

CCA-144

546.817-86:547.29:545.33:541.12.035

## Polarografska studija olovnih monokarboksilato-kompleksa. II. Utjecaj koncentracije monokarboksilata na difuzijsku struju\*

V. Klemenčić\*\* i I. Filipović

Zavod za anorgansku kemiju Tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Primljeno 10. travnja 1959

Određen je odnos između difuzijske struje ( $i_d$ ) i koeficijenta viskoznosti ( $\eta$ ) otopine monokarboksilata. Nađeno je, da vrijedi Stokes-Einsteinov odnos kombiniran s Ilkovičevom jednačbom,  $i_d = K\eta^{-1/2}$ , kada je koncentracija monokarboksilata veća od 1 M, t. j. kada u otopini prevladava posljednji kompleks.

Ispitivanjem otopina olovnih monokarboksilato-kompleksa polarografskom metodom nađen je jak utjecaj koncentracije monokarboksilata na veličinu difuzijske struje olova<sup>1,2</sup>. Utjecaj koncentracije stvaraoa kompleksa na jakost difuzijske struje centralnog iona ovisi o više faktora; ti su faktori: viskoznost otopine, solvatacija, stvaranje kompleksa, orijentacija dipola i t. d.<sup>3,4,5</sup>.

Kada ne postoje drugi utjecaji na difundirani depolarizator osim viskoziteta otopine, difuzijska struja obrnuto je proporcionalna drugom korijenu koeficijenta viskoziteta otopine<sup>6</sup> (Ilkovičeva jednačba kombinirana sa Stokes-Einsteinovim zakonom):

$$i_d = K/\eta^{1/2}$$

Drugim riječima, u takvom slučaju postoji linearni odnos između  $i_d$  i  $\eta^{1/2}$ . Svako odstupanje od linearnog odnosa u određenom području koncentracije stvaraoa kompleksa uzrokovano je ostalim faktorima, koji utječu na koeficijent difuzije depolarizatora, odnosno na veličinu difuzijske struje.

### EKSPERIMENTALNI DIO

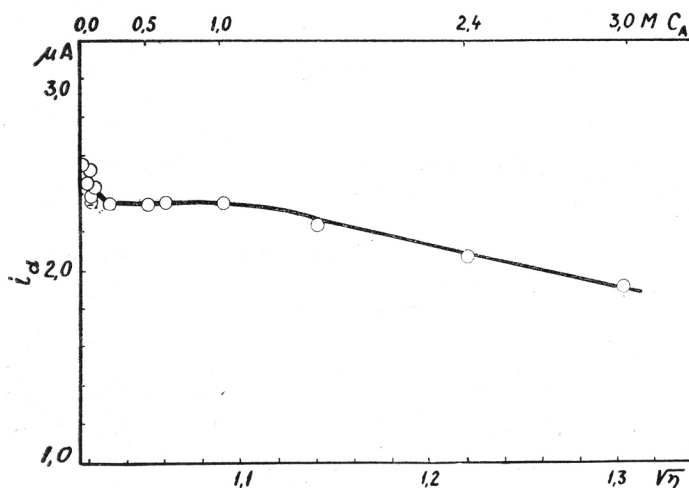
Eksperimentalni uređaj i priprema otopina olova, koje su sadržavale različite koncentracije formijata, acetata, monokloracetata, propionata, *n*-butirata, *n*-valerata odnosno *izo*-valerata, opisani su u prijašnjoj radnji<sup>2</sup>. Difuzijska struja (očitanja s polarograma) korigirana je na osnovnu struju, a mjerena je kod potencijala polovice visine polarografskog vala. Viskozitet otopine mjerena je Ostwaldovim viskozimetrom u termostatu kod  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . Vrijeme prolaza otopine kroz kapilaru uspoređeno je s vremenom prolaza vode kod iste temperature i tako je dobivena vrijednost relativnog koeficijenta viskoziteta  $\eta$ .

### REZULTATI I DISKUSIJA

Na slikama od 1 do 6 data je ovisnost difuzijske struje olova o viskozitetu otopine, koja je sadržavala različite koncentracije formijata, acetata, monokloracetata, propionata, *n*-butirata, odnosno *n*-valerata. Ovisnost analognu ovisnosti *n*-valerata daje i *izo*-valerat.

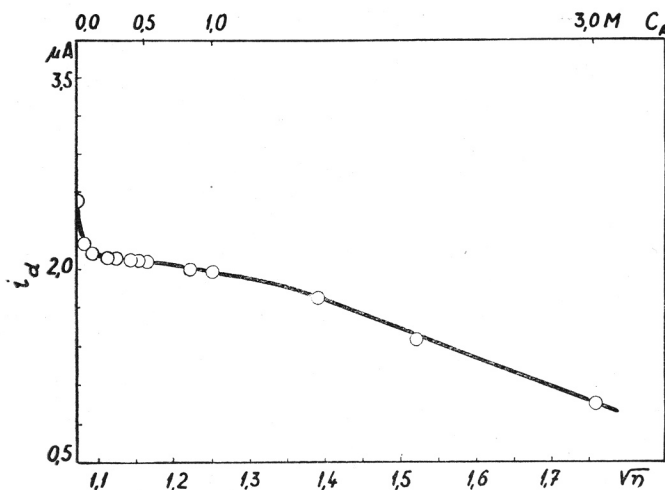
\* Izvadak iz dijela doktorske disertacije Vanje Klemenčić

\*\* Zavod za tehnologiju Ekonomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu



Sl. 1. Ovisnost difuzijske struje olova o viskozitetu otopine, koja sadrži različite koncentracije formijata.

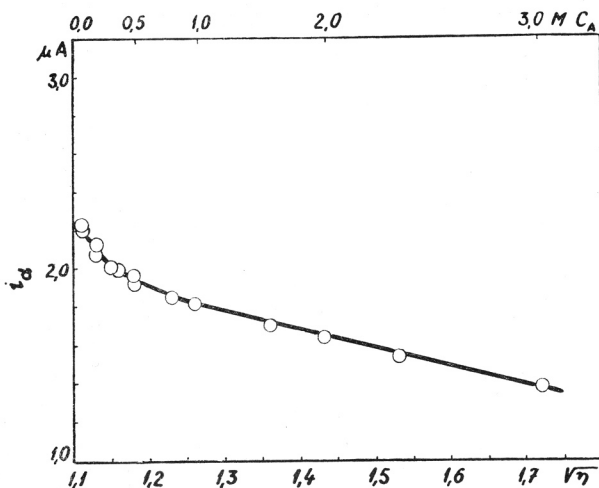
Fig. 1. Relation between the diffusion current of lead and the viscosity of a solution containing various concentrations of formate.



Sl. 2. Ovisnost difuzijske struje olova o viskozitetu otopine, koja sadrži različite koncentracije acetata.

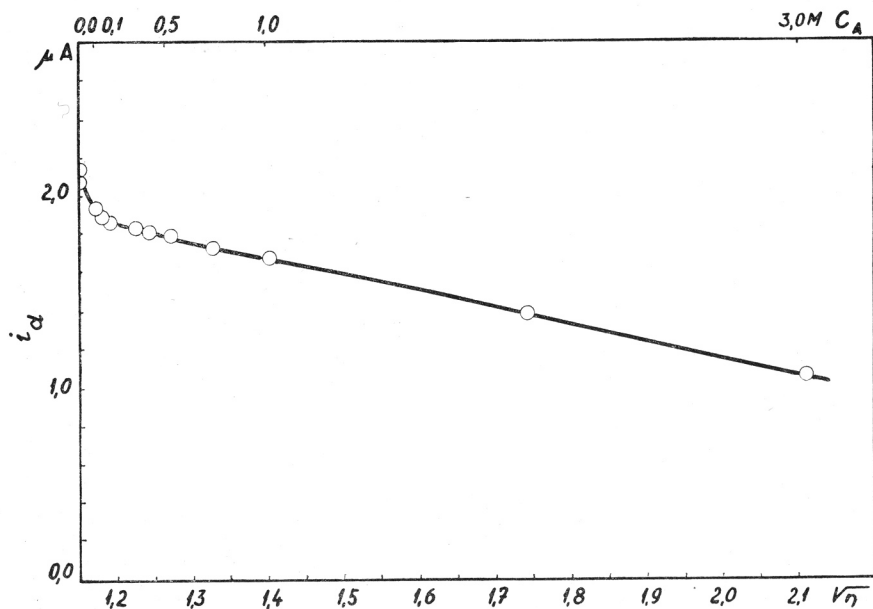
Fig. 2. Relation between the diffusion current of lead and the viscosity of a solution containing various concentrations of acetate.

Iz krivulje  $i_d - \eta^{1/2}$  razabiremo, da na veličinu difuzijske struje kod koncentracija monokarboksilata manjih od 1 M djeluju, uz viskozitet otopine, i drugi faktori, osobito kod koncentracija manjih od 0,1 M. Kod koncentracija formijata, acetata, monokloracetata, propionata i *n*-butirata većih od 1 M krivulja  $i_d - \eta^{1/2}$  čini zavoj i teče dalje približno linearno, što pokazuje, da je glavni faktor, koji djeluje na veličinu difuzijske struje u području koncentracija monokarboksilata većih od 1 M, viskozitet otopine.



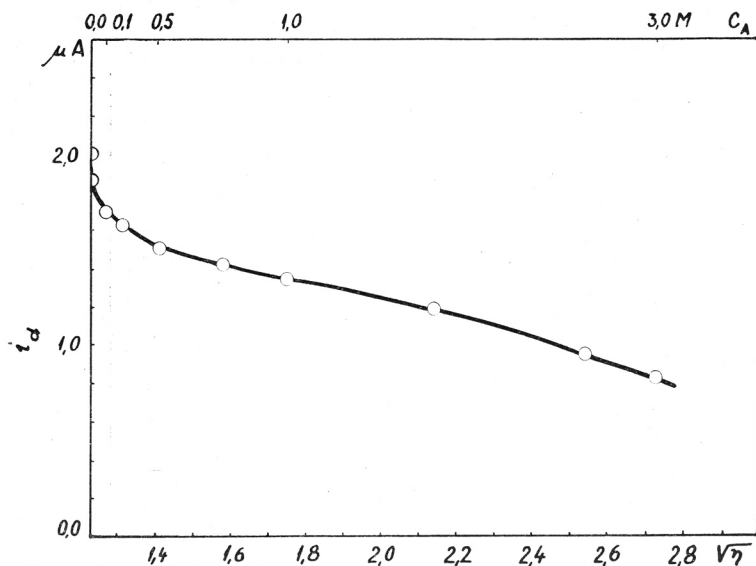
Sl. 3. Ovisnost difuzijske struje olova o viskozitetu otopine, koja sadrži različite koncentracije monokloroacetata.

Fig. 3. Relation between the diffusion current of lead and the viscosity of a solution containing various concentrations of monochloroacetate.



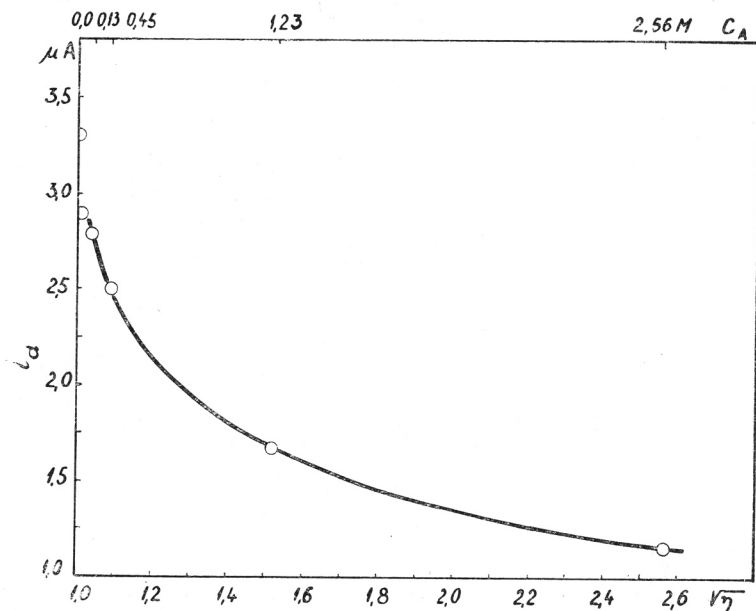
Sl. 4. Ovisnost difuzijske struje olova o viskozitetu otopine, koja sadrži različite koncentracije propionata.

Fig. 4. Relation between the diffusion current of lead and the viscosity of a solution containing various concentrations of propionate.



Sl. 5. Ovisnost difuzijske struje olova o viskozitetu otopine, koja sadrži različite koncentracije  $n$ -butirata.

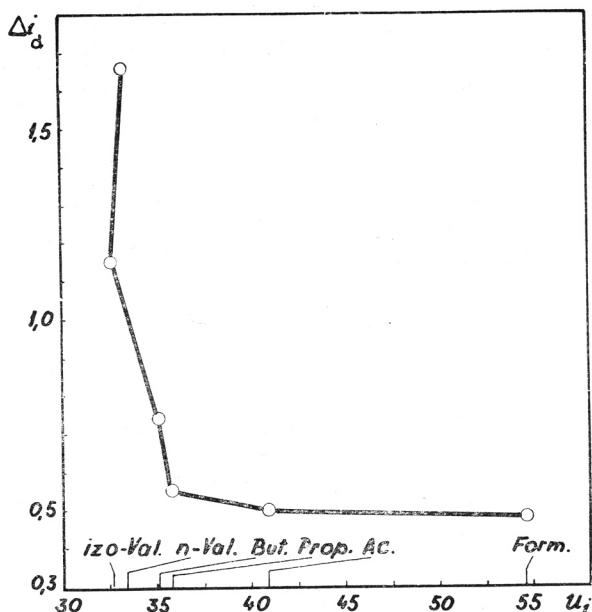
Fig. 5. Relation between the diffusion current of lead and the viscosity of a solution containing various concentrations of  $n$ -butyrate.



Sl. 6. Ovisnost difuzijske struje olova o viskozitetu otopine, koja sadrži različite koncentracije  $n$ -valerata.

Fig. 6. Relation between the diffusion current of lead and the viscosity of a solution containing various concentrations of  $n$ -valerate.

U otopinama monokarboksilata koncentracije ispod 0,1 M nastaje prvi kompleks ( $\text{PbA}^+$ ); on je u otopini u maksimalnoj koncentraciji<sup>2</sup>. U području koncentracija iznad 1 M naglo raste koncentracija posljednjega kompleksa ( $\text{PbA}_3^-$  odnosno  $\text{PbA}_4^{-2}$ ). Glavni je faktor, koji utječe na veličinu difuzijske struje u području koncentracije monokarboksilata do 0,1 M, dakle, nastajanje prvog monokarboksilato-kompleksa iz hidratiziranog olovnog iona. Kako je koeficijent smjera krivulje  $i_d - \eta^{1/2}$  negativan, očito je, da od manjih hidratiziranih olovnih iona nastaju znatno veći kompleksni ioni. Što je nastali kom-



Sl. 7. Pad difuzijske struje ( $\Delta i_d$ ) u ovisnosti o graničnoj ionskoj vodljivosti ( $u_i$ ), odnosno o veličini monokarboksilat-iona.

Fig. 7. Relationship between the decrease of diffusion current ( $\Delta i_d$ ) and the limiting ion mobility ( $u_i$ ) or the size of monocarboxylate ion, respectively.

pleksni ion veći — veličina iona raste od formijata do valerata — to je veći i pad difuzijske struje ( $\Delta i_d$ ), kako se razabire iz slike 7, gdje je  $i_d$  stavljen u ovisnost o graničnoj ionskoj vodljivosti ( $u_i$ ). U otopinama, kojih je koncentracija monokarboksilata veća od 1 M, uglavnom postoji samo jedna vrsta iona — granični kompleks — te vrijedi Ilkovič-Stokes-Einsteinov odnos. Odstupanja kod valerata mogu se razjasniti hidrolizom valerato-kompleksa zbog visokog pH otopine, tako da granični kompleks prevladava istom kod vrlo visokih koncentracija valerata.

#### LITERATURA

1. V. Klemenčić i I. Filipović, *Croat. Chem. Acta* **30** (1958) 99.
2. V. Klemenčić i I. Filipović, *Croat. Chem. Acta* **31** (1959) 3.

3. H. Berg, *Leybold Polarographische Berichte* **2** (1954) 260.
4. A. Sholander, *Sborník I. mezinárodního polarografického sjezdu* **1** (1951) 260.
5. K. Schwabe, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **61** (1957) 484.
6. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *Polarography*. Vol. 1. New York 1952. p. 97.

### ABSTRACT

#### **A Polarographic Study of the Monocarboxylate Complexes of Lead. II. Influence of Concentration of Monocarboxylate on the Diffusion Current**

V. Klemenčić and I. Filipović

The relation between the diffusion current ( $i_d$ ) and the viscosity coefficient ( $\eta$ ) of the medium has been determined. It was found, that the Stokes-Einstein relation combined with the Ilkovič equation, i. e.  $i_d = K\eta^{-1/2}$  is valid, if the concentration of monocarboxylate exceeds 1 M. In other words,  $i_d$  vs.  $\eta^{-1/2}$  - curve has a bend and a linear course in the concentration range, in which the last complex predominates. In the range of lower monocarboxylate complexes the hydration and the formation of higher complexes effect the course of  $i_d$  vs.  $\eta^{-1/2}$  - curve.

INSTITUTE OF INORGANIC CHEMISTRY  
FACULTY OF TECHNOLOGY  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
ZAGREB, CROATIA, YUGOSLAVIA

Received April 10, 1959