

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Michalina DĄBKOWSKA

**Oscylopolarograficzne badania
w roztworach bezwodnego ciekłego amoniaku nadchloranu litu
Część I Jony Zn^{2+} , JO_3^{1-} i JO_4^{1-} w ANL**

**Осциллополярграфические исследования в растворах безводного
жидкого аммиаката перхлората лития.
Часть. I. Ионы Zn^{2+} , JO_3^{1-} и JO_4^{1-} в аммиакате перхлората лития.**

**Oszillopolarographische Untersuchungen
in wasserfreien Lösungen von flüssigem Lithiumperchloratammoniak
Teil I Zn^{2+} , IO_3^{1-} und IO_4^{1-} Ionen in Lithiumperchloratammoniak**

Badania oscylopolarograficzne w ostatnich latach osiągają coraz większe znaczenie pod względem teoretycznym w badaniu mechanizmu reakcji elektrodowych i pod względem praktycznym w różnych działach analizy chemicznej. Przeważająca ilość prac oscylopolarograficznych dotyczy jednak roztworów wodnych. Roztworom niewodnym poświęcono w literaturze niewiele jeszcze miejsca. Bardzo ciekawym typem rozpuszczalników niewodnych ze względu na swoje specyficzne własności okazały się ciekłe amoniakaty, zastosowane po raz pierwszy do polarografii przez Hubickiego i współprac. W pracach ich są przedstawione również i wyniki pomiarów oscylopolarograficznych w roztworach następujących ciekłych amoniaków: amoniak azotanu amonu [7, 12, 13], amoniak azotanu litu [7], amoniak jodku amonu [6, 8] i amoniak nadchloranu litu [1, 2*, 9]. W konsekwencji moich dotych-

* W poprzedniej mojej pracy (Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, vol. XV, 1960) na str. 60 zostały mylnie rozmieszczone w druku reprodukcje oscylopolarogramów w stosunku do podpisów pod nimi:

ryc. 10 przedstawia oscylopolarogram Cr^{3+} w ANL

ryc. 11 przedstawia oscylopolarogram Cu^{2+} w ANL

ryc. 12 przedstawia oscylopolarogram In^{3+} w ANL

ryc. 13 przedstawia oscylopolarogram Zn^{2+} w ANL

czasowych badań roztworów amoniaku nadchloranu litu (dalej skrót ANL) w niniejszej pracy zamierzam przedstawić wyniki oscylopolarograficznego zachowania się jonów Zn^{2+} , JO_3^{1-} oraz JO_4^{1-} w bezwodnych roztworach ANL.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura i odczynniki

Pomiary oscylopolarograficzne przeprowadziłam przy pomocy polaroskopu Krizik P 576, rejestrując fotograficznie przeważnie krzywe zależności $\frac{dE}{dt} = f(E)$. Jako elektrody stosowałam elektrodę denną rtęciową oraz katodę kropłową lub strumieniową. Badania przeprowadzałam w temp. 22°C , przy częstości zmian napięcia 50 Hz.

Ciecz podstawowa $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ w temp. 22°C została szczegółowo opisana wraz z metodą otrzymywania jej w jednej z poprzednich prac [1]. Przygotowane do badania roztwory różnych soli cynku, jodanów i nadjodanów alkalicznych w bezwodnym ANL miały stężenia ok. 10^{-3} M.

Pomiary przeprowadzałam w prostych naczynkach polarograficznych zatykanych korkiem, pozwalających na przepuszczenie gazowego osuszonego NH_3 nad badanym roztworem ANL.

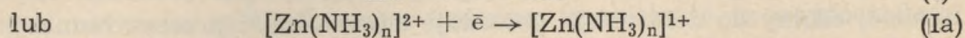
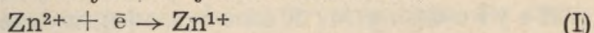
WYNIKI DOŚWIADCZEŃ I DISKUSJA

Cynk. Roztwór $0,001$ M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ daje przy zastosowaniu kropłowej elektrody ostre wcięcie w gałęzi katodowej przy $Q_A = 0,88$, któremu w gałęzi anodowej odpowiada lekkie załamanie przy $Q_B = 0,72$ i nieostre wcięcie przy $Q_C = 0,28$ (ryc. 1). Przy większych stężeniach cynkowej soli w ANL do $0,005$ M obraz zasadniczo się nie zmienia; oba wcięcia procesu anodowego są tylko ostrzejsze, proporcjonalne do stężenia Zn^{2+} .

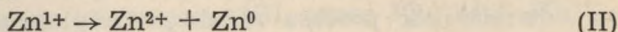
Uzyskany obraz wskazuje na nieodwracalność procesu redukcji $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^0$; proces ten jest nieodwracalny również i w temp. powyżej 100°C , co zostało stwierdzone już uprzednio [9].

Pojawienie się wcięcia anodowego, odpowiadającego wcięciu katodowemu cynku (przy większych stężeniach) bywa tłumaczone powstawaniem tzw. echa czy też refleksu. W oparciu natomiast o prace Heyrovsky'ego i Kalvody [4, 5] odnoszące się do roztworów wodnych, jestem skłonna przypuszczać, że w roztworze ciekłego amoniaku nadchloranu litu redukcja jonów cynkowych (a właściwie

amokompleksów jonów cynku) w obecności nadmiaru niedeformujących jonów ClO_4^- zachodzi przede wszystkim jednoelektronowo:



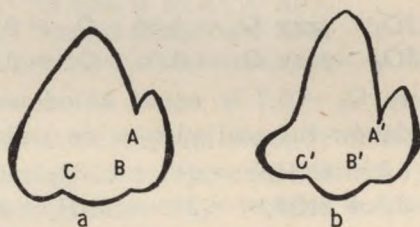
Ale jony Zn^{1+} w roztworach są bardzo nietrwałe i ulegają bardzo szybko reakcji dysmutacji:



Cynk roztwarza się w kropli rtęci na katodzie.

Należy przypuszczać, że reakcja (I) następuje przy bardziej ujemnych potencjałach w porównaniu z potencjałem wydzielania metalu, stąd na oscylopolarogramie wcięcie katodowe tej reakcji jest przesunięte bardziej na prawo (ku ujemnym potencjałom).

Proces redukcji $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}^0$ jest w porównaniu z procesem (I) zbyt powolny, dlatego oscylopolarograficznie nieuchwytny. Odpowiadające mu ewentualne wcięcie na oscylopolarogramie powinno występować przy bardziej dodatnich potencjałach niż potencjał redukcji jonów Zn^{2+} do jonów Zn^{1+} .

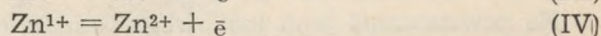
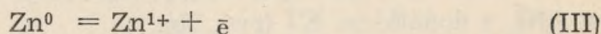


Ryc. 1. Oscylopolarogramy $\frac{dE}{dt} = f(E)$ roztworów:

a) 0,001 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ w ANL

b) 0,001 M $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ + KJ w ANL

Natomiast proces anodowego utlenienia cynku prawdopodobnie zachodzi w dwóch stadiach:



które na oscylopolarogramie zaznaczają się dwoma wcięciami na krzywej anodowej. Przy tym reakcja (IV) dominuje nad reakcją (III), gdyż wcięcie anodowe drugie C przy bardziej dodatnich potencjałach bywa zawsze głębsze. Wcięcie reakcji (III) nawet zanika przy małych stężeniach cynku, gdyż wówczas jest mniejsze stężenie jonów Zn^{2+} w warstwie przydyfuzyjnej.

Oscylopolarogramy Zn^{2+} w ANL różnią się od oscylopolarogramów Zn^{2+} w roztworach wodnych. Prawdopodobnie NH_3 odgrywa rolę

stabilizującą jony Zn^{2+} ; budowa zaś tworzących się kompleksów w środowisku ANL powinna być zbadana przy pomocy innej metody.

Heyrovsky i Kalvoda [4] wykazali, że jon jodkowy, najbardziej zdolny do deformacji, powoduje odwracalność procesu redukcji jonów cynkowych. Badałam wpływ dodatku KJ do roztworów $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ w ANL, nie stwierdziłam jednak w tym środowisku żadnego wpływu na odwracalność procesu redukcji. Oscylopolarogramy nadal posiadały takie samo wcięcie katodowe i dwa wcięcia anodowe; ponadto oprócz nich tworzyło się charakterystyczne dla jonów jodkowych zagłębienie bliżej dodatnich potencjałów (ryc. 1 b).

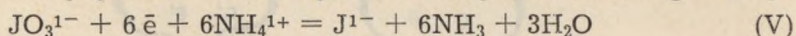
Roztwory innych soli cynku niż nadchloran, a to: ZnCl_2 , ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnCO_3 i $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ w ANL dawały oscylopolarogramy o wcięciach z tymi samymi wartościami Q .

Jodan i nadjodan. Oscylopolarogramy roztworów zarówno 0,001 M NaJO_3 (ryc. 2a), jak i 0,001 M NaJO_4 (ryc. 2b) w bezwodnym roztworze ciekłego amoniaku nadchloranu litu dają w gałęziach katodowych identyczne wcięcia przy $Q_D = 0,22$ i $Q_E = 0,7$; w części zaś anodowej ich krzywe oscylopolarograficzne mają po dwa wcięcia:

dla JO_3^{1-} przy $Q_F = 0,58$ i $Q_G = 0,20$

dla JO_4^{1-} przy $Q_F = 0,60$ i $Q_G = 0,22$.

Drugie wcięcie przy $Q_E = 0,7$ w części katodowej odpowiadać może procesowi redukcji jodanów lub nadjodanów do jodków, według reakcji:

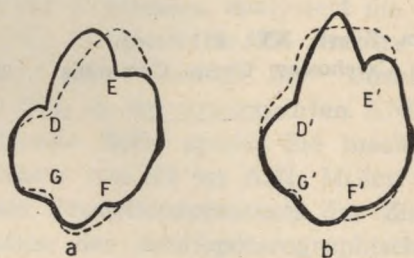


(Jony NH_4^{1+} powstają w roztworze ANL na skutek reakcji NaJO_3 lub NaJO_4 z NH_3).

Za powstaniem jonów jodkowych świadczy fakt, że pierwsze wcięcie katodowe (przy Q_D) jest wcięciem wtórnym, co zostało sprawdzone przy pomocy elektrody strumieniowej. Ponadto jest ono identyczne z wcięciem otrzymanym na oscylopolarogramie roztworów NaJ w ANL, ewentualnie i na opisanym wyżej oscylopolarogramie roztworu $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ w ANL z dodatkiem KJ (ryc. 1b).

Na powstawanie jonu jodkowego podczas redukcji elektronowej jodanów w roztworach bezwodnego ciekłego amoniaku azotanu amonu po raz pierwszy zwrócili uwagę Hubicki i Matysik [5]; w roztworach wodnych polarograficzne badania jodanów zainicjowali w latach trzydziestych bieżącego stulecia Rylich [14] oraz Kolthoff i Lingane [10, 11]. Próby polarograficznego oznaczania jodanów w amoniakacie rodanku amonu nie dały wyników, ze względu na bardzo małą trwałość roztworów NaJO_3 (przy równoczesnej nikłej rozpuszczalności tej soli) w amoniakacie rodanku amonu.

W miarę „starzenia się” roztworów NaJO_3 ewentualnie NaJO_4 w ANL głębokość wcięć oscylopolarograficznych stopniowo się zmniejsza aż do efektu otrzymania oscylopolarogramu charakterystycznego dla czystych roztworów soli jodkowej w badanym amoniaku, co uwidoczniłam na oscylopolarogramach (ryc. 2ab), zaznaczając linią kreskowaną otrzymane wyniki tychże roztworów po upływie dwóch miesięcy. Starzenie się roztworu jest spowodowane utlenianiem NH_3 przez JO_3^{1-} lub JO_4^{1-} .



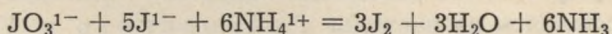
Ryc. 2. Krzywe oscylopolarograficzne $\frac{dE}{dt} = f(E)$ roztworów:

a) 0,001 M NaJO_3 w ANL

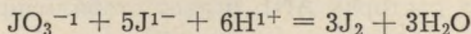
b) 0,001 M NaJO_4 w ANL

(Kreskowana linia przedstawia krzywe uzyskane po dwóch miesiącach)

W badaniach swych stwierdziłam także, że dodatek KJ do roztworów NaJO_3 w ANL powoduje zmniejszenie ostrości wcięcia katodowego pierwotnego oraz całkowicie niweluje wcięcie anodowe bliższe potencjałów ujemnych; przy tym wcięcia charakterystyczne jonom jodkowym niewiele się pogłębiają. Najprawdopodobniej zachodzi tu reakcja:



analogiczna do reakcji tych substancji w wodzie:



PIŚMIENNICTWO

1. Dąbkowska M.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XIII**, 13 (1958).
2. Dąbkowska M.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XV**, 49 (1960).
3. Heyrovsky J., Kalvoda R.: Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom, Akademie-Verlag, Berlin 1960.
4. Heyrovsky J.: Z. Elektrochem. **59**, 802 (1955).
5. Hubicki W., Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XI**, 39 (1956).

6. Hubicki W., Jusiak S.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XII**, 119 (1957).
 7. Hubicki W., Matysik J., Zychiewicz Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, **XII**, 109 (1957).
 8. Hubicki W., Jusiak S.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, **XIII**, 97 (1958).
 10. Kolthoff I. M., Lingane J. J.: Chem. Rev. **24**, 1 (1939).
 11. Lingane J. J., Kolthoff I. M.: J. Am. Chem. Soc. **61**, 825 (1939)
 12. Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XIII**, 43 (1958).
 13. Matysik J.: Chem. Zvesti, **XVI**, 311 (1962).
 14. Rylich: Collection Czechoslov. Chem. Communs **7**, 288 (1935).
-

РЕЗЮМЕ

На основании проведенных осциллополярографических исследований с помощью поляроскопа Krizik P 576 автор рассматривает осциллополярографические кривые $\frac{dE}{dt} = f(E)$ для безводных растворов солей Zn^{2+} (рис. 1), JO_3^{1-} (рис. 2a) и JO_4^{1-} (рис. 2b) в жидком аммиакате перхлората лития (польское сокращение в тексте работы — ANL).

При обсуждении результатов работы автор проводит анализ осциллополярографического поведения ионов Zn^{2+} в аммиакате перхлората лития, ссылаясь на взгляды Гейровского и Кальводы [3, 4], относящиеся к водным растворам Zn^{2+} . Автор предполагает, что NH_3 в исследуемых растворах ANL играет стабилизирующую роль в отношении иона Zn^{2+} ; обращается внимание на то, что прибавление KJ в среду содержащую ANL не влияет на обратимость процесса восстановления ионов цинка.

Обсуждая осциллополярографическое поведение иодатов и периодатов, автор ссылается на взгляды Хубицкого и Матысика [5], а также Кольтгоффа и Линджейна [10, 11]. Рассматриваются реакции которые могут протекать в моменты появления отдельных изгибов на осциллополярограммах свежих и стареющих растворов $NaJO_3$ и $NaJO_4$ в ANL. Обсуждается также влияние прибавления KJ к исследуемым растворам.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund oszillographischer Messungen, die mit einem Kritzik P 576 Polaroskop ausgeführt wurden, stellt die Verfasserin die erhaltenen oszillographischen Kurven $\frac{dE}{dt} = f(E)$ für wasserfreie Lösungen von Zn^{2+} (Fig. 1), IO_3^{1-} (Fig. 2a) und IO_4^{1-} (Fig. 2b) Salzen in flüssigem Lithiumperchloratammoniakat (ANL) dar.

In der Diskussion der Ergebnisse analysiert die Verf. das Verhalten von Zn^{2+} Ionen in ANL, wobei sie an die Ansätze von Heyrovsky und Kalvoda [3, 4] über wässrige Zn^{2+} Lösungen anknüpft. Die Verf. nimmt an, dass NH_3 in den untersuchten ANL Lösungen eine die Zn^{2+} Ionen stabilisierende Rolle spielt; Sie macht auch darauf aufmerksam, dass ein Zusatz von KI im ANL Milieu keinen Einfluss auf die Umkehrbarkeit des Reduktionsprozesses der Zinkionen ausübt.

In der Interpretation des oszillographischen Verhaltens von IO_3^{1-} und IO_4^{1-} knüpft die Verf. an Äusserungen von Hubicki und Matysik [5], sowie von Kolthoff und Lingane [10, 11] an; Sie gibt eine Darstellung der Reaktionen, die im Augenblick des Auftretens der einzelnen Einschnitte im Oszillogramm frischer und alternder $NaIO_3$ und $NaIO_4$ Lösungen in ANL stattfinden können; Sie beschreibt auch den Einfluss eines KI Zusatzes zu den untersuchten Lösungen.

