

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

Stanisław JUSIAK, Jerzy MATYSIK

**Badania woltamperometryczne i oscylopolarograficzne
w stopionych solach**

**Вольтамперометрические и осциллополярографические исследования
в расплавленных солях**

**Voltamperometrische und oszillopolarographische
Untersuchungen in geschmolzenen Salzen**

W związku z rosnącym znaczeniem procesów elektrochemicznych w stopionych solach ukazała się ostatnio duża ilość prac z zakresu stosowania metod polarograficznych w tych środowiskach. Prace te dają się podzielić na dwie grupy: wykonywane w niższych temperaturach (do ok. 200°C) z zastosowaniem kroplącej elektrody rtęciowej oraz wykonywane w temperaturach wysokich, gdzie elektrodą wskaźnikową jest bądź kropląca elektroda niertęciowa (srebrna, bizmutowa, cynowa i in.), bądź elektroda stała, najczęściej platynowa. Większość badań poświęcona była wykrywaniu i oznaczaniu jonów metali, a tylko niektóre z nich obejmowały analizę zachodzących zjawisk elektrodowych.

W naszej pracy główny nacisk położony został na badanie odwracalności procesów redukcji na rtęciowej mikroelektrodzie. W tym celu posługiwaliśmy się metodą woltamperometrii cyklicznej i oscylopolarografią, gdyż wydaje się, że one dostarczają najpewniejszych informacji o charakterze procesów elektrodowych. Badania przeprowadzaliśmy w stopionej mieszaninie soli o składzie: 66,65 mol % NH_4NO_3 , 25,76 mol % LiNO_3 i 7,55 mol % NH_4Cl . Stop ten zastosowali po raz pierwszy do badań Steinberg i Nachtrieb [1] i stwierdzili, że można w nim uzyskać fale polarograficzne miedzi, bizmutu i niklu. Zakres użytecznych potencjałów jest w tych warunkach niestety dosyć

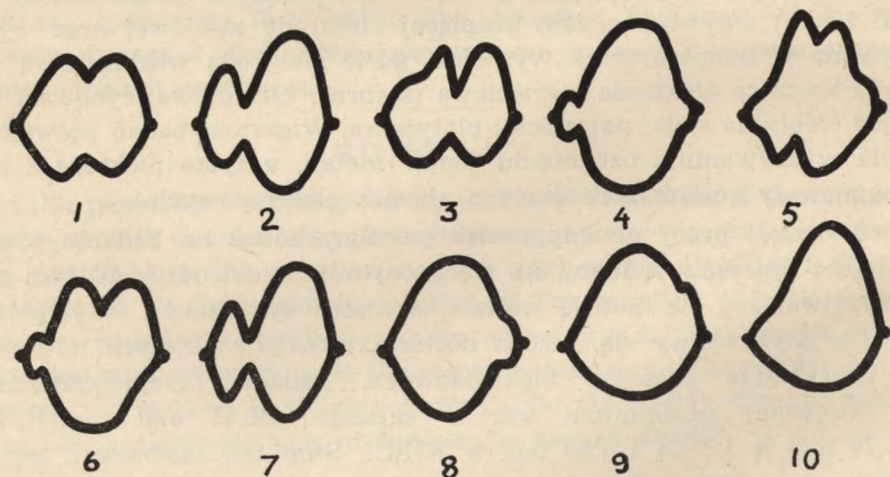
wąski, gdyż wynosi zaledwie 0,8 V. Stosowanie tego stopu natomiast jest bardzo proste, gdyż topi się on w temp. 86,2°C i wszelkie pomiary można prowadzić przy użyciu zwykłych urządzeń polarograficznych.

CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

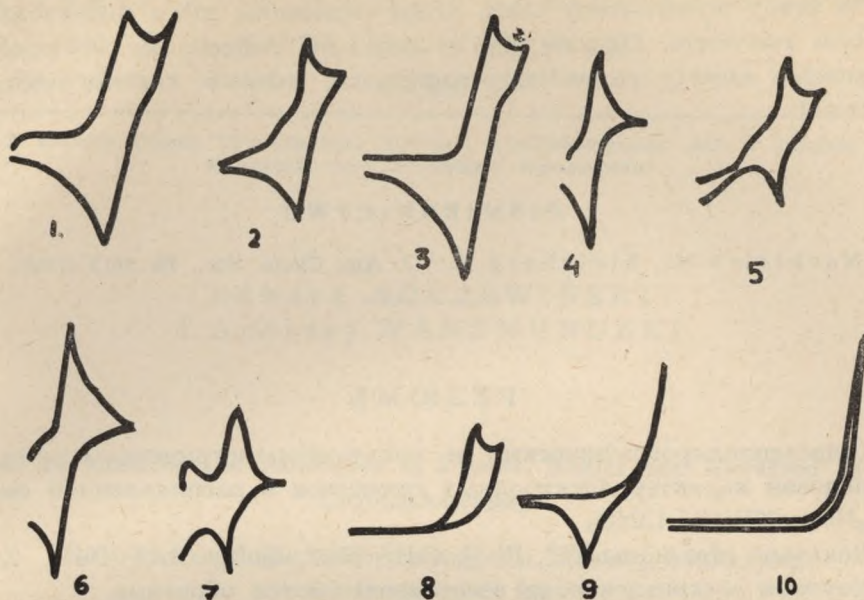
Stosowano oscylograf RFT 1KO 712 z przystawką umożliwiającą rejestrację krzywych w układzie $\frac{dE}{dt} = f(E)$. Do pomiarów polarograficznych i woltamperometrycznych użyty był polarograf V 301. Elektroda odniesienia była we wszystkich pomiarach rtęć na dnie naczynka pomiarowego. Katodę stanowiła w badaniach oscylopolarograficznych i polarograficznych standartowa elektroda kroplowa, a przy pomiarach woltamperometrycznych powierzchnia rtęci w rurce szklanej o średnicy wewnętrznej 1 mm. Szybkość zmian przykładanego potencjału w woltamperometrii wynosiła 5 mV/sek. Pomiary prowadzono w naczynkach Novaka w temp. 120°C stosując łaźnię olejową. Do przyrządzania roztworów używano bezwodnych soli cz. d. a. suszonych nad stężonym H_2SO_4 .

WYNIKI I DYSKUSJA

W pracy przebadane zostały jony Tl^+ , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Bi^{+3} , Sn^{+2} , Sb^{+3} . Stwierdzono, że Tl^+ , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Sn^{+2} , Bi^{+3} , Sb^{+3} i Cu^{+2} redukują się odwracalnie. Dowodzi tego występowanie na oscylopolarogramach symetrycznej pary wcięć i naprzeciwnych szczytów



Ryc. 1 — Oscylopolarogramy roztworów jonów metali w stopionej mieszaninie $NH_4NO_3-NH_4Cl-LiNO_3$; 1 — Tl^+ , 2 — Pb^{+2} , 3 — Cd^{+2} , 4 — Bi^{+3} , 5 — Sn^{+2} , 6 — Sb^{+3} , 7 — Cu^{+2} , 8 — Zn^{+2} , 9 — Co^{+2} , 10 — czysty roztwór podstawowy



Ryc. 2 — Woltamperogramy roztworów jonów metali w stopionej mieszaninie $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—NH}_4\text{Cl—LiNO}_3$; 1 — Tl^+ , 2 — Pb^{+2} , 3 — Cd^{+2} , 4 — Bi^{+3} , 5 — Sn^{+2} , 6 — Sb^{+3} , 7 — Cu^{+2} , 8 — Zn^{+2} , 9 — Co^{+2} , 10 — czysty roztwór podstawowy

na woltamperogramach (ryc. 1, 2). Rotwory Sn^{+2} i Sn^{+4} dają podobne obrazy, co zapewne jest spowodowane utlenianiem Sn^{+2} przez roztwór. Analogiczne zjawisko obserwujemy w przypadku Sb^{+3} i Sb^{+5} . Co^{+2} wykazuje wyraźne ochylenie od odwracalności. Zn^{+2} tworzy symetryczną parę wcięć na oscylogramach natomiast przy metodzie woltamperometrycznej szczyt anodowy nie jest wykształcony. Spowodowane jest to przypuszczalnie utlenianiem przez roztwór metalicznego cynku wydzielonego na elektrodzie. Przemawia za tym fakt gwałtownego rozpuszczania się cynku metalicznego w elektrolicie podstawowym z wydzielaniem gazowego amoniaku. Inne metale, jak miedź, nikiel, kobalt rozpuszczają się w tym stopie znacznie wolniej.

Jak widać, zachowanie większości jonów w omawianym stopie nie odbiega w zasadniczy sposób od ich zachowania w roztworach wodnych. Największą różnicę zauważyć można w przypadku cynku: wydaje się, że proces elektrodowy $\text{Zn}^{+2} \rightarrow \text{Zn}^0$ przebiega w tym elektrolicie odwracalnie. Wcięcie na anodowej gałęzi oscylogramu nie jest zapewne „refleksem”, gdyż jest ono lepiej wykształcone niż katodowe, a ponadto brak jest w dalszej części krzywej wcięcia utlenienia cynku.

W pracy wykonaliśmy także próby oznaczania kilku nitrozwiązków w tym roztworze. Okazało się, że dają one wcięcia na oscylopolarogramach i szczyty na woltamperogramach, jednakże roztwory ich nie są trwałe.

PIŚMIENNICTWO

1. Nachtrieb N., Steinberg M.: J. Am. Chem. Soc., **70**, 2613 (1948).

РЕЗЮМЕ

Осциллополярографическим и вольтамперометрическим методом исследован характер электродных процессов в расплавленной смеси $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—NH}_4\text{Cl—LiNO}_3$.

Доказано, что ионы Ti^+ , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Bi^{+3} , Sn^{+2} , Sb^{+3} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , на ртутном микроэлектроде восстанавливаются обратимо.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde oszillopolarographisch und voltamperometrisch der Charakter von Elektrodenprozessen im geschmolzenen $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—NH}_4\text{Cl—LiNO}_3$ -Gemisch untersucht. Man stellte fest, dass sich die Ti^+ , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Bi^{+3} , Sn^{+2} , Sb^{+3} , Cu^{+2} , Zn^{+2} —Ionen auf der Quecksilber-mikroelektrode reversibel reduzieren.