

ПОЛАРОГРАФСКА СТУДИЈА НА ЕЛЕКТРОДНИТЕ ПРОЦЕСИ КАЈ СИСТЕМИТЕ ОД КАДМИУМОВ ЈОН И АЗЕЛАИНСКА КИСЕЛИНА

Б. Топузовски и Б. Јорданоски

Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“, Скопје

Испитани се електродните процеси на живината електрода која капе и потврдено е дека испитуваните системи се поларографски реверзибилни, т.е. односот: $\Delta E / \Delta \log [(i_a - i)/i]$ има вредност $\sim 0,030$ волти, со што е исполнет еден од најважните услови за примена на поларографската метода и методата на D. De Ford и D. N. Нуме за определување на константите на стабилност во раствор.

Постојат литературни податоци за комплексите на кадмиумот со некои дикарбонски киселини 1, 5, 6, 7, 8.

Систематските истражувања на различни дикарбонски киселини со определен метален јон со иста метода и константни експериментални услови се од посебно значење, зашто даваат увид за релативната стабилност и составот на комплексите.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Поларографирањето на истражуваните системи е вршено со поларограф Polariter PO 4 специјално адаптиран². Употребена е радио-метар-поларографска капилара. Висината на столбот од жива изнесуваше 48 [cm.] брзината на истекувањето на живата: [m 2,76 mg S⁻¹], а времетраењето на живината капка: [t = 3,29 с. акп. t=3,29 s.]

Азелаинската киселина од фирмата „Fegak“-Берлин беше повеќекратно прекристализирана. Концентрацијата на јонот од кадмиумот употребен како кадмиум перхлорат) во сите системи што ги истражува-

вме изнесуваше: $5 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$ [mol. dm.⁻³.] Јонската јакост на системите е одржувана на константна вредност од 2,0 [mol. dm.⁻³] со додавање раствор од натриум перхлорат. Сите мерења се вршени на температура од $298 \pm 0,1$ К. Полубрановиот потенцијал и дифузиската струја за сите системи одредувани се по методата на пресек на тангентите (3).

Кај поларографски реверзибилните електродни процеси постои линеарна зависност меѓу потенцијалот на живината електрода што капе $E_{жк}$ и $\log [(id - i)/i]$, каде id е дифузијска струја, а i е јачината на струјата за било кој потенцијал на живината електрода што капе. Таа зависност е дадена со равенката на Невровски и Илковиќ,

$$E = E_{1/2} + (0,059/n) \cdot [\log [(id - i)/i]]$$

Испитувањата покажаа дека електродниот процес на живината електрода што капе е поларографски реверзибилен при што е исполнет условот:

$$\frac{\Delta E}{[\Delta \log [(id - i)/i]]} = \frac{0,059}{n}$$

Резултатите од систематските мерења на системите од кадмиумов јон и азелаинска киселина дадени се во Табела I. Со [L] е означена концентрацијата на лигандот. Во последната колона даден е наклонот на правите. На Слика 1 графички е прикажан односот

$$\frac{\Delta E}{\Delta \log [(id - i)/i]}$$

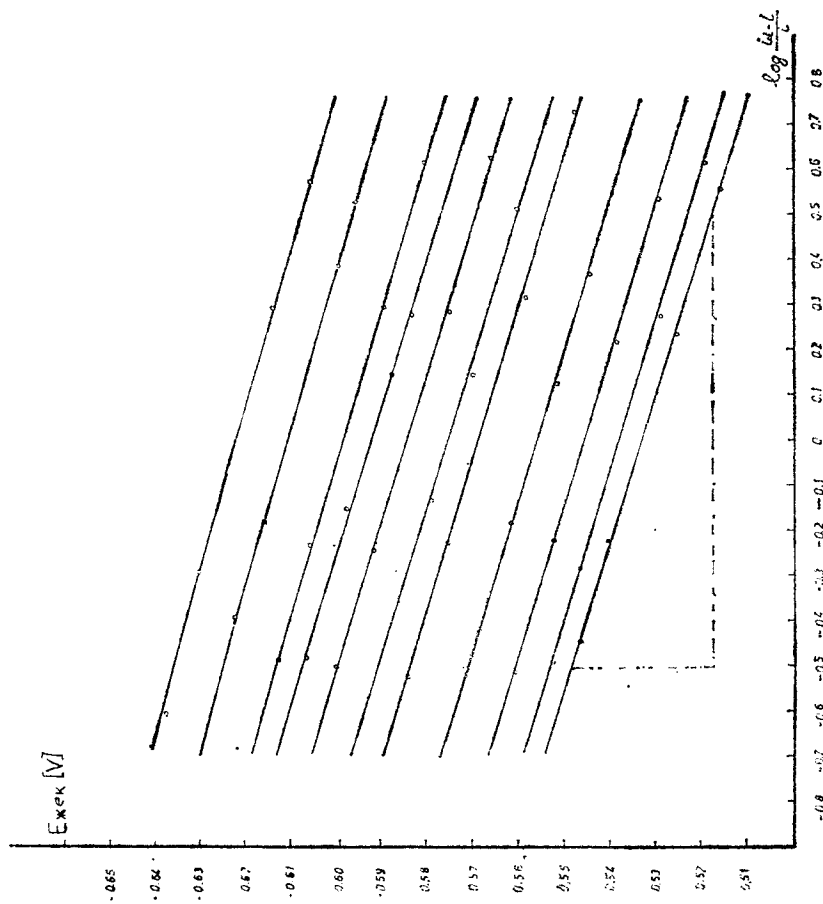
Поларографското определување на образуваните комплекси во раствор и определувањето на нивните константи на стабилност се заснива на примената на De Ford-Hume-овата метода (4).

Определен е полубрановиот потенцијал кај испитуваните системи. Утврдено е дека со зголемување на концентрацијата на јонот од [азелиаинската] киселина полубрановиот потенцијал се негативира.

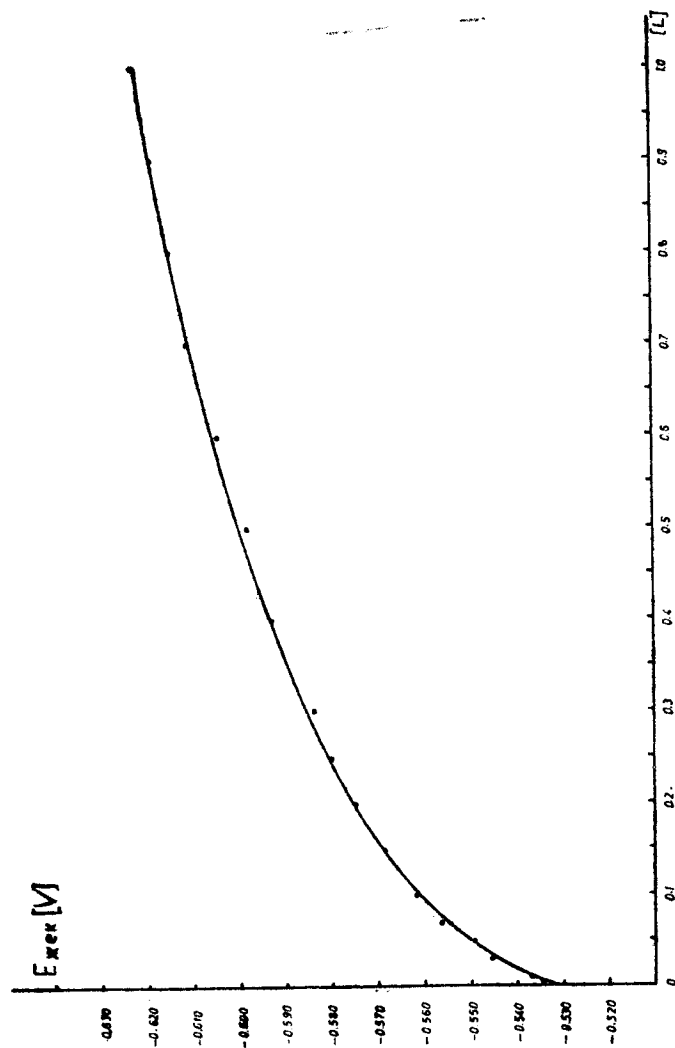
Во Табела II, дадени се експерименталните резултати за $[E_{1/2}]$ при концентрација на јонот од азелаинска киселина од 0,003 до 1,0 mol dm.⁻³, а на Сл. 2 графички е прикажана зависноста на полубрановиот потенцијал $[E_{1/2}]$ од концентрацијата на лигандот [L].

Добиените резултати покажуваат дека кадмиумовиот јон гради комплекси со јонот на азелаинската киселина што се гледа од дијаграмот на сл. бр. 2 каде е дадена зависноста на полубрановиот потенцијал од концентрацијата на лигандот.

Меѓутоа, кои видови на комплекси се градат во истражуваните системи, колкави се вредностите на нивните сукцесивни константи на стабилност како и процентната застапеност на соодветните комплекси во зависност од концентрацијата на јонот од азелаинската киселина ќе биде предмет на нашите понатамошни истражувања.



Сл. 1. Реверзибилност на процесите во системи на кадмиумовите јони со азелаинската киселина.



Сл. 2. Зависност на полубрановиот потенцијал од концентрацијата на јоните од азеланската киселина за систем со кадмиумов јон

Табела I Реверзибилност на електродните процеси во раствори на Cd^{2+} со јонот на азелаинска киселина

[L] mol dm ⁻³	E V	i [ηA]	i_a [ηA]	log $\frac{i_d - i}{i}$	$\frac{\Delta E}{\Delta \log [(i_a - i) / i]}$ V
1	2	3	4	5	6
0,003	-0,5168	0,568	2,608	0,5552	0,030
	-0,5256	1,069		0,2345	
	-0,5404	1,640		-0,2290	
	-0,5462	1,920		-0,4457	
0,01	-0,5198	0,492	2,540	0,6193	0,030
	-0,5282	0,880		0,2756	
	-0,5464	1,672		-0,2847	
	-0,5526	1,988		-0,4984	
0,03	-0,5299	0,520	2,300	0,5344	0,030
	-0,5383	0,872		0,2140	
	-0,5526	1,440		-0,2239	
	-0,5605	1,760		-0,5132	
0,07	-0,5446	0,620	2,048	0,3623	0,030
	-0,5518	0,880		0,1229	
	-0,5613	1,240		-0,1860	
	-0,5666	1,424		-0,3583	
0,15	-0,5488	0,272	1,712	0,7238	0,0295
	-0,5585	0,560		0,3133	
	-0,5753	1,080		-0,2327	
	-0,5834	1,320		-0,5247	
0,20	-0,5607	0,400	1,720	0,5185	0,030
	-0,5700	0,720		0,1425	
	-0,5790	1,190		-0,1344	
	-0,5851	1,200		-0,3632	
0,3	-0,5666	0,312	1,632	0,6263	0,030
	-0,5745	0,569		0,2819	
	-0,5913	1,040		-0,2447	
	-0,5994	1,300		-0,5030	
0,4	-0,5832	0,512	1,480	0,2765	0,030
	-0,5871	0,620		0,1422	
	-0,5972	0,868		-0,1518	
	-0,6059	1,112		-0,4803	

1	2	3	4	5	6
0,5	-0,5807	0,280		0,6142	
	-0,5891	0,480	1,432	0,2974	0,0295
	-0,6051	0,904		-0,2336	
	-0,6115	1,080		-0,4870	
0,7	-0,5955	0,288		0,5281	
	-0,5989	0,368	1,260	0,3843	0,028
	-0,6150	0,760		-0,1819	
	-0,6111	0,9000		-0,3979	
1,0	-0,6061	0,220		0,5713	
	-0,6132	0,352	1,040	0,2909	0,028
	-0,6295	0,688		-0,2911	
	-0,6359	0,832		-0,6021	

Табела II Зависност на полубрановиот потенцијал $[E_{1/2}]$ од концентрацијата на јонот од азелаинска киселина за систем со кадмиумови јони

[L] mol dm ⁻³	$E_{1/2}$ (V)
0,003	- 0,5325
0,007	-0,5346
0,01	-0,5370
0,03	-0,5456
0,05	-0,5493
0,07	-0,5560
0,10	-0,5615
0,15	-0,5683
0,20	-0,5745
0,25	-0,5795
0,30	-0,5842
0,40	-0,5922
0,50	-0,5969
0,60	-0,6039
0,70	-0,7101
0,80	-0,6140
0,90	-0,6174
1,00	-0,6216

L I T E R A T U R A

1. J. N. Gaur, M. M. Palrecha. *J. Polarographic Soc.* 14, 31, 1968
2. B. Topuzovski, B. Jordanovski, D. Nikolovska, K. Bosiljanova, *God. zbornik na PMF, Skopje* 22, 1972
3. I. Filipović, P. Sabiončelo
Labor prir. 1/2, Zagreb 1960
4. De De ford, D. H. Hume *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5321, 1951
5. Б. Топузовски, *Год. зборник на ПМФ, Скопје, Том. 22, 1972*
6. Б. Толпузовски. *Год зборник на ПМФ Скопје, том 22, 1972.*
7. Б. Топузовски, Б. Јордановски, Д. Николовска, К. Ристевска. *Реферат читан на III-Југословенски конгрес за чиста и применета хемија* Љубљана, 1972
8. К. Стојанова, Б. Тојузовски. *Реферат читан на VI Советување на Хем. и технол. на СРМ, Скопје, 1977*

S U M A R Y

**POLAROGRAPHIC STUDY OF THE ELECTRODE PROCESSES IN
SYSTEMS OF CADMIUM IONS AND AZELAIC ACID**

B. Topuzovski and B. Jordanoski

Faculty of chemistry, University „Kiril and Metodij“ — Skopje

The reduction of cadmium in sodium azelate solutions on the dropping mercury electrode has been studied. The reduction is reversible and diffusion-controlled. The increase of the azelate concentration causes a shift towards more negative values of the half-wave potentials and a decrease of the diffusion current. The above results show that complex-ion formation between cadmium azelate ions takes place.

L I T E R A T U R A

1. J. N. Gaur, M. M. Palrecha. *J. Polarographic Soc.* 14, 31, 1968
2. B. Topuzovski, B. Jordanovski, D. Nikolovska, K. Bosiljanova, *God. zbornik na PMF, Skopje* 22, 1972
3. I. Filipović, P. Sabiončelo
Labor prir. 1/2, Zagreb 1960
4. De De ford, D. H. Hume *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5321, 1951
5. Б. Топузовски, *Год. зборник на ПМФ, Скопје, Том. 22, 1972*
6. Б. Толпузовски. *Год зборник на ПМФ Скопје, том 22, 1972.*
7. Б. Топузовски, Б. Јордановски, Д. Николовска, К. Ристевска. *Реферат читан на III-Југословенски конгрес за чиста и применета хемија* Љубљана, 1972
8. К. Стојанова, Б. Тојузовски. *Реферат читан на VI Советување на Хем. и технол. на СРМ, Скопје, 1977*

S U M A R Y

**POLAROGRAPHIC STUDY OF THE ELECTRODE PROCESSES IN
SYSTEMS OF CADMIUM IONS AND AZELAIC ACID**

B. Topuzovski and B. Jordanoski

Faculty of chemistry, University „Kiril and Metodij“ — Skopje

The reduction of cadmium in sodium azelate solutions on the dropping mercury electrode has been studied. The reduction is reversible and diffusion-controlled. The increase of the azelate concentration causes a shift towards more negative values of the half-wave potentials and a decrease of the diffusion current. The above results show that complex-ion formation between cadmium azelate ions takes place.