποτελεῖ μίαν ἀπλὴν καὶ ταχεῖαν μέθοδον ἐξακριβώσεως (πιστοποιήσεως) τοῦ σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων καὶ προσδιορισμοῦ ἐπίσης τῆς ἰκανότητος διαφόρων μετάλλων νὰ ἐνοῦνται με ἓνα ὠρισμένον ligand .

Εἰς τὴν γενικὴν περίπτωσιν ἀντιδράσεως μιᾶς κατὰ Brönsted¹² βάσεως L μεθ' ἐνὸς μεταλλικοῦ ἰόντος M, εἰς ὕδατικὸν διάλυμα, εἶναι δυνατὸν νὰ σχηματισθοῦν δύο σειραὶ ἐνώσεων:

α) ἡ ἐνωσις ML_n ἡ ὁποία εἶναι σύμπλοκος ἐνωσις τοῦ μετάλλου M μετὰ τοῦ ligand L, καὶ

β) ἡ ἐνωσις H_jL εἰς τὴν ὁποίαν τὸ L θεωρεῖται ὡς κεντρικὴ ὁμάς καὶ τὸ H ὡς ligand.



Αἱ ἀντίστοιχοι σταθεραὶ σχηματισμοῦ σημειοῦνται ὡς β_n καὶ β_j^{H} . Ἡ

μέθοδος συνεπῶς ἀπαιτεῖ: 1ον) Τὴν γνώσιν τῆς σταθερᾶς ἢ τῶν σταθερῶν διαστάσεως τοῦ ligand, ἐὰν τὸ ἀνταγωνιζόμενον ἰὸν εἶναι τὸ ἰὸν τοῦ ὑδρογόνου, ἢ τῶν σταθερῶν σχηματισμοῦ τῶν σχηματιζομένων συμπλόκων ὑπὸ τοῦ ligand καὶ ἐνὸς δευτέρου μεταλλικοῦ ἰόντος, ὅταν τὸ τελευταῖον εἶναι τὸ ἀνταγωνιζόμενον ἰὸν, καὶ 2ον) τὸν προσδιορισμὸν τοῦ pH διὰ τὴν περίπτωσιν κατὰ τὴν ὁποίαν τὸ ἀνταγωνιζόμενον ἰὸν εἶναι τὸ πρωτόνιον. Βάσει δὲ τῆς τιμῆς τῆς συγκεντρώσεως τῶν ἰόντων τοῦ ὑδρογόνου δύναται νὰ ὑπολογισθῇ ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἐλευθέρου ligand.

Ὁ μέσος ἀριθμὸς τῶν ἰόντων ὑδρογόνου, τὰ ὁποῖα ἐνοῦνται πρὸς ἕκαστον, μὴ συνδεδεμένου ὑπὸ μορφήν συμπλόκου, ligand δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$\bar{n}_M = \frac{\text{Δεσμευμένον ὑδρογόνον}}{\text{L μὴ ἠνωμένον πρὸς τὸ M}} = \frac{C_H - [H^+] + [OH^-]}{C_L - \bar{n}_M C_M} = \frac{C_H - [H^+] + K_w [H^+]^{-1}}{C_L - \bar{n}_M C_M} \quad (18)$$

Ὁ μέσος ἀριθμὸς συμπλοκότητος διὰ τὴν περίπτωσιν αὐτὴν θὰ εἶναι:

$$\bar{n}_M = \frac{C_L - \frac{C_H - [H^+] + K_w [H^+]^{-1}}{\bar{n}_H}}{C_M} \quad (19)$$

Ἐκ τῆς ἐξισώσεως (18) συνάγεται ὅτι εὐρίσκοντες τὴν ἐλευθέραν συγκέντρωσιν τῶν ἰόντων ὑδρογόνου ποτενσιομετρικῶς, δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὴν τιμὴν τοῦ \bar{n}_H ἐὰν εἶναι γνωσταί αἱ τιμαὶ τῶν β_j^H καὶ K_w . Ἐὰν δὲ αἱ μετρήσεις γίνουσι εἰς διάλυμα ὅπου $pH < 5,5$ ($[H^+] > 10^{-5,5}$) τότε ὁ ὅρος $K_w [H^+]^{-1}$ καθίσταται ἀμελητέος ἐν σχέσει πρὸς τὸν $C_H - [H^+]$, ὁπότε παραλείπεται.

Ἐκ τῶν τιμῶν τῶν $[H^+]$ καὶ \bar{n}_H εὐκόλως ὑπολογίζεται τὸ \bar{n}_M βάσει τῆς ἐξισώσεως (19). Ἡ μέθοδος αὕτη ἀποτελεῖ τὴν βᾶσιν τοῦ κατὰ Bjerrum προσδιορισμοῦ τῶν σταθερῶν σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων.

Προσδιορισμὸς τῆς σταθερᾶς σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων κατὰ τὴν μέθοδον Bjerrum

Ἐπειδὴ, ὡς ἔχει ἀναφερθῆ προηγουμένως, ἡ ἀντικατάστασις τῶν κατιόντων ὑδρογόνου ὑπὸ τοῦ μεταλλικοῦ ἰόντος συνοδεύεται ἀπὸ μεταβολὴν τοῦ pH, εἶναι δυνατὸν κατὰ συνέπειαν νὰ χρησιμοποιηθῇ τὸ μέγεθος τῆς μεταβολῆς αὐτῆς διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῆς σταθερᾶς σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων. Ἐπὶ πλέον ἐπειδὴ τὸ pH προσδιορίζεται μὲ ἀκρίβειαν καὶ σχετικῶς εὐκόλως, ἡ μέθοδος αὕτη εἶναι ἡ εὐρύτερον χρησιμοποιουμένη τόσο διὰ τὴν ποιοτικὴν, ὅσον καὶ διὰ τὴν ποσοτικὴν ἔρευναν τοῦ σχηματισμοῦ συμπλόκων ἐνώσεων εἰς ὕδατικά διαλύματα.

Ἐστω ἐν διπρωτικῶν ὀξέ, H_2I , τὸ ὁποῖον ἀντιδρᾷ μὲ τὸ μεταλλικὸν ἰὸν M. Ἡ ὀλικὴ συγκέντρωσις τοῦ ὀξέος, C_I , εἶναι:

$$C_L = [H_2L] + [HL^-] + [L^-] + \bar{n}_M C_M \quad (20)$$

όπου $[H_2L]$, $[HL^-]$ και $[L^-]$ αί συγκεντρώσεις ισορροπίας του άδιαστάτου όξέος, του μονοϊόντος και του διόντος αντίστοιχως, \bar{n}_M ή συνάρτησις σχηματισμοῦ ως ώρίσθη υπό του Bjerrum (έξίσωσις 5) και C_M ή όλική συγκέντρωσις του μεταλλικού ίόντος εις τό διάλυμα. Έκ τῆς εξίσώσεως (18) και τῆ βοθηεία τῶν σταθερῶν διαστάσεως K_1 , K_2 του όξέος εύρίσκομεν ότι

$$\bar{n}_H = \frac{[HL^-] + 2[H_2L]}{[L^-] + [HL^-] + [H_2L]} \quad \eta \quad (21)$$

$$\bar{n}_{II} = \frac{K_1[H^+] + 2[H^-]^2}{K_1K_2 + K_1[H^+] + [H^-]^2} \quad (22)$$

Έκ τῆς εξίσώσεως (22) συνάγεται ότι ό προσδιορισμός του \bar{n}_H είναι δυνατός, εάν γνωρίζωμεν τήν $[H^+]$ και τās σταθεράς διαστάσεως του όξέος.

Ό μέσος αριθμός συμπλοκότητος, συμφώνως πρὸς τήν εξίσωσιν (20) είναι:

$$\bar{n}_M = \frac{C_L - ([H_2L] + [HL^-] + [L^-])}{C_M} \quad (23)$$

ἢ τῆ βοθηεία και τῆς εξίσώσεως (21)

$$\bar{n}_M = \frac{C_L - \frac{C_M - [H^+]}{\bar{n}_H}}{C_M} \quad (24)$$

Έάν διά του α παραστήσωμεν τόν λόγον τῆς συγκεντρώσεως ισορροπίας του διόντος L^- πρὸς τήν όλικήν συγκέντρωσιν του όξέος, του μη ήνωμένου πρὸς τό μεταλλικόν ίόν, τότε έχομεν:

$$\alpha = \frac{[L^-]}{[H_2L] + [HL^-] + [L^-]} \quad (25)$$

$$\alpha = \frac{K_1K_2}{K_1K_2 + K_1[H^+] + [H^-]^2} \quad (26)$$

Η συγκέντρωσις του έλευθέρου ligand δύναται νά εύρεθῆ διά συνδυασμοῦ τῶν εξίσώσεων (21) και (25), ἤτοι

$$[L^-] = \frac{\alpha([HL^-] + 2[H_2L])}{\bar{n}_{II}} \quad \eta \quad (27)$$

$$[L^-] = \frac{\alpha}{\bar{n}_{II}} (C_M - [H^+]) \quad (28)$$

Συνεπῶς, εάν είναι γνωστά ή άρχική συγκέντρωσις του ligand, ή συγκέντρωσις του μεταλλικού ίόντος και προσδιορισθῆ τό pH του διαλύματος πειραματικῶς, είναι δυνατόν νά υπολογισθοῦν τὰ \bar{n}_{II} και α τῆ βοθηεία τῶν εξίσώσεων (21) και (25). Έν συνεχεία από τούς τύπους (24) και (28) υπολογίζονται τό \bar{n}_M και ή έλευθέρα συγκέντρωσις του ligand αντίστοιχως. Έάν

δὲ εἰς σύστημα συντεταγμένων ἀπεικονισθῶν αἱ τιμαὶ τοῦ \bar{n}_M ὡς πρὸς τὸν λογάριθμον τοῦ ἀντιστρόφου τῆς ἐλευθέρως συγκεντρώσεως τοῦ ligand λαμβάνωμεν τὴν καμπύλην σχηματισμοῦ (Formation Curve) ὡς ἔχει ὀνομασθῆ ὑπὸ τοῦ Bjerrum, εἰς τὴν ὁποίαν διὰ $\bar{n}_M=0,5$, ἡ τιμὴ τοῦ $-\log[L^-]$ δίδει τὴν σταθερὰν σχηματισμοῦ τοῦ συμπλόκου ML , διὰ $\bar{n}_M=1,5$ τοῦ ML_2 κ.ο.κ.

Διὰ τὴν γενικὴν περίπτωσιν σχηματισμοῦ περισσοτέρων τοῦ ἑνὸς συμπλόκων αἱ διαδοχικαὶ σταθεραὶ σχηματισμοῦ δύναται νὰ ὑπολογισθῶν ἐπίσης γραφικῶς διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Bjerrum. Ἐξ ὀρισμοῦ ἔχομεν:

$$\bar{n}_M = \frac{C_L - [L^-]}{C_M}$$

αἱ δὲ ὀλικαὶ συγκεντρώσεις τοῦ ligand καὶ τοῦ μεταλλικοῦ ἰόντος εἶναι:

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n] \quad (29)$$

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] \quad (30)$$

ἡ δὲ (5) γίνεται

$$\bar{n}_M = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n]}{[M] + [ML] + \dots + [ML_n]} \quad (31)$$

Διὰ συνδυασμοῦ ταύτης μετὰ τῶν (12), (13) καὶ (14) λαμβάνομεν

$$\bar{n}_M = \frac{x_1[L] + 2x_1x_2[L]^2 + \dots + nx_1x_2\dots x_n[L]^n}{1 + x_1[L] + x_1x_2[L]^2 + \dots + x_1x_2\dots x_n[L]^n} \quad (32)$$

Δι' ἐπιλύσεως τῆς ἐξίσωσως αὐτῆς δύναται νὰ ὑπολογισθῶν αἱ σταθεραὶ σχηματισμοῦ τῶν σταδιακῶς σχηματιζομένων συμπλόκων, ἡ τιμὴ δὲ αὐτῆς διὰ τὸ $n^{\text{ον}}$ (νιοστὸν) σύμπλοκον θὰ εἶναι

$$x_n = \frac{1}{[L]} \cdot \frac{(\bar{n}_M - n + 1) + \frac{\bar{n}_M - n + 2}{[L]^{x_{n-1}}} + \frac{\bar{n}_M - n + 3}{[L]^{2x_{n-2}}} + \dots + \frac{\bar{n}_M}{[L]^{i-1x_1x_2\dots x_{n-1}}}}{(n - \bar{n}_M)}$$

Ἡ ἐξίσωσις αὐτὴ ἀπλουστεύεται ἐὰν δεχθῶμεν ὅτι διὰ μίαν δεδομένην συγκέντρωσιν τοῦ ligand μόνον δύο σύμπλοκα ὑπάρχουν εἰς τὸ διάλυμα τὰ ML_{n-1} καὶ ML_n . Εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ἐὰν $[ML_{n-1}] = [ML_n]$, τότε $\bar{n}_M = n - 1/2$ καὶ κατὰ προσέγγισιν:

$$x_n = \left(\frac{1}{[L]} \right) \bar{n}_M = n - 1/2 \quad (34)$$

Ἡ συγκέντρωσις τοῦ ἐλευθέρου ligand διὰ τιμὰς $\bar{n}_M = 1/2, 1 1/2, 2 1/2, \dots, n - 1/2$ χρησιμοποιεῖται διὰ νὰ ὑπολογισθῶν αἱ σταθεραὶ σχηματισμοῦ x_1, x_2, \dots, x_n .

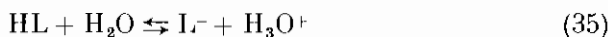
Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἐγένετο μελέτη τῶν συμπλόκων τρισθενῶν ἰόντων μετὰ τῶν σ -, μ - καὶ π - ὑδροξυφαινολοξικῶν ὀξέων μὲ βάσιν τὴν ἄνω-

τέρω αναπτυχθεῖσαν μέθοδον ὑπολογισμοῦ τοῦ σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων κατὰ τὴν μέθοδον Bjerrum. Διὰ τὴν μελέτην ὅμως ταύτην, ὡς προκύπτει ἐκ τῶν ἀνωτέρω, πρέπει νὰ εἶναι γνωσταὶ αἱ σταθεραὶ διαστάσεως τῶν ὀξέων. Ἐπειδὴ δὲ αἱ τιμαὶ τῶν pK_1 , pK_2 , τῶν α^- , μ^- καὶ π^- ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων δὲν ἤσαν γνωσταὶ ἐγένετο ὁ προσδιορισμὸς αὐτῶν.

Ποτενσιομετρικὸς προσδιορισμὸς τῆς σταθερᾶς διαστάσεως ἀσθενῶν ὀξέων

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν σταθερῶν διαστάσεως, ἐφ' ὅσον εἶναι δυνατὸν, ἐφαρμόζεται ἡ μέθοδος τῆς ποτενσιομετρικῆς ὀγκομετρήσεως, διότι ἔχει τὸ πλεονέκτημα νὰ δίδῃ ἀκριβῆ καὶ εἰς σχετικῶς μικρὸν χρόνον ἀποτελέσματα.

Κατὰ τὴν διάλυσιν ἐνὸς μονοπρωτικοῦ ὀξέος εἰς τὸ ὕδωρ ἐπέρχεται πρωτόλυσις αὐτοῦ δυναμένη νὰ παρασταθῇ ὑπὸ τῆς ἀντιδράσεως:



Δηλαδή τὸ ὕδωρ συμφώνως πρὸς τὰς ἀπόψεις τῶν Brønsted¹², καὶ Lowry¹³ δρᾷ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν, ὡς βᾶσις προσλαμβάνον ἐν πρωτόνιον ὑπὸ σχηματισμὸν ὑδροζωνίου.

Διὰ τὴν ἀπλῆν διάστασιν τοῦ ὀξέος δυνάμεθα νὰ γράψωμεν:



Ἐφαρμόζοντες τὸν νόμον τῆς δράσεως τῶν μαζῶν εἰς τὴν ἀντίδρασιν αὐτὴν λαμβάνομεν:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{L^-}}{a_{HL}} \quad (37)$$

ὅπου K_a ἡ θερμοδυναμικὴ σταθερὰ διαστάσεως καὶ a_{H^+} , a_{L^-} καὶ a_{HL} αἱ ἐνεργότητες τῶν ἰόντων ὑδρογόνου, τῶν ἀνιόντων καὶ τῶν ἀδιαστάτων μορίων ἀντιστοίχως.

Ἐπειδὴ ἡ ἐνεργότης ἐνὸς συστατικοῦ εἰς ἐν σύστημα ἰσοῦται πρὸς τὸ γινόμενον τῆς συγκεντρώσεως αὐτοῦ ἐπὶ τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος γ_i ,

$$a_i = C_i \cdot \gamma_i \quad (38)$$

θὰ ἔχωμεν:

$$K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \cdot \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{L^-}}{\gamma_{HL}} \quad (39)$$

Ἐὰν δὲ θεωρήσωμεν ὅτι

$$K_c = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \quad (40)$$

τότε

$$K_a = \frac{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{L^-}}{\gamma_{HL}} K_c \quad (41)$$

Ἡ K_C καλεῖται κλασσικὴ ἢ ἀναλυτικὴ σταθερὰ διαστάσεως τοῦ ὀξέος. Διὰ τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος ἐνὸς μονοσθενοῦς ἰόντος 1, συμφώνως πρὸς τὴν θεωρίαν τῶν Debye - Hückel¹⁴, θὰ ἔχωμεν

$$-\log \gamma_i = 0,509 \sqrt{\mu}$$

Διὰ τὸν ποτενσιομετρικὸν προσδιορισμὸν τῆς σταθερᾶς διαστάσεως ἐνὸς μονοπρωτικοῦ ὀξέος, HL, χρησιμοποιεῖται μία τροποποιημένη μορφή τῆς ἐξισώσεως (40), ἡ ὁποία λαμβάνεται διὰ λογαριθμῆσεως αὐτῆς:

$$\log K_C = \log [H^+] + \log \frac{[L^-]}{[HL]} \quad \eta \quad (42)$$

$$pK_C = pH + \log \frac{[HL]}{[L^-]} \quad (43)$$

Ἐὰν γνωρίζωμεν, συνεπῶς, τὸ pH τοῦ διαλύματος καὶ τὰς συγκεντρώσεις τῶν ἀδιαστάτων μορίων τοῦ ὀξέος καὶ τῶν ἐλευθέρων ἀνιόντων ὑπολογίζωμεν τὴν K_C τοῦ ὀξέος.

Διὰ τὸν ὑπολογισμὸν τῶν HL καὶ L^- χρησιμοποιοῦμεν ὡς δεδομένα τὴν τιμὴν τοῦ pH τοῦ διαλύματος καὶ τὴν συγκέντρωσιν τοῦ προστιθεμένου ἀλκάλειος. Ἐὰν θεωρήσωμεν ὅτι ἅπασα ἡ ποσότης τοῦ προστιθεμένου ἀλκάλειος μετατρέπεται εἰς ἄλας, ἡ συγκέντρωσις τοῦ L^- διὰ τὴν ὀξινον περιοχὴν θὰ εἶναι:

$$[L^-] = [KOH] + [H^+] \quad (44)$$

ἡ δὲ συγκέντρωσις τῶν HL

$$[HL] = C_{ολ} - [KOH] - [H^+] \quad (45)$$

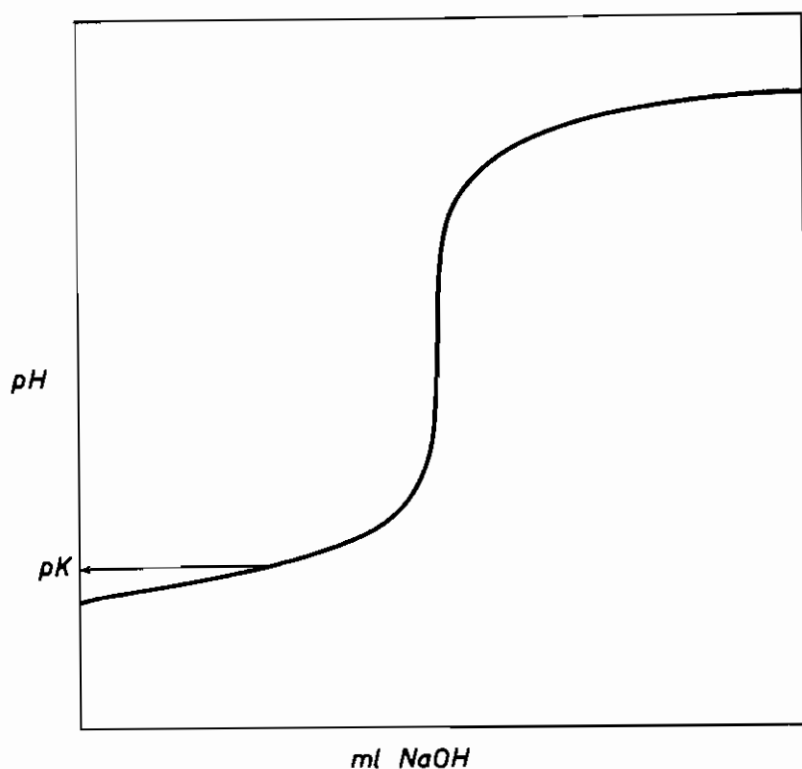
ὅπου $[KOH]$ ἡ συγκέντρωσις τοῦ προστιθεμένου ἀλκάλειος καὶ $C_{ολ}$ ἡ συνολικὴ συγκέντρωσις τοῦ ὀξέος.

Πρέπει νὰ σημειωθῇ ὅτι ἡ σταθερὰ διαστάσεως ἐνὸς ὀξέος δύναται νὰ προσδιορισθῇ καὶ γραφικῶς ἐκ τῆς καμπύλης ὀγκομετρήσεώς του. Πρὸς τοῦτο ἐὰν ἡ καμπύλη ὀγκομετρήσεως τοῦ μονοπρωτικοῦ ὀξέος εἶναι ἡ τοῦ σχήματος 1 τότε ἡ τιμὴ τοῦ pK τοῦ ὀξέος συμπίπτει πρὸς τὴν τιμὴν τοῦ pH τοῦ διαλύματος, τοῦ ὁποίου ἡ συγκέντρωσις τῶν HL εἶναι ἴση πρὸς τὴν τῶν L^- , ὁπότε ἡ (45) λαμβάνει τὴν μορφήν

$$pK_C = pH$$

ἐπειδὴ $[HL] = [L^-]$, καὶ συνεπῶς $\log \frac{[HL]}{[L^-]} = 0$

Διὰ τὴν περίπτωσιν τῶν διπρωτικῶν ἢ πολυπρωτικῶν ὀξέων ἡ μέθοδος ὑπολογισμοῦ τῶν σταθερῶν διαστάσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς ὑπαρχούσης σχέσεως μεταξὺ των. Ἐὰν ὁ λόγος τῶν σταθερῶν διαστάσεως εἶναι $K_1/K_2 > 1.000$, τότε ἡ ὀγκομέτρησις του ταυτίζεται πρὸς τὴν ὀγκομέτρησιν ἐνὸς ἴσο-



Σχ. 1. Ποτενσιομετρική καμπύλη όξέος διά την εύρεσιν του pK .

μοριακού μίγματος δύο μονοπρωτικών όξέων με σταθεράς διαστάσεως K_1 και K_2 . Τοῦτο συμβαίνει διότι έπέρχεται πρώτον πλήρως ή διάστασις τής μιᾶς όξίνου ομάδος και κατόπιν ακολουθεῖ ή διάστασις τής δευτέρας ομάδος.

Έάν παραστήσωμεν την ίσορροπίαν ιονισμού ένός διπρωτικού όξέος H_2L ως :



τότε αἱ σταθεραὶ διαστάσεως του εἶναι :

$$K_1 = \frac{[H^+][HL^-]}{[H_2L]} \quad (48)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][L^-]}{[HL^-]} \quad (49)$$

όπου K_1 και K_2 ή πρώτη και ή δεύτερα σταθερά διαστάσεως αντίστοιχως.

Διά τόν ύπολογισμόν τής συγκεντρώσεως τών διόντων, έφ' όσον πρό-

κειται να προσδιορισθῆ ἢ δευτέρα σταθερά διαστάσεως, ἢ ἐξίσωσις (44) κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὴν τοῦ μονοπρωτικού ὀξέος καὶ διὰ τὴν ἀλκαλικὴν περιοχὴν γίνεται:

$$[L^-] = [KOH] - [OH^-] \quad (50)$$

ἢ δὲ συγκέντρωσις τῶν μονοϊόντων HL^- :

$$[HL^-] = C_{ολ.} - [KOH] + [OH^-] \quad (51)$$

Ἐκ τῶν τιμῶν αὐτῶν καὶ τῆς τιμῆς τοῦ pH ὑπολογίζεται ἢ δευτέρα σταθερά διαστάσεως τοῦ διπρωτικού ὀξέος H_2L .

Ἐὰν ὅμως $K_1/K_2 < 1.000$ τότε ὑπάρχουν τιμαὶ τοῦ pH ὅπου συνυπάρχουν τὰ μονοϊόντα, τὰ διόντα καὶ τὰ ἀδιάστατα μόρια τοῦ ὀξέος, ὅποτε εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν ὁ προσδιορισμὸς τῶν K_1 καὶ K_2 ἐπιβάλλεται νὰ γίνῃ μὲ διαφόρους μεθόδους^{15,16,17}.

Εἰς τὴν παροῦσαν περίπτωσιν τοῦ προσδιορισμοῦ τῶν σταθερῶν διαστάσεως τῶν ο-, μ- καὶ π- ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων ὁ λόγος K_1/K_2 ὡς διεπιστάθη διὰ προκαταρκτικῶν μετρήσεων εἶναι τῆς τάξεως τοῦ 10^6 καὶ ἐπομένως δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ ἢ πρώτη μέθοδος ὑπολογισμοῦ τῶν σταθερῶν διαστάσεως. Τοῦτο ἄλλωστε ἀνεμένετο καὶ ἐκ τῆς δομῆς τοῦ μορίου τῶν ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων λόγω τῆς παρουσίας ἀφ' ἑνὸς τοῦ φαινυλοξικοῦ ὀξέος, τοῦ ὁποίου ἡ σταθερά διαστάσεως εἶναι τῆς τάξεως 10^{-5} καὶ τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου ἀφ' ἑτέρου τοῦ ὁποίου ἡ τιμὴ τῆς σταθερᾶς διαστάσεως εἶναι τῆς τάξεως 10^{-9} ἕως 10^{-11} . Ἐπειδὴ δὲ ἡ μεταβολὴ τοῦ pH κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου τῶν ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων ἦτο πολὺ μικρά, ἐθεωρήθη σκόπιμον ὅπως γίνῃ καὶ φασματοφωτομετρικὴ ἐπιβεβαίωσις τῶν ποτενσιομετρικῶς εὐρεθεισῶν τιμῶν.

Φασματοφωτομετρικὸς προσδιορισμὸς τῆς σταθερᾶς διαστάσεως ὀξέων

Ὡς γνωστόν, ὁ φασματοφωτομετρικὸς προσδιορισμὸς τῶν σταθερῶν διαστάσεως ἀπαιτεῖ περισσότερον χρόνον ἀπ' ὅ,τι ἡ ποτενσιομετρικὴ μέθοδος. Ἐν τούτοις ὅμως, ἡ φασματοφωτομετρία τυγχάνει εὐρείας ἐφαρμογῆς εἰς τὴν περίπτωσιν τόσον τῶν πολὺ ἰσχυρῶν, ὅσον καὶ τῶν πολὺ ἀσθενῶν ὀξέων ἢ βάσεων. Ἐπὶ πλέον δὲ παρέχει τὴν δυνατότητα νὰ ἐργαζόμεθα μὲ μικρὰς σχετικῶς συγκεντρώσεις τῆς ἐξεταζομένης οὐσίας.

Ἡ φασματοφωτομετρικὴ μέθοδος προσδιορισμοῦ στηρίζεται ἐπὶ τοῦ νόμου τοῦ Beer, τῆς ἀπορροφῆσεως τοῦ μονοχρωματικοῦ φωτὸς ὑπὸ τῶν διαλυμάτων. Ὁ νόμος αὐτὸς παρέχεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$D = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon Cd \quad (52)$$

όπου D ή οπτική πυκνότης τῆς ἀπορροφούσης οὐσίας, I_0 ή έντασις τῆς προσπιπτούσης φωτεινῆς δέσμης, I ή έντασις τῆς διερχομένης τοιαύτης, ε ó μοριακός συντελεστής ἀποσβέσεως, C ή συγκέντρωσις τῆς ἀπορροφούσης οὐσίας καί d τὸ πάχος τῆς στοιβάδος τοῦ διαλύματος εἰς cm.

Ἡ ἀξία τῆς φασματοφωτομετρικῆς μεθόδου προσδιορισμοῦ ἔγκειται κυρίως εἰς τὴν ὑψηλὴν εὐαισθησίαν τῆς μεθόδου. Μέτρον δὲ τῆς εὐαισθησίας τῆς μεθόδου ἀποτελεῖ ó μοριακός συντελεστής ἀποσβέσεως τῆς οὐσίας¹⁸.

Βασικὴ προϋπόθεσις διὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου, διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν σταθερῶν διαστάσεως, εἶναι ἡ ὑπαρξίς σημαντικῆς διαφορᾶς μεταξὺ τοῦ φάσματος ἀπορροφήσεως τῆς ἀδιαστάτου καί τῆς δισταμένης μορφῆς. Τὰ δύο φάσματα δυνατὸν νὰ διαφέρουν εἴτε ὡς πρὸς τὴν έντασιν τῆς ἀπορροφήσεως εἴτε ὡς πρὸς τὴν θέσιν τοῦ μεγίστου τῆς ἀπορροφήσεως εἴτε ὡς πρὸς ἀμφοτέρα. Διὰ τὴν περίπτωσιν ὑπάρξεως διαφορᾶς ὡς πρὸς τὴν θέσιν, τὸ φάσμα τῆς οὐσίας τροποποιεῖται μεταβαλλομένου τοῦ pH καί διακρίνονται δύο ἀκραῖαι περιπτώσεις πέραν τῶν ὁποίων τὸ φάσμα παραμένει ἀμετάβλητον. Οὕτω δι' ἓν μονοπρωτικὸν ὀξύ παρουσιάζεται ἡ ἐξάρτησις τοῦ φάσματος ἐκ τῆς μεταβολῆς τοῦ pH τοῦ διαλύματος διὰ τὴν περιοχὴν τοῦ pH, ὅπου ἰσχύει ἡ σχέσις

$$\text{pH} = \text{pK} \pm 1 \quad (53)$$

Δηλαδή διὰ pH κατὰ μίαν περίπου μονάδα μικροτέραν ἀπὸ τὴν τιμὴν τοῦ pK τοῦ ὀξέος ὑφίσταται κατὰ τὸ μέγιστον ποσοστὸν ἡ ἀδιάστατος μορφή αὐτοῦ, ὅποτε περαιτέρω αὐξήσις τῆς ὀξύτητος τοῦ διαλύματος δὲν ἐπιφέρει οὐσιαστικὴν τροποποίησιν τοῦ φάσματος. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει καί διὰ pH κατὰ μονάδα μεγαλύτερον ἀπὸ τὴν τιμὴν τοῦ pK ὅποτε, ἐπειδὴ τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν εὐρίσκεται ἐν διαστάσει, περαιτέρω αὐξήσις τῆς τιμῆς τοῦ pH δὲν ἐπιφέρει τροποποίησιν εἰς τὸ φάσμα τῆς ἀπορροφήσεως.

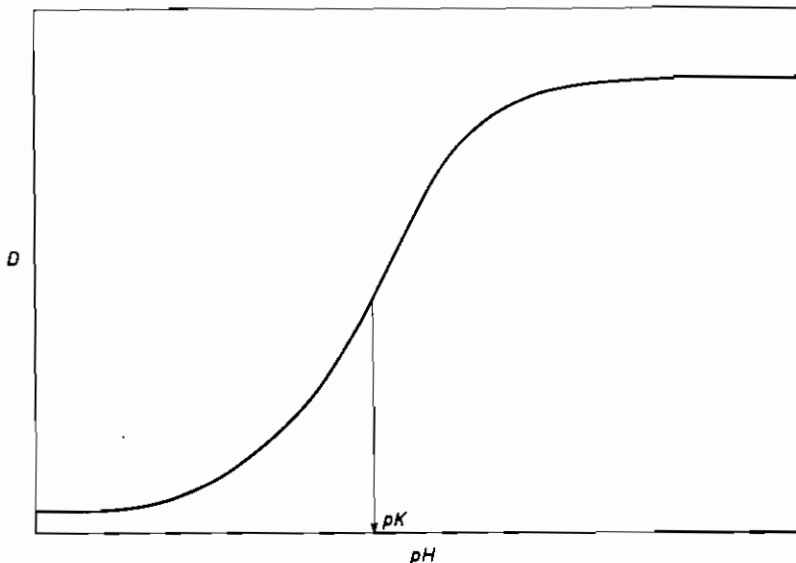
Ἀξιοσημείωτος εἶναι ἡ ὑπαρξίς ἰσοσβεστικῶν σημείων, τὰ ὁποῖα εἶναι, τρόπον τινά, καί κριτήρια τῆς ὑφισταμένης ἰσορροπίας μεταξὺ τῶν δύο μορφῶν. Εἰς τὸ μῆκος κύματος δὲ τὸ ἀντιστοιχοῦν εἰς τὸ ἰσοσβεστικὸν σημεῖον, ἀμφοτέραι αἱ μορφαὶ ἔχουν τὴν αὐτὴν τιμὴν τοῦ μοριακοῦ συντελεστοῦ ἀποσβέσεως. Εἶναι φανερόν ὅτι διὰ τὴν ὑπαρξίν ἰσοσβεστικῶν σημείων ἀπαραίτητος προϋπόθεσις εἶναι, ὅπως τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως τῆς μιᾶς μορφῆς παρουσιάζεται μετατοπισμένον ὡς πρὸς τὸ φάσμα τῆς ἄλλης. Τοῦτο δεῖκνύεται ἐμφανῶς εἰς τὰ ληφθέντα φάσματα τῶν ο-, μ- καί π- ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων. Ἀπαντα τὰ ὀξέα δεῖκνύουν μετατόπισιν τοῦ μεγίστου τῆς ἀπορροφήσεως αὐξανόμενου τοῦ pH, ἐμφανίζοντα ἀνά ἐν ἰσοσβεστικὸν σημεῖον.

Διὰ τὸν φασματοφωτομετρικὸν προσδιορισμὸν τῶν σταθερῶν διαστάσεως ἔχουν ἀναπτυχθῆ πολλοὶ μέθοδοι, ἐκ τῶν ὁποίων κατωτέρω ἀναφέρονται τρεῖς. Βασικὴ προϋπόθεσις τῶν μεθόδων αὐτῶν εἶναι ἡ ὑπαρξίς σημαντι-

κῆς διαφορᾶς εἰς τὴν ἀπορρόφησιν, εἰς ἓν ὠρισμένον μῆκος κύματος, μεταξὺ τῆς ἀδιαστάτου μορφῆς ἑνὸς ὀξέος καὶ τῆς ἢ τῶν ἐν διαστάσει μορφῶν αὐτοῦ. Αἱ ἀρχαὶ τῶν μεθόδων αὐτῶν παρέχονται κατωτέρω:

1) Γραφικὴ μέθοδος ὑπολογισμοῦ ἐκ τῆς μεταβολῆς τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος συναρτήσεως τοῦ pH ¹⁹.

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς σταθερᾶς διαστάσεως κατὰ τὴν μέθοδον αὐτὴν ἐκλέγεται τὸ κατάλληλον μῆκος κύματος καὶ μετροῦνται αἱ τιμαὶ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος σειρᾶς διαλυμάτων ἐκάστου ὀξέος, τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως, συναρτήσεως τοῦ pH . Ἡ γραφικὴ παράστασις τῆς μεταβολῆς αὐτῆς δίδει διάγραμμα τῆς μορφῆς τοῦ σχήματος 2, ἐκ τοῦ ὁποίου φαίνεται ὅτι πέραν ὠρισμένης τιμῆς τοῦ pH ἡ ὀπτικὴ πυκνότης παραμένει σταθερά. Τοῦτο σημαίνει,



Σχ. 2. Καμπύλη μεταβολῆς τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος συναρτήσεως τοῦ pH . Φασματοφωτομετρικὸς προσδιορισμὸς τοῦ pK .

τὸ ὄξύ ἔχει ὑποστῆ πλήρη διάστασιν καὶ ὑπάρχει μόνον ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ἰόντος. Ἐὰν τὰ ἀνιόντα τοῦ ὀξέος ἀκολουθοῦν τὸν νόμον τοῦ Beer, θὰ πρέπει εἰς τὸ ἥμισυ τῆς ὀλικῆς μεταβολῆς τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος νὰ ὑπάρχη ἴση συγκέντρωσις τῶν δύο ἐν ἰσορροπίᾳ μορφῶν. Ἡ εἰς τὸ ἥμισυ τῆς μεταβολῆς τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος ἀντιστοιχοῦσα τιμὴ τοῦ pH ἀποδεικνύεται ὅτι ταυτίζεται μὲ τὴν τιμὴν τοῦ pK τοῦ ὀξέος.

2) Κλασική μέθοδος υπολογισμού.

Ἡ μέθοδος αὕτη ἐχρησιμοποιήθη κατ' ἀρχὴν ὑπὸ τοῦ L. A. Fleser²⁰ καὶ τῶν συνεργατῶν του διὰ τὴν εὕρεσιν τῆς σταθερᾶς διαστάσεως τῶν μονοπρωτικῶν ὀξέων. Αὕτη συνίσταται εἰς τὸν φασματοφωτομετρικὸν υπολογισμὸν τοῦ λόγου τῶν συγκεντρώσεων τῆς δισταμένης καὶ ἀδιαστάτου μορφῆς αὐτοῦ, εἰς ὠρισμένην τιμὴν τοῦ pH τοῦ διαλύματος. Ἐπεξετάθη δὲ ἀργότερον ὑπὸ τοῦ B. N. Matoo²¹ καὶ εἰς τὰ διπρωτικά ὀξέα τῶν ὁποίων ὁ λόγος K_1/K_2 εἶναι μεγαλύτερος τοῦ 10^3 . Κατὰ τὴν μέθοδον ταύτην τὸ μὲν pK_1 δίδεται ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$pK_1 = pH \pm \log \frac{D_1 - D}{D - D_0} \quad (54)$$

τὸ δὲ pK_2 ὑπὸ τῆς σχέσεως:

$$pK_2 = pH \pm \log \frac{D_2 - D}{D - D_1} \quad (55)$$

ὅπου τὰ D_0 , D_1 καὶ D_2 ἰσοῦνται πρὸς τὴν τιμὴν τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος τὴν ὁποῖαν θὰ εἶχε τὸ διάλυμα, ὅταν ἅπασα ἡ ποσότης τοῦ ὀξέος εὐρίσκετο ὑπὸ τὴν μορφήν τοῦ ἀδιαστάτου, τοῦ μονοϊόντος καὶ τοῦ διόντος ἀντιστοίχως, καὶ D ἡ μετρουμένη ὀπτικὴ πυκνότης τοῦ διαλύματος.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω συνάγεται ὅτι διὰ τὴν περίπτωσιν εὐρέσεως τῆς δευτέρας σταθερᾶς διαστάσεως εἶναι ἀπαραίτητος ἡ γνῶσις τῶν D_1 καὶ D_2 . Αἱ τιμαὶ αὗται εὐρίσκονται ἐκ τοῦ διαγράμματος τῆς μεταβολῆς τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος συναρτήσεως τοῦ pH (σχ. 2). Αἱ περιοχαὶ εἰς τὰς ὁποίας δὲν παρατηρεῖται μεταβολὴ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος μετὰ τοῦ pH (ὀριζοντίως τῆς καμπύλης) καὶ αἱ ὁποῖαι κεῖνται ἢ μίᾳ εἰς $pH < pK_1$ καὶ ἢ ἄλλῃ εἰς $pH > pK_2$, αἱ τιμαὶ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος δίδουν τὰ D_1 καὶ D_2 ἀντιστοίχως.

3) Μέθοδος τῶν Ernst καὶ Menashi²².

Ἡ μέθοδος αὕτη ἐφηρμόσθη τὸ πρῶτον διὰ λίαν ἀσθενῆ ὀξέα εἰς τὰ ὁποῖα ὁ ἀπ' εὐθείας προσδιορισμὸς τοῦ συντελεστοῦ ἀποσβέσεως τοῦ διόντος δὲν εἶναι δυνατὸς πρακτικῶς.

Κατ' αὐτὴν ἐὰν C ἡ συγκεντρώσις τοῦ ὀξέος καὶ ϵ_0 , ϵ_1 καὶ ϵ_2 οἱ συντελεσταὶ μοριακῆς ἀποσβέσεως τοῦ ἀδιαστάτου μορίου, τοῦ μονοϊόντος καὶ τοῦ διόντος ἀντιστοίχως, τότε συμφώνως πρὸς τὸν νόμον τοῦ Beer ἔχομεν

$$D = [H_2L]\epsilon_0 + [HL^-]\epsilon_1 + [L^-]\epsilon_2 \quad (56)$$

ἐνθα D ἡ μετρουμένη ὀπτικὴ πυκνότης διὰ πάχος στοιβάδος διαλύματος 1cm.

Ἐὰν θέσωμεν $D_0 = \epsilon_0 \cdot C$, $D_1 = \epsilon_1 \cdot C$ καὶ $D_2 = \epsilon_2 \cdot C$, τῇ βοήθειᾳ δὲ τῶν σχέσεων (48) καὶ (49) λαμβάνομεν

$$K_1 K_2 (D - D_2) + K_1 [H^+] (D - D_1) + [H^+]^2 (D - D_2) = 0 \quad (57)$$

Ἐὰν αἱ δύο σταθεραὶ διαστάσεις διαφέρουν σημαντικῶς δηλαδὴ $K_1 \gg K_2$, τότε ἀναλόγως τοῦ pH τοῦ διαλύματος εἶναι δυνατόν νὰ ἔχωμεν:

$$\begin{aligned} [H^+]^2 \gg K_1 K_2 & \quad \eta \\ [H^+]^2 \ll K_1 K_2 & \end{aligned}$$

Ἡ πρώτη συνθήκη ἰσχύει ὅταν ἡ συγκέντρωσις τῶν ἰόντων ὑδρογόνου τοῦ διαλύματος καταστῆ τάξεως ἴσης πρὸς τὴν K_1 , ἡ δὲ δευτέρα ὅταν καταστῆ τῆς αὐτῆς τάξεως πρὸς τὴν K_2 .

Διὰ τὴν πρώτην περίπτωσιν ἡ ἐξίσωσις (57) γίνεταί

$$\frac{1}{(D_0 - D)} = \frac{1}{(D_0 - D_1)} + \frac{[H^+]}{K_1(D_0 - D_1)} \quad (58)$$

ἀπὸ τὴν ὁποίαν δύναται νὰ ὑπολογισθοῦν τὰ K_1 καὶ D_1 εἴτε γραφικῶς εἴτε δι' ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου τῶν ἐλαχίστων τετραγώνων.

Διὰ τὴν περίπτωσιν ὅπου $[H^+]^2 \ll K_1 K_2$ ἡ (57) γίνεταί

$$\frac{1}{(D_2 - D)} = \frac{1}{(D_2 - D_1)} + \frac{K_2}{[H^+](D_2 - D_1)} \quad (59)$$

ὅποτε θέτοντες εἰς διάγραμμα τὰς τιμὰς τοῦ $\frac{1}{(D_2 - D)}$ συναρτήσῃ τοῦ $1/[H^+]$ λαμβάνεται εὐθεῖα γραμμὴ, ἀπὸ τὴν κλίσιν τῆς ὁποίας εὐρίσκεται ἡ K_2 .

Εἰς ὠρισμένας περιπτώσεις εἶναι δυνατόν νὰ ἐκλέξωμεν μῆκος κύματος εἰς τὸ ὁποῖον δὲν ἀπορροφεῖ τὸ μονοῖόν, ὅποτε ἡ (59) γίνεταί:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_2} + \frac{[H^+]}{K_2 D_2} \quad (60)$$

Ἡ ἐξίσωσις (60) εἶναι ὁμοία πρὸς τὴν χρησιμοποιηθεῖσαν, ὑπὸ τῶν Stearns καὶ Wheland²³, διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς σταθερᾶς διαστάσεως μονοπρωτικῶν ὀξέων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

Αντιδραστήρια.

Τὰ χρησιμοποιηθέντα αντιδραστήρια ἦσαν:

Διάλυμα καυστικοῦ καλίου 1,00 N, παρασκευασθὲν ἐκ φύσιγγος Titrisol, Merck.

Διάλυμα καυστικοῦ νατρίου 0,10 N, παρασκευασθὲν ἐκ φύσιγγος Titrisol, Merck.

Διάλυμα τρισθενοῦς σιδήρου 0,10 mol/lit παρασκευασθὲν διὰ διαλύσεως τριχλωριούχου σιδήρου, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a., τοῦ οἴκου Merck, ἀραιώσεως τοῦ διαλύματος δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος καὶ προσθήκης $1 \cdot 10^{-3}$ mol/lit HCl (Merck, ultrapur) ἀνὰ λίτρον διαλύματος.

Ὁ τίτλος τοῦ διαλύματος τοῦ σιδήρου προσδιορισθεὶς σταθμικῶς ²⁴ εὐρέθη ἴσος πρὸς $0,87 \cdot 10^{-1}$ mol/lit ἢ δὲ συγκέντρωσις τοῦ ὀξέος διὰ ποτενσιομετρικῆς ὀγκομετρήσεως εὐρέθη ἴση πρὸς $0,98 \cdot 10^{-3}$ mol/lit.

Διάλυμα τριχλωριούχου ἀργιλίου 0,10 mol/lit παρασκευασθὲν ἐκ σύρματος καθαροῦ ἀργιλίου διὰ διαλύσεως εἰς HCl καὶ ἀραιώσεως δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος. Ὁ τίτλος του, προσδιορισθεὶς σταθμικῶς ²⁵, εὐρέθη ἴσος πρὸς $1,00 \cdot 10^{-1}$ mol/lit.

Διάλυμα τριχλωριούχου γαλλίου, παρασκευασθὲν ἐκ τριοξειδίου τοῦ γαλλίου (Merck) δι' ἐπιδράσεως ὕδροχλωρικοῦ ὀξέος καὶ ἀραιώσεως δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος. Ὁ τίτλος του εὐρέθη σταθμικῶς ²⁶ ἴσος πρὸς $1,53 \cdot 10^{-2}$ mol/lit.

Διάλυμα τριχλωριούχου ἰνδίου, παρασκευασθὲν διὰ διαλύσεως ἀνύδρου InCl_3 , τοῦ οἴκου Fluka, puriss., προσθήκης HCl καὶ ἀραιώσεως δι' ὕδατος. Ὁ τίτλος του εὐρέθη σταθμικῶς ²⁷ $7,90 \cdot 10^{-3}$ mol/lit.

Διαλύματα ἰόντων Y^{+3} καὶ La^{3+} παρασκευασθέντα διὰ διαλύσεως $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ καὶ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ἀντιστοίχως, προσθήκης ὀξέος καὶ ἀραιώσεως δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος. Ὁ τίτλος των εὐρέθη σταθμικῶς ^{28,29} ἴσος πρὸς $1,14 \cdot 10^{-2}$ mol/lit καὶ $8,88 \cdot 10^{-3}$ mol/lit ἀντιστοίχως.

Διαλύματα 0,10 mol/lit τῶν ο-, μ- καὶ π- ὕδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων, παρασκευασθέντα διὰ διαλύσεως καὶ ἀραιώσεως μέχρις ὠρισμένου ὄγκου, ἀκριβῶς ζυγισθεισῶν ποσοτήτων αὐτῶν, ληφθέντα ἐκ τριῶν ἐπανειλημμέ-

ων ανακρυσταλλώσεων, προϊόντων του οίκου Ferak Berlin. Τα διορθωμένα σ.τ. αυτών ήσαν διά τὸ ο- 146-147°C (βιβλ. σ.τ. 147°C), διά τὸ μ- 129°C (βιβλ. 129°C) καὶ διά τὸ π- 148°C (βιβλ. 148°C).

Διαλύματα τῶν μεθυλεστέρων ἐκ τῆς καρβοξυλικῆς ομάδος καὶ τῶν μεθυλιθερών του φαινολικοῦ ὕδροξυλίου. Ἡ παρασκευὴ τῶν μεθυλεστέρων ἐγένετο δι' ἐστεροποιήσεως³⁰ διὰ μεθανόλης παρουσίᾳ θεικοῦ ὀξέος ὡς ἀφυδραντικοῦ, ἐνῶ τῶν μεθυλιθερών³¹ δι' ἐπιδράσεως θεικοῦ διμεθυλίου εἰς ἀλκαλικόν, διὰ καυστικοῦ νατρίου, περιβάλλον. Τὰ παρασκευασθέντα σώματα εἶχον τὰς ἐξῆς σταθεράς: ο- $\text{HO C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ σ.τ. 70,5°C (βιβλ. 71°C), μ- σ.ζ₂ 148°C, π- σ.ζ_{1,6} 157-158°C (βιβλ. σ.ζ_{0,7} 132-4°C) δ.δ.= 1,529 (βιβλ. 1,533) καὶ ο- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ σ.τ. 122°C (βιβλ. 123°C), μ- σ.τ. 84°C (βιβλ. 84°C) καὶ π- σ.τ. 85°C (βιβλ. 85°C).

Ὡς ligand ἐπίσης ἐχρησιμοποιήθη τὸ 2-ὕδροξυναφθυλοξικόν ὀξύ, παρασκευασθὲν ἐκ β-ναφθόλης καὶ θειογλυκολικοῦ ὀξέος³² σ.τ. 146°C (βιβλ. 146°C).

Διὰ τὴν ρύθμισιν τῆς ἰονικῆς ἰσχύος τῶν τιτλοδοτουμένων διαλυμάτων, ἐχρησιμοποιήθη κρυσταλλικόν νιτρικόν κάλιον, KNO_3 , p.a., τοῦ οίκου Riedel de hāen.

Ρυθμιστικὰ διαλύματα:

Clark καὶ Lubs	0,2M KCl-0,2M HCl	διὰ pH 1,00-2,20
MacIlvaine	0,1M κιτρικόν ὀξύ-0,2M NaHPO_4	» » 2,20-8,00
Kolthoff	0,2M βόραξ - 0,1M KH_2PO_4	» » 8,00-9,00
καὶ		
Naegeli - Tybji	0,2M βόραξ - 0,1M NaOH	» » 9,20-12,40

Ὅργανα καὶ συσκευαί.

Φασματοφωτόμετρον, ὄρατῆς καὶ ὑπεριώδους περιοχῆς, τοῦ οίκου Zeiss, τύπου PMQII. Αἱ φασματοφωτομετρήσεις ἐγένοντο εἰς κυψελίδας ἐκ χαλαζίου (quartz) πάχους στοιβάδος 1 καὶ 2 cm.

Πεχάμετρον τοῦ οίκου Beckman, τύπου Beckman - Researsch ἀκριβείας $\pm 0,001$ μονάδων pH, ἐφωδιασμένον μὲ ἤλεκτροδία, ὑάλου καὶ καλομέλανος, τοῦ αὐτοῦ οίκου. Ἡ ρύθμισις τοῦ πεχάμετρον ἐγένετο διὰ ρυθμιστικῶν διαλυμάτων τοῦ ἴδιου οίκου (pH=4,00, 6,88 καὶ 9,00 εἰς 20°C).

Θερμοστάτης ροῆς τοῦ οίκου Haake τύπου KT62 σταθερότητος $\pm 0,02^\circ\text{C}$.

Αἱ εἰς τὴν βιβλιογραφίαν ἀναφερόμεναι φυσικαὶ σταθεραὶ ἐλήφθησαν ἐκ τοῦ Beilstein, «Handbuch der Organischen Chemie» 4, Auflage, Berlin 1956.

Μικροπροχοίς αὐτομάτου πληρώσεως χωρητικότητας 10ml καὶ ἀκριβείας $\pm 0,01\text{ml}$.

Κυψέλη ὄγκομετρήσεως χωρητικότητας περίπου 100 ml, φέρουσα μανδύαν διὰ τὴν θερμοστάτησιν τοῦ ὄγκομετρομένου διαλύματος. Ἡ κυψέλη ἐκαλύπτετο δι' ἐλαστικοῦ πώματος φέροντος ὅπας διὰ τὴν εἰσαγωγὴν τῶν ἠλεκτροδίων, τοῦ θερμομέτρου, τῆς μικροπροχοίδος καὶ τῶν σωλῆνων εἰσαγωγῆς καὶ ἀπαγωγῆς τοῦ ἀδρανοῦς ἀερίου.

Προσδιορισμὸς τῆς σταθερῆς σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων

A. Ποτενσιομετρικὴ μελέτη

Εἰς τὴν κυψέλην ὄγκομετρήσεως φέρονται 50ml διαλύματος περιέχοντος 10ml $0,87 \cdot 10^{-2}$ mol/lit τριχλωριούχου σιδήρου καὶ 5ml $1 \cdot 10^{-1}$ mol/lit ὕδροξυφαινυλοξικίου ὀξέος. Ἡ θερμοκρασία τοῦ διαλύματος διατηρεῖτο σταθερὰ διὰ τοῦ θερμοστάτου εἰς τοὺς 20°C . Πρὸς ἀποφυγὴν τῆς ἐπιδράσεως τοῦ διοξειδίου τοῦ ἄνθρακος τῆς ἀτμοσφαιρας ἐπὶ τῶν διαλυμάτων ταῦτα ἐτηροῦντο ὑπὸ ἀτμόσφαιραν καθαρῶ ἀζώτου*. Μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν τῆς θερμοκρασίας προσετίθετο διὰ τῆς προχοίδος διάλυμα ἀλκάλειας κατὰ μικρὰ ποσά. Μεθ' ἐκάστην δὲ προσθήκην τὸ διάλυμα ἀνεδεύετο καλῶς διὰ τοῦ μαγνητικοῦ ἀναδευτήρος καὶ ἐμετρεῖτο τὸ pH αὐτοῦ διὰ τοῦ πεχαμέτρου.

Ἡ ὄγκομετρήσις δι' ἀλκάλειας διαλυμάτων, τὰ ὅποια περιεῖχον τρισθενῆ σίδηρον καὶ ο- ἢ μ- ἢ π- ὕδροξυφαινυλοξικὸν ὀξύ ἀντιστοίχως, ἔδωσε τὰ εἰς τοὺς πίνακας II, III καὶ IV παρατιθέμενα ἀποτελέσματα.

Ἡ μαθηματικὴ ἐπεξεργασία τῶν ἀποτελεσμάτων τῆς τιτλοδοτήσεως ἐγένετο βάσει τῶν εἰς τὸ θεωρητικὸν μέρος ἀναπτυχθεισῶν σχέσεων (21), (24) καὶ (26). Εἰς τὰς στήλας δὲ τῶν πινάκων δίδονται αἱ, βάσει τῶν ἀνωτέρω ἐξισώσεων, εὑρεθεῖσαι τιμαί. Διὰ τῶν τιμῶν δὲ αὐτῶν κατασκευάζονται αἱ καμπύλαι σχηματισμοῦ, ἐκ τῶν ὁποίων καθίσταται δυνατὴ ἡ εὑρεσις τῆς σταθερᾶς σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων.

Ἐκ τῶν διαγραμμάτων 3, 4 καὶ 5 συμπεραίνεται ὅτι διὰ τὴν περίπτωσιν τῶν ὑπὸ μελέτην συστημάτων θὰ πρέπει νὰ δεχθῶμεν ὅτι τὸ σχηματιζόμενον σύμπλοκον εἶναι τοῦ τύπου 1:1. Ἡ τιμὴ τοῦ \bar{n}_{Fe} οὐδέποτε εὑρέθη μεγαλυτέρα τῆς μονάδος. Τοῦτο ἐνισχύεται καὶ ἀπὸ τὸ γεγονός ὅτι διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ ο- ὕδροξυφαινυλοξικίου ὀξέος, ἡ φασματομετρικὴ μελέτη κατέληξεν εἰς τὸ αὐτὸ ἀποτέλεσμα.

* Διὰ τὴν ἀπαλλαγὴν τοῦ βιομηχανικοῦ ἀζώτου ἐκ τῶν ὀξίνων συστατικῶν αὐτοῦ ὡς καὶ μέρους τοῦ περιεχομένου ὀξυγόνου, τοῦτο διεβιβάζετο μέσῳ σειρᾶς πλυντρίδων ἐξ ἀλλοδαποῦ διαλύματος πυρογυλλόλης, ὡς καὶ μέσῳ διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου διὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῶν τυχόν ὑπαρχόντων ἀναγωγικῶν.

ΠΙΝΑΞ ΙΙ

Τιμαί τῆς συναρτήσεως σχηματισμοῦ τοῦ συμπλόκου $Fe\text{---}o\text{---}H_2PhA$ $C_{Fe^{+++}}=1,74 \cdot 10^{-3}$ mol/lit, $C_{o\text{---}H_2PhA}=1 \cdot 10^{-2}$ mol/lit, $V_{\text{αρχ}}=50$ ml, $\theta=20^\circ C$, $\mu=0,1$

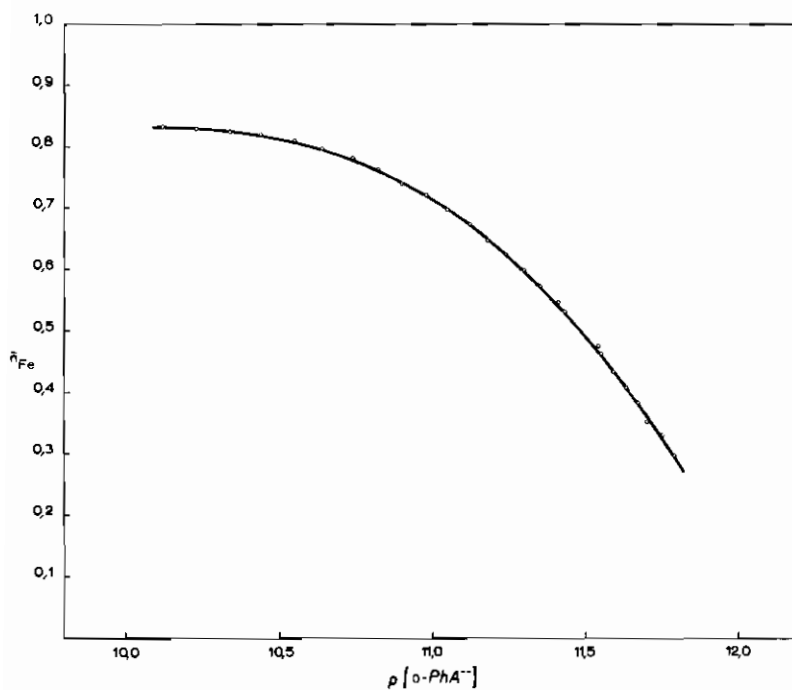
ml 0,1N NaOH	pH	C_{H_2PhA} $\times 10^3$	C_{Fe} $\times 10^3$	\bar{n}_H	\bar{n}_{Fe}	$\alpha_{PhA} =$ $\times 10^{10}$	$-\log[PhA^-]$
0,00	2,647	10,000	1,740	1,975	0,298	1,751	11,78
0,10	2,663	9,980	1,736	1,974	0,331	1,883	11,75
0,20	2,687	9,960	1,733	1,973	0,353	2,100	11,71
0,31	2,708	9,940	1,729	1,971	0,385	2,320	11,67
0,40	2,729	9,921	1,726	1,970	0,409	2,541	11,63
0,50	2,752	9,901	1,723	1,968	0,435	2,820	11,59
0,60	2,774	9,881	1,719	1,967	0,465	3,116	11,55
0,70	2,801	9,862	1,716	1,966	0,527	3,216	11,54
0,85	2,837	9,833	1,711	1,962	0,533	4,143	11,43
0,90	2,849	9,823	1,709	1,961	0,578	4,374	11,41
1,01	2,882	9,802	1,705	1,958	0,574	5,075	11,35
1,10	2,906	9,785	1,702	1,955	0,601	5,656	11,30
1,20	2,939	9,766	1,699	1,952	0,624	6,561	11,24
1,30	2,974	9,746	1,696	1,948	0,647	7,677	11,18
1,40	3,006	9,728	1,693	1,945	0,674	8,861	11,12
1,50	3,044	9,709	1,689	1,940	0,696	10,505	11,05
1,60	3,079	9,690	1,686	1,935	0,722	12,279	10,98
1,70	3,122	9,671	1,683	1,929	0,740	14,868	10,90
1,80	3,164	9,652	1,679	1,922	0,763	17,909	10,82
1,90	3,208	9,634	1,676	1,915	0,783	21,756	10,74
2,00	3,261	9,616	1,673	1,905	0,796	27,459	10,64
2,10	3,311	9,597	1,670	1,894	0,811	34,174	10,55
2,20	3,368	9,579	1,667	1,881	0,819	43,805	10,44
2,30	3,425	9,560	1,663	1,867	0,825	56,013	10,34
2,40	3,483	9,542	1,660	1,850	0,829	71,790	10,23
2,50	3,541	9,524	1,655	1,833	0,832	91,888	10,12
2,60	3,601	9,506	1,654	1,812	0,827	118,040	10,02
2,70	3,657	9,488	1,651	1,792	0,826	149,093	9,92

Δι' ἐφαρμογῆς τῆς σχέσεως (34) εἰς τὰ συστήματα σιδήρου - (ο- ἢ μ- ἢ π-) ὑδροξυφαινολοξικικοῦ ὀξέος κατέστη δυνατὴ ἡ εὐρέσις τῶν σταθερῶν σχηματισμοῦ τῶν ἀντιστοιχῶν συμπλόκων.

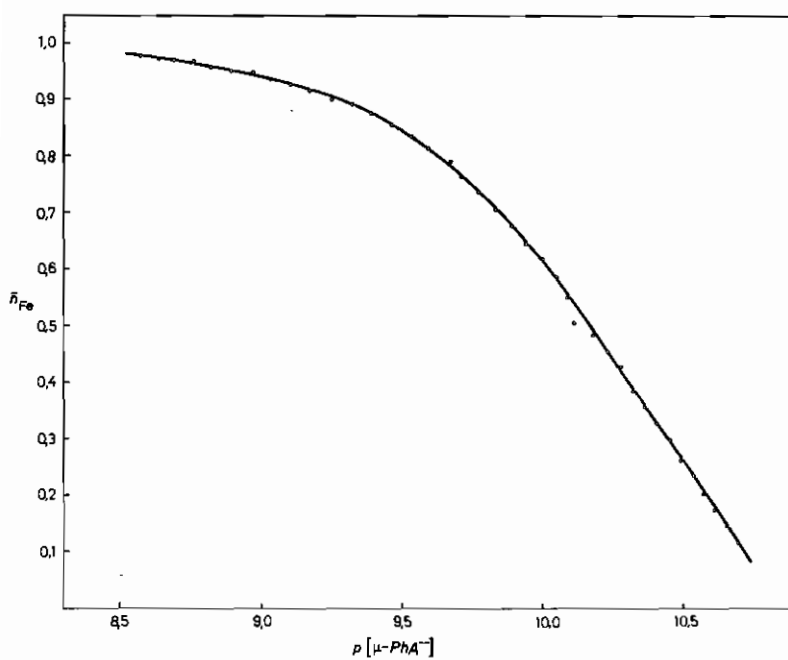
Αἱ εὐρεθεῖσαι τιμαὶ τοῦ $\log \beta$ βάσει τῆς καμπύλης σχηματισμοῦ εἶναι διὰ τὸ σύμπλοκον $Fe(III)\text{---}o\text{---}H_2PhA$ $11,35 \pm 0,05$, διὰ τὸ $Fe(III)\text{---}\mu\text{---}H_2PhA$ $10,20 \pm 0,05$ καὶ διὰ τὸ $Fe(III)\text{---}\pi\text{---}H_2PhA$ $10,40 \pm 0,05$.

Πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τῶν ἀνωτέρω τιμῶν ἐγένοντο τιτλοδοτήσεις διαλυμάτων εἰς τὰ ὁποῖα ἡ σχέσις συγκεντρώσεων σιδήρου πρὸς ο- ἢ μ- ἢ π- ὑδροξυφαινολοξικὸν ὀξύ μετεβάλλετο ἀπὸ 1:1 μέχρις 1:12. Αἱ ἐκάστοτε δὲ λαμβανόμεναι καμπύλαι σχηματισμοῦ δὲν διέφερον οὐσιαστικῶς ἀλλήλων.

Δέον νὰ σημειωθῇ ὅτι διὰ τὴν μελέτην τῶν συμπλόκων αὐτῶν ἐχρησιμοποιήθη διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου καὶ ὄχι ὑπερχλωρικοῦ τοιοῦτου, διότι παρατηρήθη ὅτι διὰ προσθήκης διαλύματος ὑπερχλωρικοῦ νατρίου, ἔπως δια-



Σχ. 3. Καμπύλη σχηματισμού του συμπλόκου $Fe(III)-o-H_2PhA$.



Σχ. 4. Καμπύλη σχηματισμού του συμπλόκου $Fe(III)-\mu-H_2PhA$.

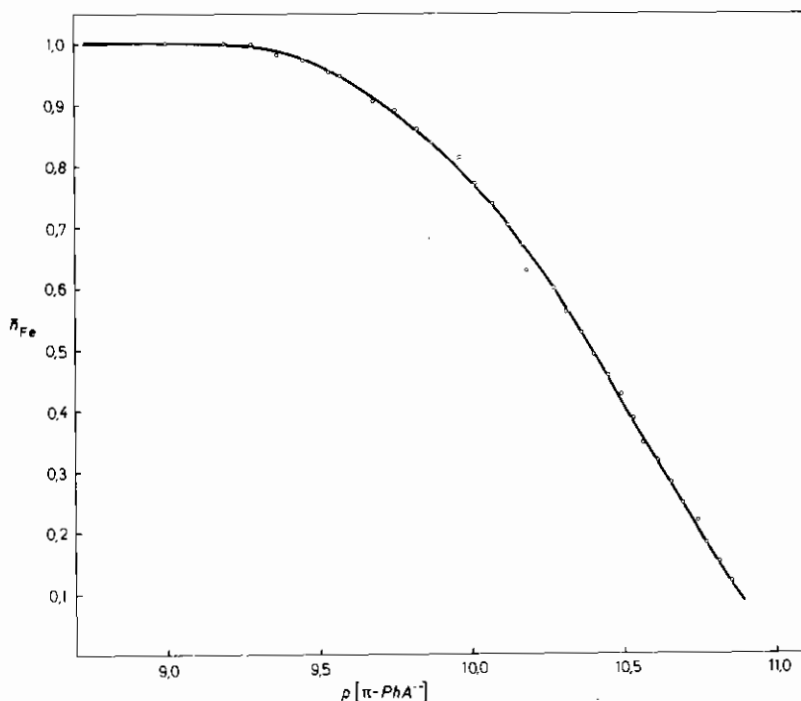
ΠΙΝΑΞ ΙΙΙ

Τιμὰι τῆς συναρτήσεως σχηματισμοῦ τοῦ συμπλόκου $Fe-\mu-H_2PhA$ $C_{Fe^{+++}}=1,74 \cdot 10^{-3}$ mol/lit, $C_{\mu-H_2PhA}=1 \cdot 10^{-2}$ mol/lit, $V_{αρχ}=50$ ml, $\theta=20^\circ C$, $\mu=0,1$

ml 0,1N NaOH	pH	C_{H_2PhA} $\times 10^3$	C_{Fe} $\times 10^3$	\bar{n}_H	\bar{n}_{Fe}	α_{PhA^-} $\times 10^3$	$-\log[PhA^-]$
0,00	2,752	10,000	1,740	1,961	0,116	2,073	10,69
0,10	2,773	9,980	1,736	1,959	0,146	2,279	10,65
0,20	2,795	9,960	1,733	1,957	0,175	2,516	10,61
0,30	2,817	9,940	1,730	1,955	0,205	2,779	10,57
0,40	2,838	9,921	1,726	1,952	0,238	3,054	10,54
0,50	2,864	9,901	1,723	1,950	0,264	3,432	10,49
0,60	2,885	9,881	1,719	1,947	0,299	3,771	10,45
0,70	2,911	9,862	1,716	1,944	0,327	4,237	10,40
0,80	2,935	9,842	1,712	1,941	0,359	4,718	10,36
0,90	2,957	9,823	1,709	1,938	0,384	5,205	10,32
1,00	2,982	9,804	1,706	1,935	0,426	5,817	10,28
1,10	3,009	9,785	1,702	1,931	0,456	5,662	10,23
1,20	3,037	9,766	1,699	1,927	0,486	7,430	10,18
1,30	3,063	9,746	1,696	1,921	0,508	8,716	10,11
1,40	3,089	9,728	1,693	1,918	0,551	9,355	10,08
1,50	3,113	9,709	1,689	1,914	0,587	10,401	10,04
1,60	3,142	9,690	1,686	1,909	0,618	11,817	9,99
1,70	3,172	9,671	1,683	1,903	0,646	13,478	9,94
1,80	3,201	9,652	1,679	1,897	0,678	15,303	9,89
1,90	3,233	9,634	1,676	1,890	0,706	17,592	9,83
2,00	3,263	9,615	1,673	1,883	0,737	20,044	9,77
2,10	3,295	9,597	1,670	1,874	0,766	23,020	9,72
2,20	3,329	9,578	1,667	1,866	0,791	26,033	9,67
2,30	3,367	9,560	1,663	1,856	0,813	31,387	9,59
2,40	3,403	9,542	1,660	1,845	0,837	36,565	9,53
2,50	3,441	9,524	1,657	1,833	0,857	42,980	9,46
2,60	3,480	9,506	1,654	1,820	0,875	50,605	9,39
2,70	3,520	9,488	1,651	1,806	0,891	59,777	9,32
2,80	3,562	9,470	1,648	1,790	0,903	71,166	9,25
2,90	3,603	9,452	1,645	1,775	0,916	81,616	9,17
3,00	3,645	9,435	1,641	1,758	0,928	99,864	9,10
3,10	3,686	9,416	1,638	1,740	0,937	117,784	9,03
3,20	3,725	9,398	1,635	1,722	0,948	137,695	8,97
3,30	3,769	9,381	1,632	1,701	0,951	163,000	8,89
3,40	3,810	9,363	1,629	1,681	0,957	192,069	8,82
3,50	3,847	9,346	1,626	1,662	0,967	221,666	8,76
3,60	3,888	9,328	1,623	1,641	0,970	259,035	8,70
3,70	3,927	9,311	1,620	1,620	0,975	299,151	8,64
3,80	3,967	9,294	1,617	1,598	0,978	346,709	8,57

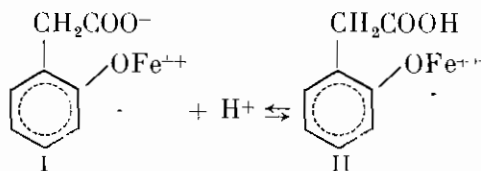
τηρηθῆ ἡ ἰονικὴ ἰσχὺς σταθερά, ἐπῆρχετο ἀποχρωματισμὸς τοῦ διαλύματος. Ἐξ αὐτοῦ δυνάμεθα νὰ ὑποθέσωμεν ὅτι ἡ προσθήκη τῶν ὑπερχλωρικῶν ἰόντων παρεμποδίζει τὸν σχηματισμὸν τῶν μελετωμένων συμπλόκων.

Ἐὰν συγκρίνωμεν τὰς εὑρεθείσας τιμὰς τῶν σταθερῶν σχηματισμοῦ, πρὸς τὰς ἀντιστοίχους τιμὰς τῶν συμπλόκων τοῦ τρισηνοῦς σιδήρου μετὰ τῶν ο-, μ- καὶ π- ὑδροξυβενζοϊκῶν ὀξέων^{33,34}, συνάγομεν ὅτι ἡ παρεμβολὴ



Σχ. 5. Καμπύλη σχηματισμού τοῦ συμπλόκου $Fe(III)$ - π - H_2P_4 .

τῆς μεθυλενικῆς ομάδος ἐλαττώνει αὐτὰς περίπου κατὰ 5 μονάδας $\log \beta$. Ἐὰν δὲ λάβωμεν ὑπ' ὄψιν τοὺς τύπους, οἱ ὁποῖοι γίνονται δεκτοὶ διὰ τὰ σύμπλοκα τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου μετὰ τῶν ὑδροξυβενζοϊκῶν ὀξέων καὶ τῶν παραγώγων τους^{33,35} κατ' ἀναλογίαν προτείνονται οἱ τύποι διὰ τὰ σύμπλοκα τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου μετὰ τῶν ο-, μ- καὶ π- ὑδροξυφαινολοξικῶν ὀξέων. Ἐπὶ παραδείγματι διὰ τὸ σύμπλοκον τοῦ ο- ὑδροξυφαινολοξικοῦ μετὰ τοῦ Fe^{+++}



Ἡ ἐν διαστάσει μορφή τῆς καρβοξυλικῆς ομάδος (I) θὰ πρέπει νὰ εἶναι ἐπικρατεστέρα εἰς τὴν μελετωμένην περιοχὴν τοῦ pH τῆς ἀδιαστάτου (II), γεγονός τὸ ὁποῖον ἐνισχύεται καὶ ἐκ τῶν ληφθέντων ἀποτελεσμάτων, δεδομένου ὅτι διὰ τὸν τύπον αὐτὸν προκύπτει διὰ τῆς ποτενσιομετρικῆς μεθόδου $\log \beta$ περίπου 9, τιμὴ μὴ συμφωνοῦσα μὲ τὰ ἀποτελέσματα τῆς φασματοφωτομετρικῆς μεθόδου, ἣ ὁποία δίδει $\log \beta$ περίπου 12.

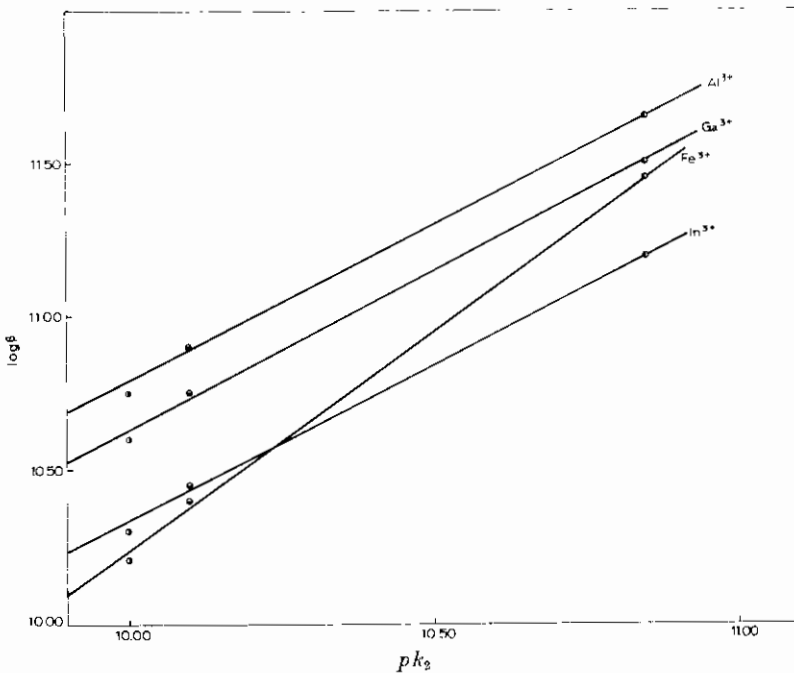
ΠΙΝΑΞ IV

Τιμαί της συναρτήσεως σχηματισμού του συμπλόκου $Fe-\pi-H_2PhA$ $C_{Fe^{+++}}=1,74 \cdot 10^{-3}$ mol/lit, $C_{\pi-H_2PhA}=1 \cdot 10^{-2}$ mol/lit, $V_{αρχ}=50$ ml, $\theta=20^\circ C$, $\mu=0,1$

ml 0,1N NaOH	pH	CH_2PhA $\times 10^3$	C_{Fe} $\times 10^3$	\bar{n}_{H}	\bar{n}_{Fe}	α_{PhA^-} $\times 10^3$	$-\log[PhA^-]$
0,00	2,769	10,000	1,740	1,969	0,120	1,443	10,85
0,10	2,789	9,980	1,736	1,968	0,153	1,580	10,81
0,20	2,811	9,960	1,733	1,966	0,184	1,746	10,77
0,30	2,830	9,940	1,730	1,964	0,220	1,903	10,74
0,40	2,855	9,921	1,726	1,962	0,249	2,130	10,69
0,50	2,876	9,901	1,723	1,961	0,284	2,343	10,66
0,60	2,900	9,881	1,719	1,959	0,317	2,610	10,61
0,70	2,923	9,862	1,716	1,956	0,346	2,948	10,56
0,80	2,943	9,842	1,712	1,954	0,389	3,468	10,54
0,91	2,969	9,821	1,709	1,952	0,427	3,561	10,49
1,00	2,992	9,804	1,706	1,949	0,458	3,949	10,45
1,10	3,018	9,785	1,702	1,946	0,492	4,437	10,40
1,20	3,041	9,766	1,699	1,944	0,529	4,919	10,36
1,30	3,068	9,746	1,696	1,940	0,563	5,550	10,31
1,40	3,093	9,728	1,693	1,937	0,599	6,206	10,27
1,50	3,118	9,709	1,689	1,930	0,628	7,616	10,18
1,60	3,149	9,690	1,686	1,929	0,668	7,962	10,17
1,70	3,176	9,671	1,683	1,925	0,702	8,975	10,12
1,80	3,205	9,652	1,679	1,920	0,738	10,204	10,07
1,90	3,236	9,634	1,676	1,914	0,771	11,701	10,01
2,01	3,262	9,613	1,673	1,909	0,814	13,120	9,97
2,12	3,311	9,593	1,669	1,900	0,838	16,265	9,88
2,20	3,340	9,578	1,667	1,894	0,860	18,465	9,82
2,30	3,379	9,560	1,663	1,885	0,886	21,882	9,75
2,39	3,417	9,544	1,661	1,876	0,906	25,793	9,68
2,55	3,481	9,515	1,655	1,859	0,945	33,978	9,57
2,60	3,504	9,506	1,654	1,852	0,953	37,491	9,53
2,70	3,547	9,488	1,651	1,839	0,973	44,997	9,45
2,80	3,596	9,470	1,648	1,823	0,983	55,323	9,36
2,90	3,641	9,452	1,645	1,808	0,999	66,799	9,28
3,00	3,694	9,435	1,641	1,788	1,002	83,144	9,19
3,10	3,743	9,416	1,638	1,769	1,007	101,773	9,10

Τò γεγονός ότι εις τὰ διαλύματα pH 2-4 έχομεν τήν καρβοξυλικήν ομάδα ἐν διαστάσει ὀδηγεῖ εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ εἰσαγωγή τῶν ἰόντων τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου, λόγω τοῦ θετικοῦ φορτίου των, αὐξάνει κατὰ πολὺ τήν σταθερὰν διαστάσεως τοῦ προκύπτοντος συμπλόκου, ὁπότε τοῦτο ὑφίσταται πρακτικῶς ὑπὸ τήν μορφήν I.

Ἐξ ἄλλου τὸ ὅτι τὸ ἰόν τοῦ σιδήρου εὐρίσκεται ἠνωμένον πρὸς τὸ δξυγόνον τῆς φαινολικῆς ὁμάδος ἀποδεικνύεται ἀκόμη καὶ διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τοῦ μεθυλεστερος ὡς ἀρχικοῦ συστατικοῦ (ligand), ὁπότε καὶ πάλιν λαμβάνεται τὸ χαρακτηριστικὸν ἐγχρωμον σύμπλοκον. Ἀντιθέτως ἡ χρησιμοποίησις τοῦ μεθυλαιθέρος ὡς ἀρχικοῦ συστατικοῦ οὐδεμίαν δίδει χαρα-



Σχ. 6. Ύξάρτησις τῶν σταθερῶν σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων τῶν Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} καὶ In^{3+} μετὰ τῶν ο-, μ- καὶ π- ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων, ὡς πρὸς τὸ pK_2 τῶν ὀξέων

κτηριστικὴν χροιάν, δηλαδὴ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν δὲν ἐπέρχεται σχηματισμὸς συμπλόκου.

Αἱ ὑπολογισθεῖσαι τιμαὶ τῶν σταθερῶν σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων ἀκολουθοῦν τὴν ὑπὸ τῶν Bjerrum³⁶ καὶ Schwarzenbach³⁷ προταθεῖσαν σχέσιν. Συμφώνως πρὸς αὐτὴν ὁ λογάριθμος τῆς σταθερᾶς σχηματισμοῦ συμπλόκων τοῦ τύπου 1:1, τοῦ αὐτοῦ κεντρικοῦ ἰόντος μὲ μίαν σειράν ligands παρομοίας δομῆς ἐξαρτᾶται γραμμικῶς ἐκ τοῦ pK τῆς ὁμάδος εἰς τὴν ὁποίαν ἐπέρχεται ἀντικατάστασις τοῦ ὑδρογόνου διὰ τοῦ μεταλλικοῦ ἰόντος. Ἦτοι:

$$\log \beta = \sigma pK + \tau$$

ὅπου σ καὶ τ χαρακτηριστικαὶ παράμετροι τῶν σχηματιζομένων συμπλόκων.

Διὰ τῆς αὐτῆς ἀκριβῶς τεχνικῆς προσδιορίσθησαν καὶ αἱ σταθεραὶ σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων τῶν ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων μετὰ τῶν ἄλλων χρησιμοποιηθέντων κατιόντων, αἱ ὁποῖα περιέχονται συγκεντρωτικῶς εἰς τὸν κατωτέρω πίνακα V.

Ἐκ τῶν τιμῶν τοῦ πίνακος V φαίνεται ὅτι ἡ σταθερότης τῶν σχηματιζομένων συμπλόκων εἶναι πρακτικῶς ἀνεξάρτητος τοῦ χρησιμοποιηθέντος

Π Ι Ν Α Ξ V

Τιμὴ $\log \beta$ τῶν συμπλόκων μὲ ligands ὑδροξυφαινολοξικὰ ὀξέα*

Τρισθενὲς ἰόν	Ὑδροξυφαινολοξικὸν ὀξύ		
	ὀρθο-	μετα-	παρα-
Fe	11,35	10,20	10,40
Al	11,65	10,75	10,90
Ga	11,50	10,60	10,75
In	11,20	10,30	10,45

* (μεγίστη ἀπόκλισις $\pm 0,05$).

τρισθενούς κατιόντος, ἐξαρτᾶται ὁμως ἐκ τῆς θέσεως τῆς ὑδροξυλικῆς ὁμάδος καὶ μάλιστα ἐκ τοῦ pK αὐτῆς.

Εἰς τὸ σχ. 6 παρέχεται ἡ γραμμικὴ ἐξάρτησις τοῦ λογαρίθμου τῆς σταθερᾶς σχηματισμοῦ ἐκ τοῦ pK τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου. Βλέπομεν ὅτι πράγματι ὁ $\log \beta$ εἶναι γραμμικὴ ἐξάρτησις τοῦ pK τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου.

Εἰς τὴν περίπτωσιν χρησιμοποίησεως ὡς κεντρικῶν ἰόντων Y^{3+} καὶ La^{3+} διεπιστώθη ὅτι λαμβάνει χώραν σχηματισμὸς ἰζήματος, γεγονός τὸ ὁποῖον παρεμποδίζει τὴν ἐκτίμησιν τῶν ἀντιστοίχων διαγραμμάτων.

Ἡ χρησιμοποίησις ὡς κεντρικοῦ ἰόντος Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} καὶ Mn^{2+} δὲν ἔδωκεν σχηματισμὸν συμπλόκων. Ἰδιαιτέρως ἀναφέρεται ὅτι ἂν καὶ τὸ Mn^{2+} ἔχει τὴν ἰδίαν ἠλεκτρονικὴν διαμόρφωσιν μὲ τὸν Fe^{3+} ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$) ἐν τούτοις οὐδεμίαν δίδει χαρακτηριστικὴν χροιάν μετὰ τῶν ὑδροξυφαινολοξικῶν ὀξέων.

Ἐμελετήθη ἐπίσης καὶ ὡς ligand τὸ 2 - ὑδροξυναφθυλοξικὸν ὀξύ. Διεπιστώθη ὅτι ὁ τρισθενὴς σίδηρος δίδει μετ' αὐτοῦ πρασίνην χροιάν. Διὰ συγκρίσεως τοῦ χρώματος τῶν δύο συμπλόκων, ο - ὑδροξυφαινολοξικοῦ ὀξέος καὶ 2 - ὑδροξυναφθυλοξικοῦ ὀξέος μετὰ τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου, παρατηρεῖται εἰς τὸ δεύτερον σύμπλοκον βαθυχρωμικὸν ἀποτέλεσμα (μετατόπισις ἀπορροφῆσεως ἐκ τοῦ $\lambda_{max} = 545$ mμ εἰς $\lambda_{max} = 620$ mμ.). Τὸ φαινόμενον τοῦτο ὀφείλεται προφανῶς εἰς τὴν αὔξησιν τῶν δομῶν συντονισμοῦ τοῦ ναφθαλικοῦ πυρῆνος ἔναντι τοῦ βενζολικοῦ πυρῆνος καὶ ὡς συνέπειαν ἔχομεν τὴν μείωσιν ἐνεργείας διεγέρσεως βασικῆς καὶ διηγερμένης καταστάσεως τοῦ συμπλόκου.

Ὁ προσδιορισμὸς τῆς σταθερᾶς σχηματισμοῦ τοῦ συμπλόκου τοῦ Fe^{3+} μετὰ τοῦ 2 - ὑδροξυναφθυλοξικοῦ ὀξέος ἐγένετο καὶ πάλιν ποτενσιομετρικῶς εἰς 35% ὕδατοαιθανολικὸν διάλυμα. Εὐρέθη δὲ ἡ τιμὴ τοῦ $\log \beta$ ἴση πρὸς 13, $30 \pm 0,05$ ἢτοι μεγαλύτερα τῆς τιμῆς τοῦ συμπλόκου Fe^{3+} —ο- H_2PhA . Τοῦτο ἀπεδόθη εἰς τὴν ἀλλαγὴν τοῦ διαλυτικοῦ μέσου. Πράγματι διὰ χρησιμοποίησεως τοῦ αὐτοῦ διαλυτικοῦ μέσου (35% ὕδατοαιθανολικὸν) εὐρέθη καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ο - ὑδροξυφαινολοξικοῦ ὀξέος περίπου ἡ αὐτὴ τιμὴ (13,70).

Συνεπῶς ἡ εἰσαγωγή τοῦ δευτέρου βενζολικοῦ πυρῆνος οὐδεμίαν πρακτικῶς συνεπάγεται μεταβολὴν εἰς τὴν σταθερότητα τῶν σχηματιζομένων μετὰ τῶν τρισθενεῶς σιδήρου συμπλόκων.

Ἐξ ὄλων τῶν μελετηθεισῶν περιπτώσεων συνάγεται τὸ συμπέρασμα ὅτι ἡ σταθερὰ σχηματισμοῦ τῶν ἐξεταζομένων συμπλόκων ἐξαρτᾶται ἐκ τοῦ pK τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου. Προκύπτει δὲ ὅτι ἡ σταθερότης τοῦ συμπλόκου εἶναι τόσον μεγαλύτερα, ὅσον ἀσθενέστερος εἶναι ὁ ὀξινος χαρακτήρ τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου. Πρὸς ἐπιβεβαίωσιν τούτου ἐγένοντο προσδιορισμοὶ τῆς σταθερᾶς σχηματισμοῦ καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ μεθυλεστέρος τῶν ὑδροξυφαινολοξικῶν ὀξέων εἰς ὕδατοαιθανολικὸν διάλυμα 35% εἰς αἰθανόλην.

Αἱ εὐρεθεῖσαι τιμαὶ τοῦ $\log\beta$ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν διὰ χρησιμοποίησεως ὡς κεντρικοῦ ἰόντος Fe^{3+} παρέχονται ἀμέσως κατωτέρω:

Διὰ τὸ Fe^{3+} -ο- H_2PhA	$\log\beta=9,85$
» » Fe^{3+} -μ- H_2PhA	$\log\beta=9,60$
» » Fe^{3+} -π- H_2PhA	$\log\beta=9,50$

Αἱ τιμαὶ τοῦ pK τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ὡς ἄνω διαλυτικοῦ μέσου εἶναι ἀντιστοίχως 10,95, 10,85 καὶ 10,80.

Ἐν συνεχείᾳ προσδιορίσθησαν καὶ αἱ τιμαὶ τοῦ pK καὶ τοῦ $\log\beta$ εἰς τὸ αὐτὸ διαλυτικὸν μέσον (35% v/v εἰς αἰθανόλην) καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ο - ὑδροξυφαινολοξικοῦ ὀξέος πρὸς σύγκρισιν μετὰ τῶν ληφθεισῶν τιμῶν τῶν ἀντιστοίχων ἐστέρων. Αἱ ληφθεῖσαι τιμαὶ τοῦ pK (διὰ τὸ φαινολικὸν ὑδροξύλιον) καὶ τοῦ $\log\beta$ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ο - ὑδροξυφαινολοξικοῦ ὀξέος εἶναι: $pK=11,65$, $\log\beta=13,70$.

Βλέπομεν λοιπὸν ὅτι ἡ εἰσαγωγή τῆς μεθυλικῆς ομάδος εἰς τὸ καρβοξύλιον, δηλαδὴ ἡ ἐστεροποίησης τοῦ καρβοξυλίου, ἔχει ὡς συνέπειαν τὴν αὐξήσιν τοῦ ὀξίνου χαρακτήρος τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου καὶ κατ' ἀκολουθίαν τὴν ἐλάττωσιν τῆς σταθερᾶς σχηματισμοῦ τοῦ ἀντιστοίχου συμπλόκου.

Ὁ ἀσθενέστερος ὀξινος χαρακτήρ τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ ο - ὑδροξυφαινολοξικοῦ ὀξέος ἀπὸ ἐκείνην τοῦ ἀντιστοίχου ἐστέρος ἀποδίδεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι πρὸ τῆς διαστάσεως τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου ἔχει ἤδη ὀλοκληρωθῆ ἡ διάστασις τῆς καρβοξυλικῆς ομάδος. Τοῦτο ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἐλάττωσιν τῆς τάσεως ἀποβολῆς τοῦ πρωτονίου ἐκ τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου λόγῳ τῆς ἐπιδράσεως τοῦ $+I$ ἐπαγωγικοῦ φαινομένου τῆς ἡδὴ ἰονισθείσης καρβοξυλικῆς ομάδος ($-COO^-$).

Τὰ ἄνωτέρω ἐπιβεβαιοῦνται ἔτι περαιτέρω καὶ ἐκ τῶν ληφθεισῶν τιμῶν τοῦ pK καὶ τοῦ $\log\beta$ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ π - ὑδροξυφαινολοξικοῦ ὀξέος εἰς ὕδατοαιθανολικὸν διάλυμα 35% v/v. Αἱ εὐρεθεῖσαι τιμαὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν εἶναι: $pK=11,00$, $\log\beta=12,70$.

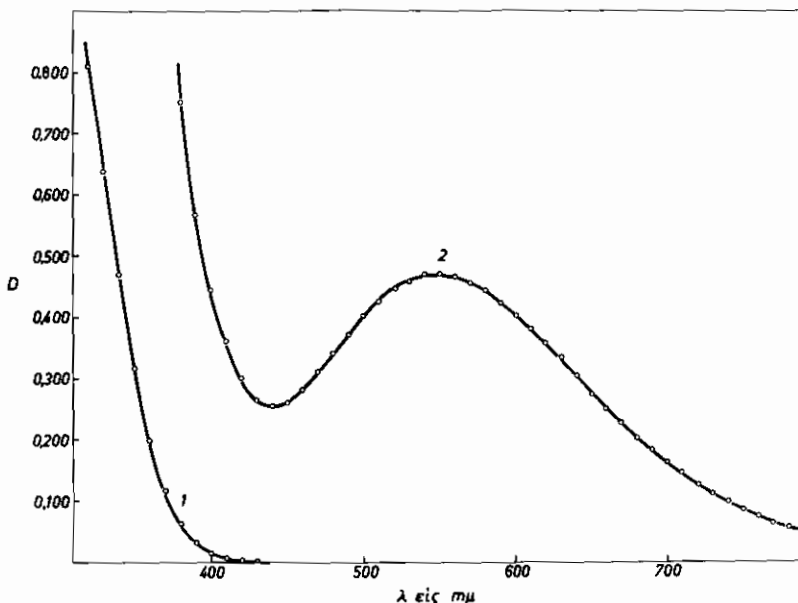
Παρατηροῦμεν ἀκόμη ὅτι ὁ ὀξινος χαρακτήρ τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου

είναι εις την περίπτωσιν τοῦ π - ὑδροξυφαινιλοξικοῦ ὀξέος καὶ εις τὸ ὕδατοαιθανολικὸν διάλυμα (35% v/v) ἰσχυρότερος τοῦ τοῦ ο-ὑδροξυφαινιλοξικοῦ ἰσομεροῦς.

Β. Φασματοφωτομετρικὴ μελέτη.

Ὁ σχηματισμὸς συμπλόκων ἐνώσεων, ὡς γνωστὸν, συνοδεύεται ἀπὸ τὴν ἐμφάνισιν χαρακτηριστικῆς ζώνης ἀπορροφῆσεως εἰς τὴν ὄρατὴν ἢ ὑπεριώδη περιοχὴν τοῦ φάσματος. Κατὰ τὴν ἀνάμιξιν, συνεπῶς, διαλυμάτων δύο συστατικῶν πρὸς σχηματισμὸν ἐνὸς συμπλόκου λαμβάνεται φάσμα, τὸ ὁποῖον εἶναι διάφορον τοῦ φάσματος τῶν συστατικῶν τοῦ συμπλόκου.

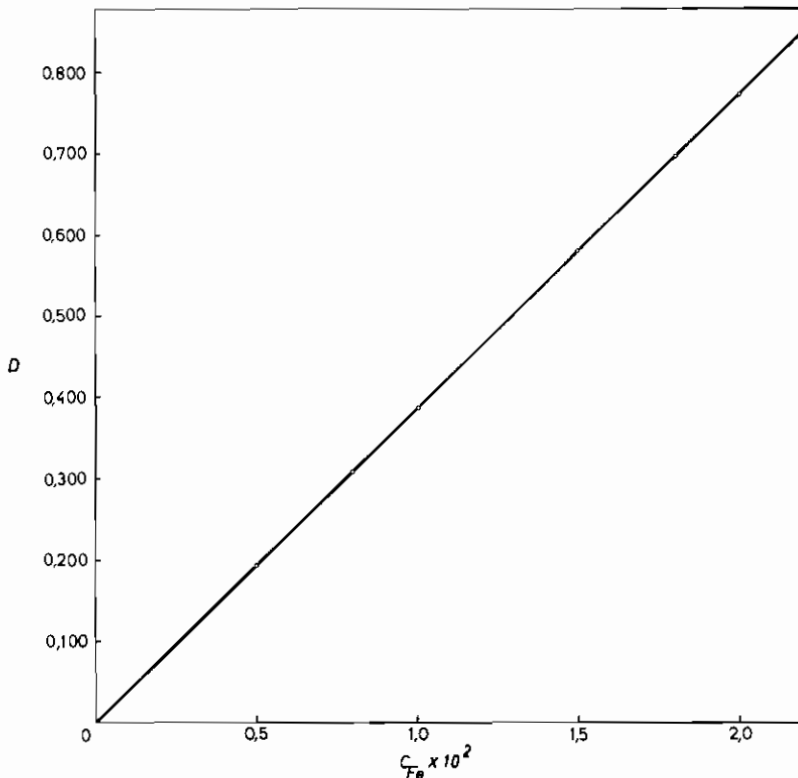
Εἰς τὸ σχ. 7 δίδεται τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως διαλύματος τρισθενοῦς σιδήρου ὡς καὶ τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως τοῦ συμπλόκου αὐτοῦ μετὰ τοῦ ο-ὑδροξυφαινιλοξικοῦ ὀξέος. Τὸ ο-ὑδροξυφαινιλοξικὸν ὀξύ δὲν ἀπορροφεῖ εἰς τὴν ἀπεικονιζομένην περιοχὴν τοῦ φάσματος (σχ. 13). Ἐκ τοῦ διαγράμματος ἐμφαίνεται ὅτι εἰς τὸ φάσμα ἀπορροφῆσεως τοῦ συμπλόκου Fe(III)-ο-Π₂PhA ὑπάρχει περιοχὴ, εἰς τὴν ὁποίαν οὔτε τὸ ligand οὔτε τὸ μεταλλικὸν ἰὸν ἀπορροφοῦν, διὰ δὲ τὸ μῆκος κύματος τῆς μεγίστης ἀπορροφῆσεως



Σχ. 7. Φάσματα ἀπορροφῆσεως διαλυμάτων τρισθενοῦς σιδήρου (καμπύλη 1) καὶ τοῦ συμπλόκου τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου μετὰ τοῦ ο-Η₂PhA (καμπύλη 2)

τοῦ συμπλόκου ($\lambda=545 \text{ m}\mu$) ἡ ἀπορρόφησης τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου εἶναι μηδέν.

Τὸ σχηματιζόμενον σύμπλοκον ἀκολουθεῖ τὸν νόμον τοῦ Beer, γεγονός τὸ ὁποῖον ἀπεδείχθη πειραματικῶς. Οὕτως ὁ πίναξ VI δίδει τὰς τιμὰς τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος μιᾶς σειρᾶς διαλυμάτων, τὰ ὁποῖα περιέχουν σταθερὰν συγκέντρωσιν (ἐν περισσεΐᾳ) ο - ὑδροξυφαινιλοξικοῦ ὀξέος καὶ μεταβλητὰς συγκεντρώσεις τρισθενοῦς σιδήρου, ἡ δὲ γραμμικὴ ἐξάρτησις τῶν τιμῶν τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος ὡς πρὸς τὰς συγκεντρώσεις τοῦ Fe(III) ἐμφαίνεται εἰς τὸ σχ. 8.



Σχ. 8. Γραφικὴ ἀπεικόνισις τῆς ἰσχύος τοῦ νόμου τοῦ Beer διὰ τὸ σύμπλοκον Fe(III)-o-H₂PhA ($\lambda=545 \text{ m}\mu$).

Τὸ γεγονός τῆς ἰσχύος τοῦ νόμου τοῦ Beer δίδει τὴν δυνατότητα τῆς φασματοφωτομετρικῆς ἐφαρμογῆς τοῦ νόμου τῶν συνεχῶν μεταβολῶν³⁸ διὰ τὴν εὑρεσιν τοῦ τύπου τοῦ συμπλόκου. Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν ἀναμιγνύονται διαλύματα τρισθενοῦς σιδήρου καὶ ο - ὑδροξυφαινιλοξικοῦ ὀξέος εἰς διαφόρους ἀναλογίας, ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν τὸ ἄθροισμα τῶν συγκεντρώσεων νὰ

είναι σταθερόν, καί μετροῦνται αἱ ὀπτικάι πυκνότητες τῶν διαλυμάτων αὐτῶν, εἰς τὸ μῆκος κύματος τῆς μεγίστης ἀπορροφήσεως τοῦ συμπλόκου. Ἐπειδὴ τὸ σύμπλοκον εἶναι τὸ μόνον συστατικὸν τὸ ὁποῖον ἀπορροφεῖ, τὸ διάγραμμα τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος συναρτήσῃ τοῦ $f = \frac{C_{Fe}}{C_{Fe} + C_{o-H_2PhA}}$ δίδει καμπύλην τῆς ὁποίας τὸ μέγιστον ἀντιστοιχεῖ πρὸς τὴν ἀναλογίαν τῶν συστατικῶν τοῦ συμπλόκου.

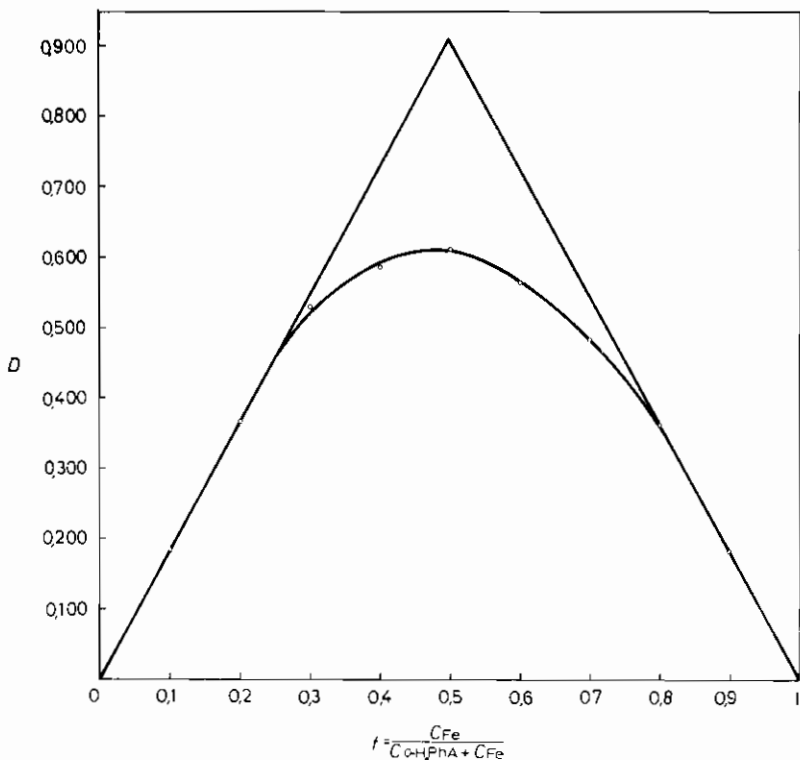
Εἰς τὸν πίνακα VII δίδεται μία σειρά μετρήσεων διὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς

ΠΙΝΑΞ VI

Τιμαὶ ὀπτικῆς πυκνότητος διαλυμάτων τοῦ συμπλόκου $Fe^{2+} - o-H_2PhA$ εἰς $\lambda_{max} = 545 \text{ m}\mu$.

ml $Fe^{2+}(10^2M)$	0,50	0,80	1,00	1,50	1,80	2,00
ὀπτικὴ πυκνότης	0,193	0,310	0,388	0,580	0,697	0,772

μεθόδου αὐτῆς, ἣ δὲ ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὰς τιμὰς τοῦ πίνακος αὐτοῦ καμπύλη δίδεται εἰς τὸ σχ. 9. Ἐκ τοῦ διαγράμματος ἐμφαίνεται ὅτι σχηματίζεται σύμ-



Σχ. 9. Μέθοδος τῶν συνεχῶν μεταβολῶν τοῦ συμπλόκου $Fe(III) - o-H_2PhA$ ($\lambda = 545 \text{ m}\mu$.)

ΠΙΝΑΞ VII

Τιμαί οπτικής πυκνότητος διαλυμάτων συμπλόκου $Fe^{3+}-o-H_2PhA$ εις $\lambda_{max}=545$ μ .
Μέθοδος τών συνεχών μεταβολών

$f = \frac{C_{Fe}}{C_{Fe} + C_{o-H_2PhA}}$	οπτική πυκνότης
0,00	0,000
0,10	0,184
0,20	0,368
0,30	0,530
0,40	0,586
0,50	0,613
0,60	0,565
0,70	0,482
0,80	0,362
0,90	0,181
1,00	0,000

πλοκον 1:1, διότι τὸ μέγιστον τῆς καμπύλης ἀντιστοιχεῖ πρὸς $f=0,5$.

Ἡ ἀνωτέρω μέθοδος προσδιορισμοῦ τοῦ τύπου τῶν συμπλόκων δὲν δύναται νὰ ἐφαρμοσθῇ διὰ τὴν περίπτωσιν τῶν συμπλόκων τοῦ $Fe(III)$ μετὰ τῶν μ - καὶ π - ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων, διότι ὁ συντελεστὴς μοριακῆς ἀποσβέσεως αὐτῶν εἶναι πολὺ μικρὸς, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον δυσχεραίνει τὴν ἐκτίμησιν τῶν τιμῶν τῆς οπτικῆς πυκνότητος.

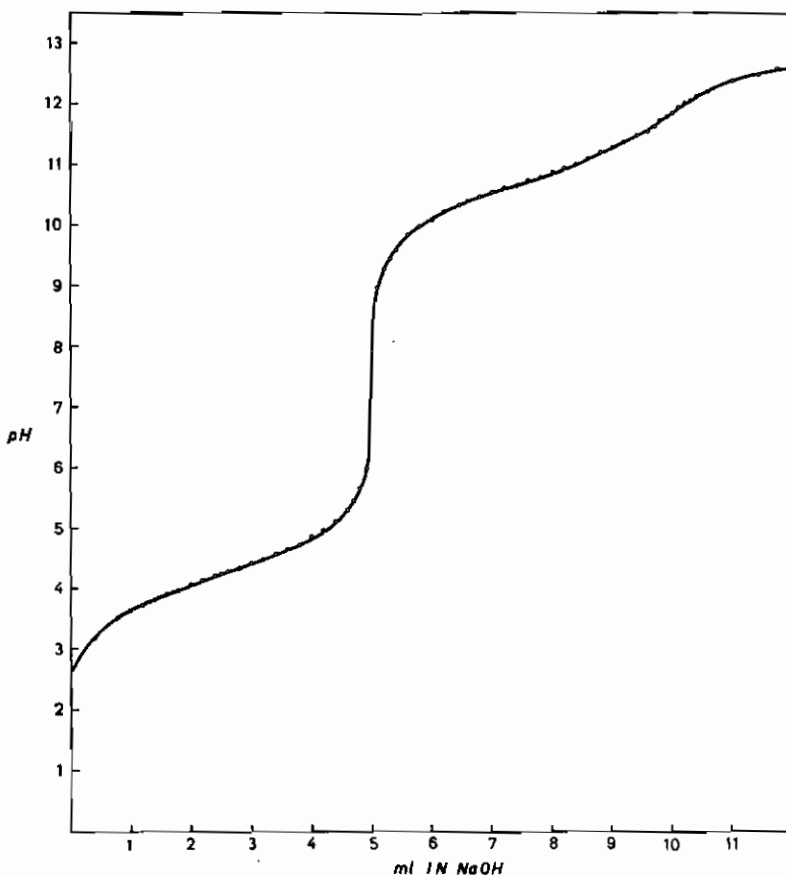
Διὰ τῆς φασματοφωτομετρικῆς μεθόδου εὐρέθη ὅτι ὁ λογάριθμος τῆς σταθερᾶς β εἶναι περίπου 12, ἤτοι τῆς αὐτῆς τάξεως ὡς καὶ ὁ εὐρεθεὶς διὰ τῆς ποτενσιομετρικῆς μεθόδου.

**Ποτενσιομετρικὸς προσδιορισμὸς τῶν σταθερῶν διαστάσεως
τῶν o -, μ - καὶ π - ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων**

Λί τιτλοδοτήσεις ἐγένοντο ὑπὸ τὰς αὐτὰς πειραματικὰς συνθήκας (θερμοκρασία, ἀνάδευσις, ἀτμόσφαιρα ἀζώτου κ.λ.π.) ὡς καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τῆς μελέτης τοῦ σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων. Ἡ ἰονικὴ ἰσχὺς τῶν διαλυμάτων ἐτηρεῖτο σταθερὰ καὶ ἴση πρὸς 0,5 διὰ προσθήκης νιτρικοῦ καλλίου.

Εἰς τοὺς πίνακας VIII, IX, X, XI, XII καὶ XIII παρατίθενται αἱ ληφθεῖσαι τιμαὶ ὡς καὶ ἐξ αὐτῶν, βάσει τῶν σχέσεων (43), (48) καὶ (49) ὑπολογισθεῖσαι τιμαὶ τῶν σταθερῶν διαστάσεως τῶν o -, μ - π - ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων.

Ὡς καὶ εἰς τὸ θεωρητικὸν μέρος ἀνεφέρθη, ἐπειδὴ ὁ λόγος K_1/K_2 εἶναι περίπου τῆς τάξεως 10^6 , δυνάμεθα νὰ θεωρήσωμεν ὅτι τὰ δύο στάδια διαστάσεως εἶναι ἀνεξάρτητα ἀλλήλων καὶ συνεπῶς δι' ἕκαστον ἐξ αὐτῶν ἐφαρμόζεται ἡ μέθοδος ὑπολογισμοῦ ἢ χρησιμοποιοιμένη διὰ τὰ μονοπρωτικά ὀξέα.



Σχ. 10. Καμπύλη ποτενσιομετρικής τιτλοδοτήσεως διαλύματος *o*-H₂PhA εις 20°C.

Βάσει τών λαμβανομένων μετρήσεων κατασκευάζονται αἱ καμπύλαι τών σχημάτων 10, 11 καὶ 12, εἰς τὰς ὁποίας παρίσταται ἡ μεταβολὴ τοῦ pH κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς τιτλοδοτήσεως. Εἶναι δὲ δυνατόν ἐξ ἐκάστης καμπύλης νὰ ὑπολογισθῇ καὶ ἡ τάξις ἐκάστης σταθερᾶς διαστάσεως (γραφικὴ μέθοδος ὑπολογισμοῦ), διότι διὰ τὴν κατὰ 50% ἐξουδετέρωσιν τοῦ πρώτου σταδίου, τὸ pH τοῦ διαλύματος συμπίπτει μὲ τὸ pK_1 τοῦ ὀξέος. Αἱ εὑρεθεῖσαι τιμαὶ διὰ τὴν πρώτην διάστασιν εἶναι 4,24, 4,12 καὶ 4,26 διὰ τὰ *o*-, *μ*- καὶ *π*- ὑδροξυφαινυλοξικά ὀξέα ἀντιστοίχως. Κατ' ἀνάλογον τρόπον εὑρίσκεται καὶ τὸ pK_2 τῶν ἀνωτέρω ὀξέων ἐκ τοῦ δευτέρου σταδίου ἐξουδετερώσεως ἴσον πρὸς 10,70, 10,00 καὶ 10,10 ἀντιστοίχως.

Π Ι Ν Α Ξ V I I I

Ποτενσιομετρικά δεδομένα του ο-ύδροξυφαινολοξικού οξέος και προσδιορισμός του pK_1 αυτού.

$C_{o-H_2PhA} = 1.10^{-1} \text{ mol/lit}$, $\mu = 0,5$, $V_{αρχ.} = 50 \text{ ml}$, $\theta = 20^\circ \text{C}$

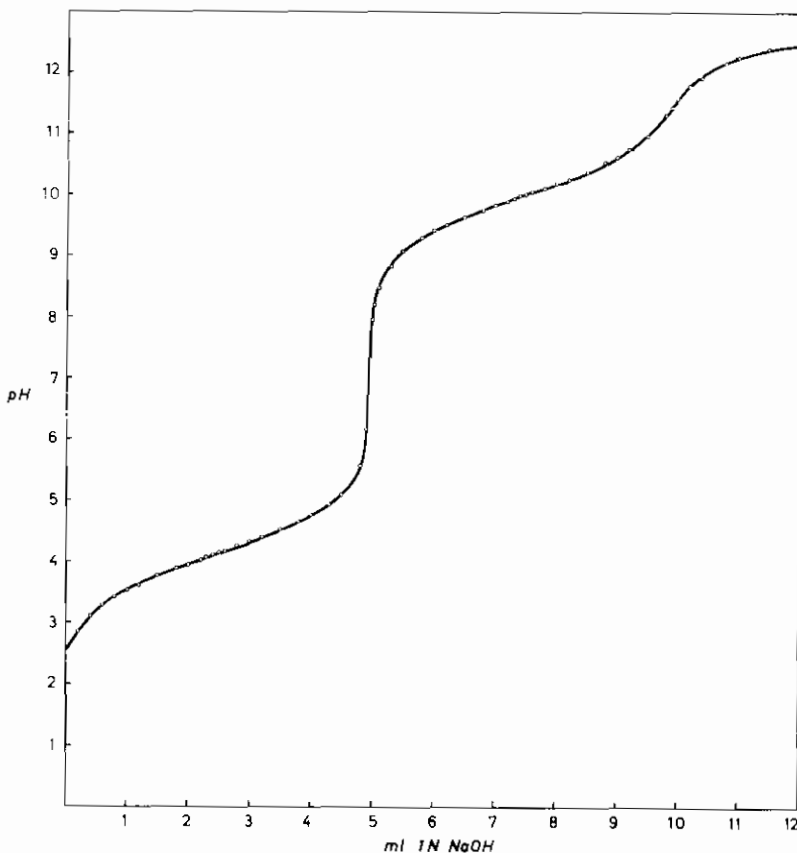
ml 1.0N KOH	pH	$[H_2PhA]$	$[HPhA^-]$	$y = \frac{[H_2PhA] - [H^+]}{[HPhA^-] + [H^+]}$	logy	pK_1
1,20	3,735	0,074	0,023	3,155	0,499	4,23
1,41	3,826	0,070	0,027	2,534	0,404	4,23
1,60	3,906	0,066	0,031	2,116	0,325	4,23
1,80	3,975	0,062	0,035	1,773	0,249	4,22
2,00	4,056	0,058	0,038	1,496	0,175	4,23
2,20	4,124	0,054	0,042	1,270	0,104	4,23
2,40	4,198	0,050	0,046	1,083	0,035	4,23
2,50	4,238	0,048	0,048	1,000	0,000	4,24
2,60	4,266	0,046	0,049	0,919	̄1,963	4,23
2,80	4,338	0,042	0,053	0,787	̄1,896	4,23

Π Ι Ν Α Ξ I X

Ποτενσιομετρικά δεδομένα του ο- ύδροξυφαινολοξικού οξέος και προσδιορισμός του pK_2 αυτού.

$C_{o-H_2PhA} = 1.10^{-1} \text{ mol/lit}$, $\mu = 0,5$, $V_{αρχ.} = 50 \text{ ml}$, $\theta = 20^\circ \text{C}$

ml 1.0N KOH	pH	$[HPhA^-]$	$[PhA^{=}]$	$z = \frac{[HPhA^-] + [OH^-]}{[PhA^{=}] - [OH^-]}$	logz	pK_2
7,20	10,620	0,049	0,038	1,300	0,114	10,73
7,40	10,683	0,045	0,042	1,109	0,045	10,73
7,60	10,750	0,042	0,045	0,950	1,978	10,73
7,80	10,792	0,038	0,048	0,810	1,908	10,70
8,00	10,884	0,034	0,052	0,693	1,841	10,73
8,20	10,955	0,031	0,055	0,591	1,771	10,73
8,40	11,028	0,027	0,058	0,499	1,698	10,73
8,60	11,118	0,024	0,061	0,419	1,623	10,74
8,80	11,205	0,020	0,065	0,349	1,543	10,75
9,00	11,257	0,017	0,068	0,283	1,452	10,71



Σχ. 11. Καμπύλη ποτενσιομετρικής τιτλοδοτήσεως διαλύματος $\mu\text{-H}_2\text{PhA}$ εις 20°C .

Αί ύπολογιστικῶς εὐρισκόμεναι τιμαὶ τῶν σταθερῶν διαστάσεως, ἀπὸ πλείονας τῆς μιᾶς τιτλοδοτήσεως, εἶναι αἱ κάτωθι:

Διὰ τὸ $o\text{-H}_2\text{PhA}$	$\text{pK}_1 = 4,23 \pm 0,02$	$\text{pK}_2 = 10,85 \pm 0,05$
» » $\mu\text{-H}_2\text{PhA}$	$\text{pK}_1 = 4,13 \pm 0,02$	$\text{pK}_2 = 10,02 \pm 0,03$
» » $\pi\text{-H}_2\text{PhA}$	$\text{pK}_1 = 4,26 \pm 0,03$	$\text{pK}_2 = 10,10 \pm 0,03$

Ἐκ τοῦ μεγέθους τῆς ἀποκλίσεως τῶν ἀποτελεσμάτων αὐτῶν συνάγεται ὅτι αἱ τιμαὶ τῶν σταθερῶν διαστάσεως τῶν λαμβανομένων ἐξ ἑκάστης τιτλοδοτήσεως εὐρίσκονται εἰς ἱκανοποιητικὴν συμφωνίαν μεταξύ των.

ΠΙΝΑΞ X

Ποτενσιομετρικά δεδομένα του μ - υδροξυφαινυλοξικού οξέος και προσδιορισμός του pK_1 αυτού.

$$C_{\mu\text{-H}_2\text{PhA}} = 1.10^{-1} \text{mol/lit}, \quad \mu = 0,5, \quad V_{\text{αρχ}} = 50 \text{ml}, \quad \theta = 20^\circ\text{C}$$

ml 1,0N KOH	pH	[H ₂ PhA]	[HPhA ⁻]	$y = \frac{[\text{HPhA}^-] - [\text{H}^+]}{[\text{HPhA}^-] + [\text{H}^+]}$	log y	pK ₁
1,20	3,630	0,074	0,023	3,135	0,496	4,13
1,50	3,760	0,068	0,029	2,310	0,364	4,12
1,80	3,890	0,062	0,035	1,773	0,249	4,14
2,00	3,964	0,058	0,038	1,504	0,177	4,14
2,20	4,030	0,054	0,042	1,270	0,104	4,13
2,30	4,069	0,052	0,044	1,173	0,069	4,14
2,40	4,108	0,050	0,046	1,078	0,033	4,14
2,50	4,146	0,048	0,048	1,000	0,000	4,15
2,60	4,174	0,046	0,049	0,920	̄1,965	4,14
2,80	4,256	0,042	0,053	0,785	̄1,895	4,15

ΠΙΝΑΞ XI

Ποτενσιομετρικά δεδομένα του μ - υδροξυφαινυλοξικού οξέος και προσδιορισμός του pK_2 αυτού.

$$C_{\mu\text{-H}_2\text{PhA}} = 1.10^{-1} \text{mol/lit}, \quad \mu = 0,5, \quad V_{\text{αρχ}} = 50 \text{ml}, \quad \theta = 20^\circ\text{C}$$

ml 1,0N KOH	pH	[HPhA ⁻]	[PhA ⁻]	$z = \frac{[\text{HPhA}^-] + [\text{OH}^-]}{[\text{PhA}^-] - [\text{OH}^-]}$	log z	pK ₂
6,80	9,759	0,056	0,032	1,785	0,242	10,00
7,00	9,840	0,053	0,035	1,506	0,178	10,02
7,20	9,909	0,049	0,038	1,276	0,106	10,01
7,30	9,949	0,047	0,040	1,172	0,069	10,02
7,40	9,976	0,045	0,042	1,084	0,035	10,01
7,50	10,021	0,048	0,044	1,000	0,000	10,02
7,60	10,054	0,042	0,045	0,925	̄1,966	10,02
7,80	10,123	0,038	0,048	0,787	̄1,896	10,02
8,00	10,190	0,034	0,052	0,667	̄1,822	10,01
8,20	10,272	0,031	0,055	0,565	̄1,752	10,02

ΠΙΝΑΞ XII

Ποτενσιομετρικά δεδομένα του π - δδροξυφαινυλοξικού οξέος και προσδιορισμός του pK_1 αυτού.

$C_{\pi-H_2PhA} = 1.10^{-4} \text{mol/lit}$, $\mu=0,5$, $V_{\alpha\rho\chi}=50\text{ml}$, $\theta=20^\circ\text{C}$

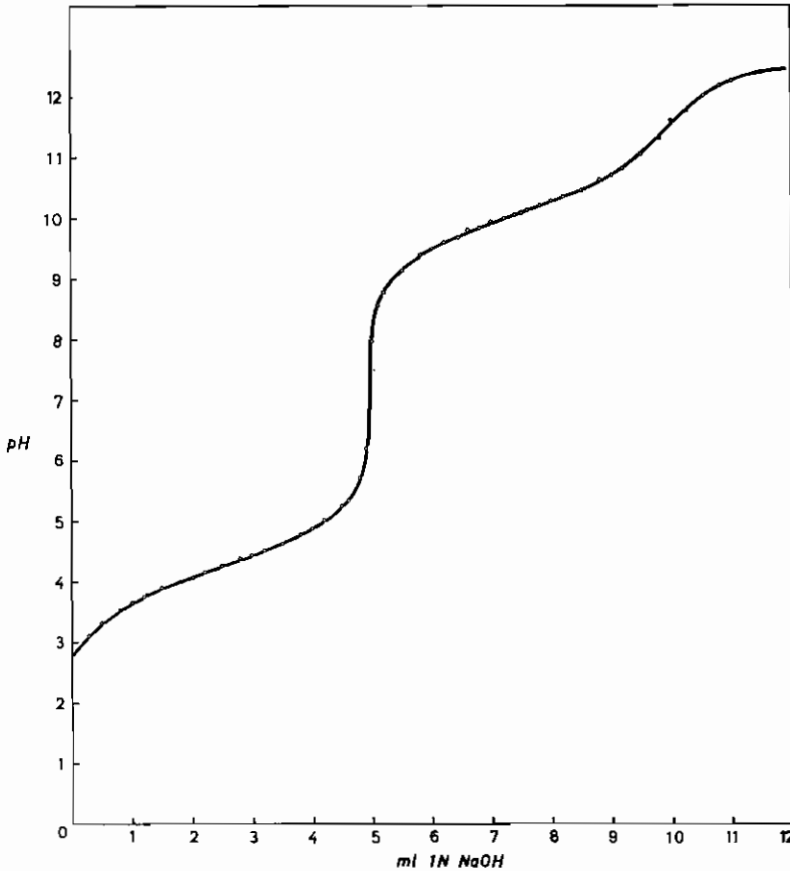
ml 1,0N ΚΟΠ	pH	$[H_2PhA]$	$[HPhA^-]$	$y = \frac{[H_2PhA][H^+]}{[HPhA^-]+[H^+]}$	log y	pK_1
1,20	3,750	0,074	0,023	3,135	0,496	4,25
1,50	3,892	0,068	0,029	2,322	0,366	4,26
1,80	4,008	0,062	0,035	1,773	0,249	4,26
2,02	4,090	0,057	0,039	1,470	0,167	4,26
2,21	4,160	0,053	0,042	1,257	0,099	4,26
2,50	4,267	0,048	0,048	1,000	̄1,998	4,27
2,80	4,373	0,042	0,053	0,785	̄1,895	4,27
3,00	4,443	0,038	0,057	0,665	̄1,823	4,26
3,20	4,515	0,034	0,060	0,563	̄1,751	4,26
3,50	4,649	0,028	0,065	0,427	̄1 631	4,28

ΠΙΝΑΞ XIII

Ποτενσιομετρικά δεδομένα του π - δδροξυφαινυλοξικού οξέος και προσδιορισμός του pK_2 αυτού.

$C_{\pi-H_2PhA} = 1.10^{-4} \text{mol/lit}$, $\mu=0,5$, $V_{\alpha\rho\chi}=50\text{ml}$, $\theta=20^\circ\text{C}$

ml 1,0N ΚΟΗ	pH	$[HPhA^-]$	$[PhA^{2-}]$	$z = \frac{[HPhA^-]+[OH^-]}{[PhA^-]-[OH^-]}$	log z	pK_2
6,80	9,841	0,056	0,032	1,791	0,253	10,09
7,00	9,916	0,053	0,035	1,512	0,179	10,09
7,20	9,986	0,049	0,038	1,282	0,108	10,09
7,40	10,058	0,045	0,042	1,089	0,037	10,09
7,50	10,095	0,048	0,043	1,014	0,006	10,10
7,60	10,127	0,042	0,045	0,929	̄1,968	10,09
7,80	10,202	0,038	0,048	0,795	̄1,900	10,10
8,00	10,268	0,034	0,052	0,674	̄1,829	10,10
8,20	10,351	0,031	0,055	0,570	̄1,756	10,11
8,50	10,462	0,026	0,060	0,435	̄1,639	10,10



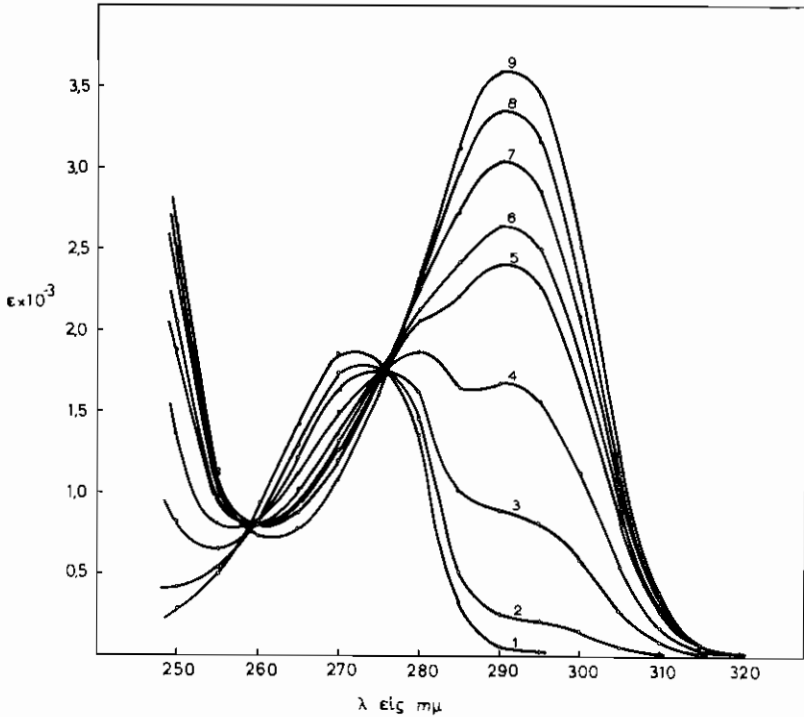
Σχ. 12. Καμπύλη ποτενσιομετρικής τιτλοδοτήσεως διαλύματος π- H_2PhA εις $20^\circ C$.

Φασματοφωτομετρική μελέτη τῆς διαστάσεως τῶν ο-,μ- καὶ π-ὕδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων

Φάσματα ἀπορροφῆσεως. Τὰ φάσματα ἀπορροφῆσεως τῶν ο-, μ- καὶ π-ὕδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων εὐρίσκονται εἰς τὴν ὑπεριώδη περιοχὴν, ἢ δὲ ἀκριβῆς θέσις καὶ μορφή αὐτῶν ἐξαρτῶνται ἐκ τοῦ pH τοῦ διαλύματος. Τὸ pH ἐκάστου τῶν διαλυμάτων ἐτηρεῖτο σταθερὸν διὰ καταλλήλων ρυθμιστικῶν διαλυμάτων, ἢ δὲ ἀκριβῆς τιμὴ τοῦ pH εὐρίσκετο διὰ πεχαμετρήσεως τοῦ τελικοῦ διαλύματος.

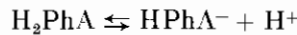
Βάσει τῶν εὐρεθεισῶν τιμῶν τοῦ μοριακοῦ συντελεστοῦ ἀποσβέσεως κατασκευάζονται τὰ διαγράμματα τῶν σχ. 13, 14 καὶ 15 εἰς τὰ ὅποια ἐμφαί-

νεταί ή επίδρασις τῆς μεταβολῆς τοῦ pH ἐπὶ τῶν φασμάτων ἀπορροφῆσεως τῶν ο-, μ- καὶ π- ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων ἀντιστοίχως.

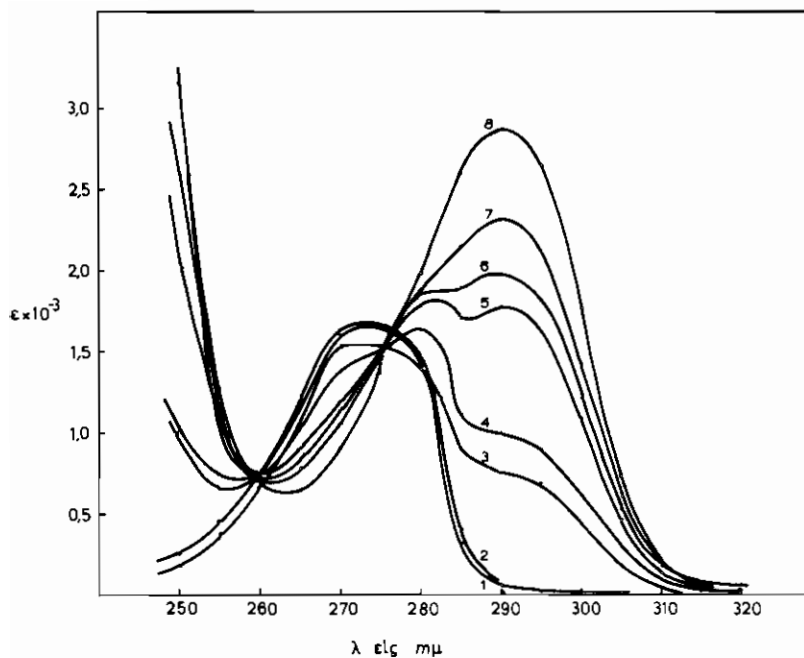


Σχ. 13. Καμπύλαι φάσματος ἀπορροφῆσεως φωτὸς διαλυμάτων ο- H_2PhA .
 1 pH=1,254, 2 pH=9,872, 3 pH=10,398, 4 pH=10,886, 5 pH=11,192,
 6 pH=11,338, 7 pH=11,617, 8 pH=11,876, 9 pH=13,812.

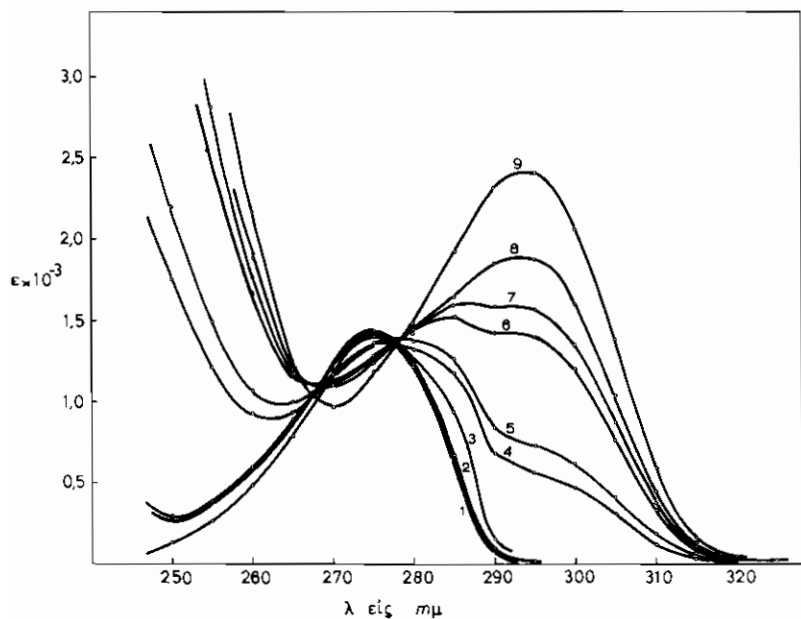
Γενικῶς τὰ φάσματα ἀπορροφῆσεως τῶν ἀνωτέρω ὀξέων παρουσιάζουν ἀρκετὰς ὁμοιότητας μεταξύ των. Οὕτω παρατηροῦμεν ὅτι τὸ φάσμα τῆς ἀλκαλικῆς περιοχῆς εἶναι σημαντικῶς διάφορον τοῦ τῆς ὀξίνου. Ἐὰν δὲ παραστήσωμεν τὰς ἀντιδράσεις ἰσορροπίας ἐνὸς ὑδροξυφαινυλοξικοῦ ὀξέος ὡς



τότε δυνάμεθα νὰ συμπεράνωμεν ὅτι ἡ ἀλλαγὴ τοῦ φάσματος (ἐντάσις τῆς ἀπορροφῆσεως καὶ θέσις τοῦ μεγίστου) ὀφείλεται εἰς τὴν ἐμφάνισιν τῶν διόντων. Ἐπίσης παρατηρεῖται καὶ ἡ ὑπαρξίς ἰσοσβεστικοῦ σημείου εἰς τὴν ἀλκαλικὴν περιοχὴν καὶ εἰς τὰ μήκη κύματος τῶν 275 μμ διὰ τὸ ο-, 276 μμ διὰ τὸ μ- καὶ 278 μμ διὰ τὸ π- ὑδροξυφαινυλοξικὰ ὀξέα. Τοῦτο ἀποτελεῖ μίαν



Σχ. 14. Καμπύλαι φάσματος ἀπορροφῆσεως φωτὸς διαλυμάτων $\mu\text{-H}_2\text{Ph. I.}$
 1 $\text{pH}=1,252$, 2 $\text{pH}=2,188$, 3 $\text{pH}=9,879$, 4 $\text{pH}=9,908$, 5 $\text{pH}=10,400$
 6 $\text{pH}=10,504$, 7 $\text{pH}=10,899$, 8 $\text{pH}=13,825$.



Σχ. 15. Καμπύλαι φάσματος ἀπορροφῆσεως φωτὸς διαλυμάτων $\pi\text{-H}_2\text{Ph. I.}$
 1 $\text{pH}=1,244$, 2 $\text{pH}=2,193$, 3 $\text{pH}=6,186$, 4 $\text{pH}=9,869$, 5 $\text{pH}=9,910$,
 6 $\text{pH}=10,404$, 7 $\text{pH}=10,504$, 8 $\text{pH}=10,913$, 9 $\text{pH}=13,824$.

ἐπὶ πλέον ἀπόδειξιν ὅτι ὑπάρχει χημικὸν σύστημα ἐν ἰσορροπία, ἢ θέσις τῆς ὁποίας ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς συγκεντρώσεως τῶν κατιόντων ὑδρογόνου.

Ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τῶν φασμάτων αἱ μεταβολαὶ τοῦ μοριακοῦ συντελεστοῦ ἀποσβέσεως συναρτῆσαι τοῦ pH διὰ τὴν ὄξινον περιοχὴν, εἶναι πολὺ μικραί. Τὸ τελευταῖον ἀπετέλεσεν καὶ τὸν οὐσιώδη λόγον τῆς μὴ δυνατότητος προσδιορισμοῦ φασματοφωτομετρικῶς τῶν pK_1 τῶν ὀξέων αὐτῶν.

α) Γ ρ α φ ι κ ῆ μ έ θ ο δ ο ς ὑ π ο λ ο γ ι σ μ ο ὦ

Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τοῦ pK_2 διὰ τῆς μεθόδου αὐτῆς ἐκλέγεται τὸ μῆκος κύματος τῆς μεγίστης ἀπορροφῆσεως καὶ μετρῶνται αἱ ὀπτικάι πυκνότητες σειρᾶς διαλυμάτων τῆς αὐτῆς συγκεντρώσεως εἰς ὄξύ, ἀλλὰ διαφορετικοῦ pH. Ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ pK_2 γίνεται ἀπὸ τὸ διάγραμμα ὀπτικῆς πυκνότητος συναρτῆσαι τοῦ pH. Ὡς ἔχει ἀναπτυχθῆ εἰς τὸ θεωρητικὸν μέρος ἡ τιμὴ, ἢ ὁποία ἀντιστοιχεῖ εἰς τὸ ἥμισυ τῆς μεγίστης τιμῆς τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος δίδει τὸ pK_2 δι' ἕκαστον τῶν ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων.

Εἰς τὸν πίνακα XIV παρατίθενται αἱ τιμαὶ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος διαλυμάτων περιεχόντων $2,4 \cdot 10^{-4}$ mol/lit τῶν ο-, μ- καὶ π- ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων εἰς διάφορα pH καὶ διὰ τὸ μῆκος κύματος τῆς μεγίστης ἀπορροφῆσεως ἐκάστου ἐξ αὐτῶν.

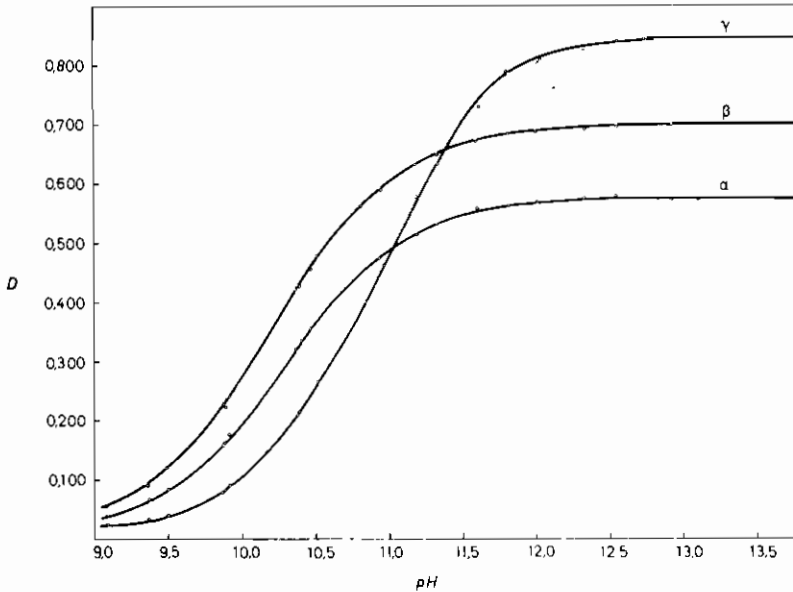
Π Ι Ν Α Κ Σ Χ Ι V

Μεταβολὴ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος μετὰ τοῦ pH τῶν ο-, μ-, καὶ π- ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων

$$C_{H_2PhA} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/lit, } \theta = 20^\circ C$$

ο-PhA, $\lambda=290$ mμ		μ-PhA, $\lambda=290$ mμ		π-PhA, $\lambda=295$ mμ	
pH	D	pH	D	pH	D
9,079	0,025	9,078	0,055	9,074	0,039
9,374	0,034	9,359	0,091	9,371	0,067
9,496	0,041	9,493	0,121	9,498	0,084
9,865	0,080	9,877	0,229	9,873	0,159
9,874	0,081	9,882	0,223	9,874	0,162
9,907	0,089	9,908	0,240	9,910	0,176
10,383	0,212	10,367	0,422	10,370	0,322
10,398	0,215	10,400	0,427	10,404	0,333
10,516	0,266	10,468	0,457	10,465	0,355
10,840	0,400	10,504	0,476	10,806	0,443
10,964	0,463	10,816	0,561	10,939	0,573
11,192	0,578	10,953	0,589	11,194	0,512
11,338	0,633	11,192	0,631	11,336	0,531
11,617	0,729	11,336	0,648	11,608	0,558
11,822	0,779	11,598	0,672	11,820	0,562
12,014	0,803	11,817	0,683	12,011	0,568
12,023	0,805	12,021	0,687	12,339	0,574
12,339	0,822	12,340	0,691	12,550	0,578
12,554	0,840	12,551	0,695	12,925	0,572
12,740	0,842	12,933	0,698	13,123	0,572

Ἀπὸ τὰς τιμὰς τοῦ πίνακος XIV κατασκευάζονται τὰ διαγράμματα τοῦ σχ. 16, ἐκ τοῦ ὁποίου εὐρίσκονται αἱ ἀναφερόμεναι εἰς τὸν πίνακα XVII τιμαὶ τῶν pK_2 τῶν τριῶν ὀξέων.



Σχ. 16. Μεταβολὴ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος διαλυμάτων τῶν ο-, μ-, καὶ π - ὕδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων συναρτήσει τοῦ pH διὰ μ.κ. 290, 290 καὶ 295 nm ἀντιστοίχως. (α=π- H_2PhA , β=μ- H_2PhA καὶ γ=ο- H_2PhA).

β) Ὑπολογιστικαὶ μέθοδοι

ι) Κλασσικὴ μέθοδος ὑπολογισμοῦ. Ἐκτὸς τῆς προηγούμενης μεθόδου, ἡ ὁποία δὲν εἶναι καὶ πολὺ μεγάλης ἀκριβείας ὑπάρχουν καὶ ἄλλαι μέθοδοι αἱ ὁποῖαι ἐφαρμόζονται δι' ἀκριβέστερον φασματοφωτομετρικὸν προσδιορισμὸν τῶν pK_2 τῶν ο-, μ- καὶ π - ὕδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων.

Οὕτω διὰ τὴν κλασσικὴν μέθοδον ὑπολογισμοῦ γίνεται ἐφαρμογὴ τῆς ἐξίσωσως (55).

Εἰς τὸν πίνακα XV παρέχονται ὡς παράδειγμα τὰ ἀποτελέσματα ὑπολογισμοῦ βάσει τῆς μεθόδου αὐτῆς, τῶν τιμῶν τοῦ pK_2 τοῦ ο- H_2PhA . Εἰς δὲ τὸν πίνακα XVII δίδονται αἱ μέσαι τιμαὶ τῶν κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον ὑπολογισθειῶν τιμῶν τῶν pK_2 καὶ διὰ τὰ τρία μελετηθέντα ὕδροξυφαινυμινοξικά ὀξέα.

Π Ι Ν Α Ξ Χ V

Μεταβολή τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος μετὰ τοῦ pH τοῦ ο-Η₂PhA καὶ ὑπολογισμὸς τοῦ pK₂ διὰ τῆς κλασσικῆς μεθόδου.

C_{ο-Η₂PhA} = 2,4.10⁻⁴ mol/lit, λ = 290mμ, D₁ = 0,004, D₂ = 0,868, θ = 20°C

pH	D	D ₂ -D	D-D ₁	$\omega = \frac{D_2-D}{D-D_1}$	log ω	pK ₂
9,865	0,080	0,788	0,076	10,368	1,016	10,881
9,874	0,081	0,787	0,077	10,221	1,009	10,883
9,907	0,089	0,779	0,085	9,165	0,962	10,869
10,383	0,212	0,636	0,208	3,058	0,485	10,868
10,398	0,215	0,653	0,211	3,095	0,491	10,889
10,473	0,246	0,622	0,242	2,570	0,410	10,883
10,516	0,266	0,602	0,262	2,298	0,361	10,877
10,840	0,400	0,468	0,396	1,182	0,073	10,913
10,964	0,463	0,405	0,459	0,882	1,946	10,909
11,192	0,578	0,290	0,574	0,505	1,703	10,895
11,338	0,633	0,235	0,629	0,374	1,572	10,910
11,617	0,729	0,139	0,725	0,192	1,283	10,899
11,822	0,779	0,089	0,775	0,115	1,060	10,882

ii) Μέθοδος τῶν Ernst καὶ Menashi

Ἡ ἀναπτυχθεῖσα, ἐπίσης, μέθοδος ὑπὸ τῶν Ernst καὶ Menashi, ἐφηρμύσθη διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν σταθερῶν διαστάσεως τῶν ο-, μ- καὶ π- ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων, αἱ δὲ εὑρεθεῖσαι τιμαὶ ἦσαν τῆς αὐτῆς τάξεως μεγέθους πρὸς τὰς δύο προηγουμένως ἀναφερθεῖσας φασματοφωτομετρικὰς μεθόδους.

Εἰς τὸν πίνακα XVI παρέχονται καὶ πάλιν ὡς παράδειγμα αἱ τιμαὶ τῆς ὀπτικῆς πυκνότητος εἰς διάφορα pH καὶ διὰ τὸ μῆκος κύματος τῆς μεγίστης ἀπορροφήσεως τοῦ ο- ὑδροξυφαινυλοξικοῦ ὀξέος.

Π Ι Ν Α Ξ Χ V I

Φασματοφωτομετρικὸς προσδιορισμὸς τοῦ pK₂ τοῦ ο-Η₂PhA διὰ τῆς μεθόδου τοῦ Menashi

C_{ο-Η₂PhA} = 2,4.10⁻⁴ mol/lit, λ = 290mμ, D₂ = 0,868, θ = 20°C

pH	D	1/D ₂ -D	1/[H ⁺] × 10 ¹¹
9,865	0,080	1,269	0,073
9,874	0,081	1,271	0,075
9,907	0,089	1,284	0,081
10,383	0,212	1,524	0,241
10,398	0,215	1,531	0,250
10,473	0,246	1,608	0,297
10,516	0,266	1,661	0,328
10,840	0,400	2,137	0,692
10,964	0,463	2,469	0,920
11,192	0,578	3,448	1,592
11,338	0,633	4,255	2,178
11,617	0,729	7,194	4,140

Βάσει τῶν τιμῶν αὐτῶν τοῦ πίνακος προσδιορίσθη γραφικῶς, ἢ δευτέρα σταθερὰ διαστάσεως, ἐκ τοῦ διαγράμματος I/D_2-D συναρτήσῃ τοῦ $1/[H^+]$ δι' ὑπολογισμοῦ ἐκ τῆς κλίσεως τῆς λαμβανομένης εὐθείας καὶ εὐρέσεως τῆς ἀποστάσεως τῆς τομῆς τῆς ἐκ τοῦ ἄξονος τῶν τεταγμένων.

Εἰς τὸν πίνακα XVII δίδονται συγκεντρωτικῶς αἱ εὐρεθεῖσαι φασματοφωτομετρικῶς τιμαὶ τοῦ pK_2 τῶν ο-, μ- καὶ π- ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων.

ΠΙΝΑΞ XVII

Μέσαι τιμαὶ τῶν pK_2 , ὑπολογισθεισῶν φασματοφωτομετρικῶς τῶν ο-, μ- καὶ π- ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων.

H ₂ PhA	Ἐφαρμοσθεῖσα Μέθοδος		
	Γραφικὴ	Ὑπολογιστικὴ	
		Κλασσικὴ	Ernst-Menashi
ορθο-	10,87	10,88	10,87
μετα-	10,21	10,22	10,20
παρα-	10,27	10,28	10,10

Αἱ ἀναφερόμεναι ἐνταῦθα τιμαὶ τῶν pK_2 ἐξήχθησαν ἀπὸ σειρὰν μετρήσεων εἰς διάφορα μήκη κύματος.

Αἱ εὐρεθεῖσαι τιμαὶ τῶν σταθερῶν διαστάσεως τῶν ο-, μ- καὶ π- ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων εἶναι 4,23, 4,13 καὶ 4,26 τιμὰς pK διὰ τὴν πρώτην βαθμίδα διαστάσεως καὶ 10,85, 10,00 καὶ 10,10 διὰ τὴν δευτέραν βαθμίδα διαστάσεως ἀντιστοίχως. Διὰ τῆς φασματοφωτομετρικῆς μεθόδου εὐρέθησαν διὰ τὴν δευτέραν βαθμίδα διαστάσεως 10,87, 10,21 καὶ 10,10 ἀντιστοίχως. Βλέπομεν λοιπὸν ὅτι αἱ τιμαὶ αὐταὶ συμφωνοῦν ἱκανοποιητικῶς πρὸς τὰς τῆς ποτενσιομετρικῆς μεθόδου.

Σ Υ Μ Π Ε Ρ Α Σ Μ Α Τ Α

Ἐκ τῆς παρουσίας ἐργασίας προκύπτουν τὰ κάτωθι συμπεράσματα:

1) Αἱ προσδιοριζόμεναι σταθεραὶ διαστάσεως τῶν ο-, μ- καὶ π - ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων διὰ τῆς ποτενσιομετρικῆς μεθόδου ἀνέρχονται εἰς 4,23 4,13 καὶ 4,26 τιμὰς pK διὰ τὴν πρώτην βαθμίδα διαστάσεως καὶ εἰς 10,85 10,00 καὶ 10,10 διὰ τὴν δευτέραν βαθμίδα διαστάσεως ἀντιστοίχως.

Διὰ τῆς φασματοφωτομετρικῆς μεθόδου εὐρέθησαν διὰ τὴν δευτέραν βαθμίδα διαστάσεως αἱ τιμαὶ 10,87, 10,21 καὶ 10,10 ἀντιστοίχως, συμφωνοῦσαι ἱκανοποιητικῶς πρὸς τὰς τῆς ποτενσιομετρικῆς μεθόδου.

2) Αἱ τιμαὶ τοῦ λογαρίθμου τῶν σταθερῶν σχηματισμοῦ ($\log\beta$) τῶν συμπλόκων τῶν ἰόντων Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} καὶ In^{3+} μετὰ τῶν ο-, μ- καὶ π - ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ὑδατικῶν διαλυμάτων ἀνέρχονται:

διὰ τὸ	Fe^{3+}	εἰς	11,35	10,20	10,40
» »	Al^{3+}	»	11,65	10,75	10,90
» »	Ga^{3+}	»	11,50	10,60	10,75
» »	In^{3+}	»	11,20	10,30	10,45

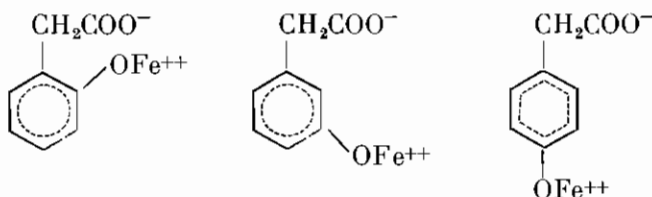
3) Διαπιστοῦται ὅτι ὁ λογαρίθμος τῶν σταθερῶν σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων, τοῦ αὐτοῦ κεντρικοῦ ἰόντος μὲ μίαν σειρὰν ligands παρομοίας δομῆς συνδέεται γραμμικῶς μετὰ τοῦ pK τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου διὰ τὴν περίπτωσιν τῶν ὑπὸ μελέτην συστημάτων.

4) Ἐκ τῆς καμπύλης σχηματισμοῦ προκύπτει ὅτι τὰ σύμπλοκα εἶναι τοῦ τύπου 1:1, διότι οὐδέποτε εὐρέθη τὸ \bar{n}_M νὰ ὑπερβαίῃ τὴν μονάδα.

5) Ἡ ἐπιβεβαίωσις τοῦ τύπου τοῦ σχηματιζομένου συμπλόκου μεταξὺ τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου καὶ τοῦ ο - ὑδροξυφαινυλοξικοῦ ὀξέος ἐγένετο καὶ φασματοφωτομετρικῶς διὰ τῆς μεθόδου τῶν συνεχῶν μεταβολῶν. Ὁ λογαριθμὸς τῆς σταθερᾶς σχηματισμοῦ διὰ τῆς φασματοφωτομετρικῆς μεθόδου εὐρέθη περίπου 12, ἥτοι τῆς αὐτῆς τάξεως πρὸς τὸν τῆς ποτενσιομετρικῆς μεθόδου.

Διὰ τὰ μ- καὶ π - ὑδροξυφαινυλοξικὰ ὀξέα δὲν κατέστη δυνατὴ ἡ ἐφαρμογὴ τῆς φασματοφωτομετρικῆς μεθόδου λόγῳ τῆς πολὺ μικρᾶς τιμῆς τῶν συντελεστῶν ἀποσβέσεως τῶν ἀντιστοίχων συμπλόκων.

6) Έκ τῶν πειραματικῶν ἀποτελεσμάτων προτείνονται ὡς ἐπικρατέστεροι οἱ κάτωθι πιθανοὶ τύποι τῶν συμπλόκων τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου μετὰ τῶν ο-, μ- καὶ π- ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων:



7) Τὸ γεγονός ὅτι ἡ σταθερὰ σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων ἐξαρτᾶται ἀμέσως ἐκ τοῦ pK τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου ἐπιβεβαιουῦται διὰ τῆς εἰς ὕδατοαιθανολικὸν διάλυμα (35% v/v) μελέτης τῆς διαστάσεως τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου τῶν ἀντιστοιχῶν ἐστέρων, ὡς καὶ τῶν τιμῶν τῆς σταθερᾶς σχηματισμοῦ τῶν συμπλόκων τῶν. Αἱ εὑρεθεῖσαι τιμαὶ εἶναι:

διὰ τὸ $Fe^{3+} - o-H_2PhA$	$\log\beta = 9,85,$	$pK = 10,95$
» » $Fe^{3+} - \mu-H_2PhA$	$\log\beta = 9,60,$	$pK = 10,85$
» » $Fe^{3+} - \pi-H_2PhA$	$\log\beta = 9,50,$	$pK = 10,80$

Ἐκ τῶν τιμῶν αὐτῶν συνάγεται πράγματι ὅτι ἡ σταθερότης τοῦ συμπλόκου εἶναι τόσον μεγαλυτέρα, ὅσον ἀσθενέστερος εἶναι ὁ ὀξινὸς χαρακτήρ τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου.

8) Προσδιορίσθησαν αἱ τιμαὶ τοῦ $\log\beta$ τῶν συμπλόκων τοῦ τρισθενοῦς σιδήρου μετὰ τῶν ο- καὶ π- ὑδροξυφαινυλοξικῶν ὀξέων ὡς καὶ pK τῶν ὀξέων αὐτῶν εἰς ὕδατοαιθανολικὸν διάλυμα 35% v/v. Ἐκ τῶν τιμῶν αὐτῶν, $pK_{o-H_2PhA} = 11,65,$ $\log\beta = 13,70$ καὶ $pK_{\pi-H_2PhA} = 11,00$ καὶ $\log\beta = 12,70,$ συνάγεται ὅτι ὁ ἀσθενέστερος ὀξινὸς χαρακτήρ τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου εἰς τὴν περίπτωσιν τῶν ὀξέων ἀπὸ τοῦ τῶν ἀντιστοιχῶν ἐστέρων ἀποδίδεται εἰς τὸ γεγονός ὅτι ἡ ἐν διαστάσει καρβοξυλικὴ ὁμάς (+I ἐπαγωγικὸν φαινόμενον) εἰς τὸ δξὺ ἐλαττώνει τὴν τάσιν ἀποβολῆς τοῦ πρωτονίου ἐκ τοῦ φαινολικοῦ ὑδροξυλίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. *A. Werner*: «Neyre Auschaun auf den Gebiete der anorganischen Chemie» 4th Ed., p. 44, Friedrich vieweg & Sohn, Brunswick, 1920.
2. *G. N. Lewis*: «Valence aud the Structure of atoms and molecules, «The chemical catalog company, Inc., New York, 1923.
3. *N. V. Sidgwick*: «The Electronic Thcory of Valency», p. 116. Oxford University Press, London 1927.
4. *H. Bethe*: Ann. Physic. **5** 133 (1929).
J. H. Van Vleck: «The theory of electronic and maguetic Susceptibilities», Oxford University Press, 1932 Chpt. II.
5. *L. Pauling*: «The Nature of the Chemical Bond 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1960.
6. *R. S. Mulliken*: J. Chem. Phys. **3** 375 (1935), Phys. Rev. **41** 49 (1932).
J. E. Lennard - *Johnes*: Trans. Farad. Soc. **25** 668 (1929).
7. *L. E. Orgel*: «An Introduction to Transition Metal Chemistry», Methuene & Co London 1960 p. 27.
8. *J. H. Van Vleck*: J. Chem. Phys. **3** 807 (1935).
9. *J. Bjerrum*: «Metal Amine Formation in Aqueous Solution», P. Haase and Son Copenhagen, 1941.
10. *G. N. Lewis*: J. Franklin Inst. **226** 293 (1938).
11. *M. Calvin and K. W. Wilson*: J. Am. Chem. Soc. **67** 2003 (1945).
12. *J. N. Bröensted*: Rec. Trav. Chim. **42** 718 (1923), Chem. Rev. **5** 231 (1928).
13. *T. M. Lowry*: Chem. Ind. (London). **42** 43 (1923), Trans. Farad. Soc. **20** 13 (1924).
14. *P. Debye, E. Hückel*: Physik. Z. **24** 185 & 305 (1923), **25** 145 (1924).
15. *A. A. Noyes*: Z. Physik. Chem. **11** 495 (1893).
16. *J. C. Speakman*: J. Chem. Soc. 885 (1940), 490 (1941), 270 (1943).
17. *B. J. Tamer and A. F. Voigt*: J. Phys. Chem. **56** 225 (1952).
18. *L. Meites and H. Thomas*: «Advanced Analytical Chemistry», McGraw-Hill Co., N. York. (1958), p. 275.
19. *D. H. Rosenblat*: J. Phys. Chem. **21** 30 (1915).
20. *L. A. Fleser, L. P. Hammett and A. Dingwall*: J. Am. Chem. Soc. **57** 2103 (1933).
21. *B. N. Matoo*: Trans. Farad. Soc. **52** 1462 (1956).
22. *Z. L. Ernst and J. Menashi*: Trans. Farad. Soc. **59** 230 (1963).
23. *Stearns and Wheland*: J. Am. Chem. Soc. **69** 2025 (1947).
24. *Κ. Βασιλειάδη*: «Ποσοτική 'Αναλυτική Χημεία» σελ. 74, Θεσ/νίκη 1965.
25. Παραπομπή 24, σελ. 81.
26. *F. J. Welcher*: «Org. Anal. Reagents», vol. III p. 387, Van Nostrand Co Inc., 2nd Ed., N. York, 1948.
27. Παραπομπή 26, vol. I p. 292, *J. W. Mellor*, vol. V p. 398 Logmans, London 1952.
28. *J. W. Mellor*: vol. V p. 680, Longmans, London 1952.

29. Παραπομπή 26 vol. I p. 311.
30. *J. Levine et al* : J. Am. Chem. Soc. **70** 1930 (1948), *A. Vogel*: «Pract. Org. Chem.» p. 379 3rd Ed., Longmans 1964.
31. *A. Vogel*: «Pract. Org. Chem.» p. 665 3rd Ed., Longmans 1964, *J. F. Collins, and H. Smith*: J. Chem. Soc. 4308 (1956).
32. *F. M. Furman et al*: J. Am. Chem. Soc. **82** 1450 (1960).
33. *Colette Bertin - Batsch*: Ann. de Chim. **7** 481 (1952).
34. *P. H. Gore and P. J. Newman*: Anal. Chim. Acta **31** 111 (1964).
35. *W. O. Foue and R. N. Duvall*: J. Am. Pharm. Assoc. **47** 282 (1958).
36. *J. Bjerrum*: Chem. Rev. **46** 381 (1950).
37. *G. Schwarzenbach et al.*: Helv. Chim. Acta, **38** 1147 (1955).
38. *P. Job*: Ann. de Chim. **9** 113 (1928).