

## ПОЛАРОГРАФСКА СТУДИЈА НА ЕЛЕКТРОДНИТЕ ПРОЦЕСИ КАЈ СИСТЕМИ ОД ОЛОВЕН ЈОН И МЕТИЛКИЛИБАРНА КИСЕЛИНА

Б. Тоцузовски и И. Грозданов

*Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“ — Скопје*

Испитани се електродните процеси на живината електрода што капе и установено е дека испитуваните системи се поларографски реверзибилни, т.е. односот  $\Delta E/\Delta \lg[(i_a - i)/i]$  има вредност околу 0,030 волти, со што е исполнет еден од најзначајните услови за примена на поларографската метода на De Ford и Hume за определување на константите на стабилност во раствор.

Во литературата се среќаваат работи за систематски испитувања на комплексите на оловниот јон со лиганд на килибарна киселина (1), хидроксикилибарна киселина (2) и монохлоркилибарна киселина (3).

Ваквите испитувања на супституираните дикарбонски киселини, ако се вршат со примена на иста метода и при константни експериментални услови, се од особено значење заради тоа што даваат увид за релативната стабилност и состав на комплексите во раствор, како и за влијанието на супституентот врз стабилноста на комплексите.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Мерењата на испитуваните системи се вршени со поларограф Radiometer PO 4, специјално адаптиран (4). Употребена е Radiometer поларографска капилара. Висината на живиниот столб е одржувана на 48 cm, брзината на истекување на живата изнесуваше  $M = 2,76$  мг/сек., а времето на траење на една живина капка  $t = 3,29$  сек. Сите употребени хемикалии се претходно испитани на поларографска чистота. Концентрацијата на оловото (земено како оловен перхлорат) во сите испитувани системи беше константна со вредност  $5 \times 10^{-4}$  mol. dm<sup>-3</sup>. Концентрацијата на метилсукцинатниот јон варираше од 0,00 до 1,60 mol. dm<sup>-3</sup>. Јонската сила на растворите е одржувана на константна вредност од 2,00 mol. dm<sup>-3</sup>. Сите мерења се вршени на температура од  $298 \pm$

0,1° K. Полубрановиот потенцијал и дифузииската струја за сите системи се определуваше по методата на пресек на тангенти (5).

Кај поларографски реверзибилните електродни процеси постои линеарна зависност помеѓу потенцијалот на живината електрода што капе  $E$  и  $\lg[(i_a - i)/i]$  каде  $i_a$  е дифузииската струја, а  $i$  е јачината на струјата за било кој потенцијал на живината електрода што капе. Таа зависност е дадена со равенката на Нейговски и Илковиќ,

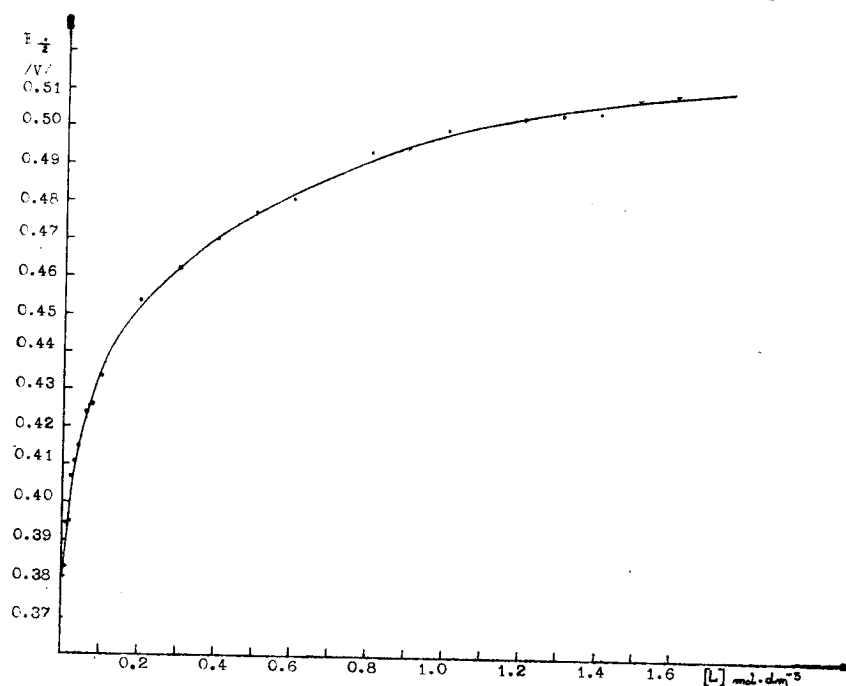
$$E = E_{1/2} + (0,059 \text{ V})n \cdot \lg [(i_a - i)/i]$$

Испитувањата покажаа дека процесите на живината електрода што капе се поларографски реверзибилни при што е исполнет условот

$$\frac{\Delta E}{\Delta \lg [(i_a - i)/i]} = \frac{0,059 \text{ V}}{n}$$

Резултатите од систематските мерења на растворите на оловен метилсукцинат се дадени во Табела I. Со (L) е обележена концентрацијата на лигандот. Во последната колона даден е наклонот на правите.

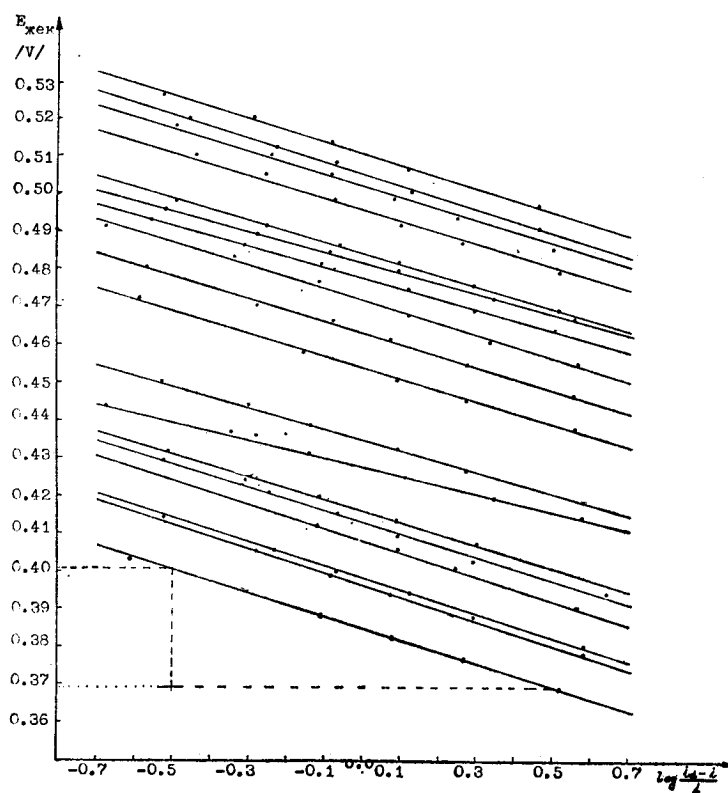
На Сл. 1 графички е прикажан односот  $\frac{\Delta E}{\Delta \lg [(i_a - i)/i]}$ . Најверојатната права е дефинирана според методата на најмали квадрати.



Сл.2. Зависност на полубрановиот потенцијал од концентрацијата на метилсукцинатот за системи со оловен јон.

Поларографското определување на константите на стабилност во раствор засновано е на De Ford-Hume-овата метода (6). За нејзина примена определувана е промената на полубрановиот потенцијал кај испитуваните системи. Утврдено е дека со наголемување на концентрацијата на метилсукцинатниот јон полубрановиот потенцијал се негативира.

Во Табела II дадени се експерименталните вредности за  $E_{1/2}$  при концентрација на метилсукцинатен јон од 0,00 до 1,60 mol . dm<sup>-3</sup> а на Сл. 2 графички е прикажана зависноста на  $E_{1/2}$  од  $L$ . Добиените резултати покажуваат дека оловниот јон гради комплекси со метилсукцинатниот јон, а нивните видови и стабилност се предмет на натамошните истражувања.



Сл.1. Графички приказ на реверзибилноста на процесите во раствори од оловни метилсукцинати

ТАБЕЛА I

Реверзибилност на електродните процеси во раствори на олово-метилсукцинати

L mol dm <sup>-3</sup>	E V	i <sub>a</sub> μA	log[(i <sub>a</sub> - i)/i]	ΔE/Δlog[(i <sub>a</sub> - i)/i] V
1	2	3	4	5
0,005	-0,3688	2,56	0,514	0,032
	-0,3767		0,265	
	-0,3823		0,076	
	-0,3887		-0,109	
	-0,3954		-0,311	
-0,4030	-0,614			
0,007	-0,3778	25,0	+0,580	0,031
	-0,3870		+0,235	
	-0,3934		+0,076	
	-0,3988		-0,082	
	-0,4055		-0,280	
-0,4131	-0,519			
0,010	-0,3795	2,50	0,581	0,0315
	-0,3870		0,291	
	-0,3937		0,121	
	-0,3993		-0,067	
	-0,4055		-0,232	
-0,4134	-0,523			
0,020	-0,3904	2,42	0,562	0,0319
	-0,4005		0,243	
	-0,4055		0,094	
	-0,4123		-0,079	
	-0,4173		-0,212	
-0,4244	-0,426			
0,030	-0,3937	2,38	0,644	0,0309
	-0,4022		0,295	
	-0,4089		0,094	
	-0,4148		-0,066	
	-0,4206		-0,247	
-0,4291	-0,526			
0,060	-0,4085	2,30	0,578	0,0299
	-0,4165		0,273	
	-0,4223		0,083	
	-0,4290		-0,098	
	-0,4333		-0,256	
-0,4392	-0,472			
0,080	-0,4133	2,28	0,577	0,0260
	-0,4185		0,349	
	-0,4244		0,111	
	-0,4307		-0,143	
	-0,4366		-0,349	
-0,4434	-0,680			

1	2	3	4	5
0,10	-0,4193	2,20	0,508	0,0299
	-0,4265		0,267	
	-0,4319		0,092	
	-0,4383		-0,138	
	-0,4442		-0,301	
	-0,4501		-0,529	
0,20	-0,4375	2,20	0,554	0,0302
	-0,4458		0,277	
	-0,4514		0,111	
	-0,4582		-0,063	
	-0,4644		-0,209	
	-0,4719		-0,509	
0,30	-0,4467	2,18	0,550	0,0320
	-0,4539		0,272	
	-0,4610		0,067	
	-0,4660		-0,079	
	-0,4725		-0,279	
	-0,4795		-0,569	
0,40	-0,4543	2,04	0,560	0,0300
	-0,4605		0,339	
	-0,4674		0,119	
	-0,4761		-0,119	
	-0,4829		-0,339	
	-0,4909		-0,698	
0,50	-0,4627	1,84	0,502	0,0289
	-0,4682		0,293	
	-0,4741		0,113	
	-0,4808		-0,113	
	-0,4866		-0,315	
	-0,4929		-0,556	
0,70	-0,4681	1,71	0,516	0,0298
	-0,4745		0,290	
	-0,4808		0,097	
	-0,4862		-0,065	
	-0,4913		-0,255	
	-0,4980		-0,499	
0,90	-0,4778	1,66	0,498	0,0310
	-0,4849		0,269	
	-0,4904		0,095	
	-0,4972		-0,094	
	-0,5034		-0,269	
	-0,5115		-0,557	
1,00	-0,4845	1,54	0,497	0,0304
	-0,4926		0,243	
	-0,4980		0,079	
	-0,5047		-0,088	
	-0,5106		-2,043	
	-0,5178		-0,485	

6\*

1	2	3	4	5
1,20	-0,4845	1,48	0,623	0,0318
	-0,4929		0,318	
	-0,4997		0,094	
	-0,5064		-0,070	
	-0,5115		-0,215	
-0,5174	-0,431			
1,30	-0,4904	1,40	0,460	0,0320
	-0,5005		0,125	
	-0,5081		-0,075	
	-0,5123		-0,228	
	-0,5198		-0,460	
1,40	-0,4913	1,36	0,443	0,0298
	-0,5018		0,076	
	-0,5081		-0,102	
	-0,5135		-0,291	
	-0,5215		-0,586	
1,50	-0,4963	1,24	0,458	0,0309
	-0,5064		0,112	
	-0,5131		-0,084	
	-0,5198		-0,290	
	-0,5266		-0,535	
1,60	-0,5030	1,20	0,237	0,0281
	-0,5081		0,087	
	-0,5148		-0,146	
	-0,5221		-0,403	
	-0,5266		-0,602	

ТАБЕЛА II

Зависност на полубрнаовиот потенцијал  $E_{1/2}$  од концентрацијата на метилсукцинатот за системи со оловни јони

$L$ — mol dm <sup>-3</sup>	$E_{1/2}$ (волти во однос на ЗКЕ)
1	2
0,000	-0,038000
0,005	-0,38126
0,007	-0,39285
0,010	-0,39377
0,020	-0,40556
0,030	-0,40997
0,060	-0,42276
0,080	-0,42518
0,100	-0,43238
0,200	-0,45281
0,300	-0,46139

1	2
0,400	—0,46907
0,500	—0,47639
0,700	—0,48204
0,900	—0,49207
1,000	—0,49972
1,200	—0,50211
1,300	—0,50313
1,400	—0,50402
1,500	—0,50840
1,600	—0,50890

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. N. Gaur, M. M. Palrecha, „Talanta“, 15, 538 (1968).
2. Б. Топузовски, Б. Јордановски, Д. Николовска, К. Босиљанова, „Годишен зборник на ПМФ Математика, физика и хемија“, 22, 185 (1972).
3. К. Стојанова и Б. Топузовски, „Гласник на хемичарите на технолозите на Македонија“, 3. 1—4, 1976 г.
4. Б. Топузовски, „Годишен зборник на ПМФ, Математика, Физика и хемија“, 17—18, 91 (1966) 67 г.).
5. Ј. Филиповић, П. Саблончело, „Лабораторијски приручник“, 1/2, Загреб.
6. D. De Forde, D. Č. Hume, J. Am. Chem. Soc., 73, 5321 (1951).

1	2
0,400	—0,46907
0,500	—0,47639
0,700	—0,48204
0,900	—0,49207
1,000	—0,49972
1,200	—0,50211
1,300	—0,50313
1,400	—0,50402
1,500	—0,50840
1,600	—0,50890

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. N. Gaur, M. M. Palrecha, „Talanta“, 15, 538 (1968).
2. Б. Топузовски, Б. Јордановски, Д. Николовска, К. Босиљанова, „Годишен зборник на ПМФ Математика, физика и хемија“, 22, 185 (1972).
3. К. Стојанова и Б. Топузовски, „Гласник на хемичарите на технолозите на Македонија“, 3. 1—4, 1976 г.
4. Б. Топузовски, „Годишен зборник на ПМФ, Математика, Физика и хемија“, 17—18, 91 (1966) 67 г.).
5. Ј. Филиповић, П. Сабјончело, „Лабораторијски приручник“, 1/2, Загреб.
6. D. De Forde, D. Č. Hume, J. Am. Chem. Soc., 73, 5321 (1951).