

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XXXI/XXXII, 14

SECTIO AA

1976/1977

Uniwersytet Iwana Franki we Lwowie

Katedra Chemii Analitycznej

Kierownik: prof. dr Jurij Kuzma

Instytut Chemii UMCS

Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

Kierownik: doc. dr Kazimierz Sykut

Galina LEWICKA, Kazimierz SYKUT

**Specyficzna redukcja lantanowców na kropłowej elektrodzie rtęciowej
w obecności niklu**

Специфическое восстановление лантанидов на РКЭ в присутствии никеля

The Specific Reduction of the Rare Earth Elements on the Mercury Dropping
Electrode in the Presence of Nickel

Przy polarograficznej analizie stopów zawierających w swoim składzie Al, Fe, Co, Ni, Mg, Mn oraz Pr i Nd zaobserwowano w niektórych przypadkach wzrost wielkości pików lantanowców, dochodzący do dziesięciokrotnej ich wartości w porównaniu z wysokością pików lantanowców w czystych roztworach. Po bliższym zbadaniu tego interesującego zjawiska okazało się, że występuje ono, gdy redukcja lantanowca poprzedzona jest redukcją Ni lub Co. Proces redukcji lantanowców odbywa się w tym przypadku na powierzchni rtęci pokrytej uprzednio warstewką tych metali. Obserwowany przy tym dziesięciokrotny wzrost pików lantanowców świadczy o innym przebiegu procesu redukcji, który nazwano „specyficzną redukcją”.

W większości powszechnie stosowanych w polarografii elektrolitów podstawowych nie wykazujących własności kompleksotwórczych nikiel redukuje się nieodwracalnie. Dokładne badania dotyczące przebiegu procesów elektrodowych niklu (Ni^{+2}) na elektrodach rtęciowych zawiera praca Galusa [1].

Nikiel metaliczny charakteryzuje się małą rozpuszczalnością w rtęci, równą $1,5 \cdot 10^{-5}\%$ [2], co praktycznie uniemożliwia powstawanie amalgamatu niklu, w związku z tym zredukowany nikiel tworzy warstewkę na powierzchni rtęci. Korzystając ze wzoru wyprowadzonego przez Kory-

te [4, 3], wykazać można, że elektroda kroplowa ($m=3,22$ mg/sek., $t=2,7$ sek.) przy założeniu pokrycia powierzchniowego $3,42 \cdot 10^{-9}$ mola/cm² niklu, zostaje pokryta monomolekularną warstwą niklu z roztworu o stężeniu niklu równym $1,36 \cdot 10^{-4}$ m/l w czasie równym $7 \cdot 10^{-3}$ sek. (w obszarze prądu dyfuzyjnego). Przy czasie tworzenia kropli, równym 3 sek., można uważać, że procesy katodowe, przebiegające w obszarze prądu dyfuzyjnego niklu, będą się odbywały na warstewce niklu otulającej krople rtęci. Fakt ten, wydaje się, jest przyczyną „specyficznej” redukcji lantanowców i efektów z nią związanych. W celu dokładnego poznania tych efektów badano w pierwszym rzędzie wzajemny wpływ stężenia niklu i lantanowca „Ln” na wielkość efektu oraz możliwości jego analitycznego wykorzystania.

Wpływ jonów niklu na proces redukcji badano na podstawie zmian wysokości pików lantanowca, wywołanych zmianami stężenia zarówno niklu, jak i lantanowca w roztworach podstawowych 0,1 N LiCl, KCNS, KJ, jako następujące zależności funkcjonalne:

$$i_{1,p} = f(C_{Ni})/C_{Ln} \quad C_{Ln} = \text{const} \quad (1)$$

$$i_{2,p} = f(C_{Ln})/C_{Ni} \quad C_{Ni} = \text{const} \quad (2)$$

W przypadku roztworu podstawowego 0,1 N LiCl stężenia niklu i lantanowca (mol/l) zawarte były w przedziałach:

$$1,36 \cdot 10^{-4} < C_{Ni} < 1,36 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{Ln} = (3 \pm 2) \cdot 10^{-4}$$

oraz

$$6 \cdot 10^{-6} < C_{Ln} < 4 \cdot 10^{-4}$$

$$C_{Ni} = (5 \pm 3) \cdot 10^{-4}$$

Zależności te zbadano dla wszystkich (14) lantanowców w roztworach podstawowych 0,1 N LiCl, 0,1 N KCNS, 0,1 N KJ. pH roztworów zawarte było w granicach $4,6 \pm 0,2$. Nikiel w roztworze 0,1 N LiCl daje dobrze wykształcone polarogramy i polarograficzne krzywe pochodne, potencjał półfali wynosi: $E_{1/2} = -1,14$ v.

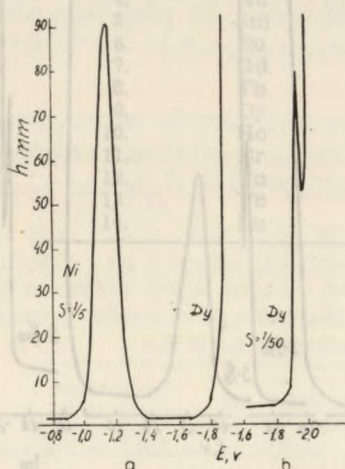
W obszarze stężeń Ni: $3,12 \cdot 10^{-5}$ — $2,36 \cdot 10^{-3}$ mol/l zachowana jest liniowa zależność między i_d i c. Równoczesna obecność jonów niklu i lantanowców w roztworze 0,1 N LiCl prowadzi do znacznego wzrostu prądu dyfuzyjnego lantanowców. Jeżeli stężenie Ni i lantanowców jest jednakowego rzędu ($5 \cdot 10^{-4}$ m/l), to praktycznie uniemożliwia to rejestrację całego polarogramu przy jednej czułości (Ni należy zapisywać przy czułości $S=1/5$, a Ln przy $S=1/50$).

Efekt ten, charakterystyczny dla wszystkich lantanowców (oprócz Eu i Yb), przedstawiono na przykładzie równoczesnej redukcji jonów Ni^{2+} i Dy^{3+} na KER (ryc. 1).

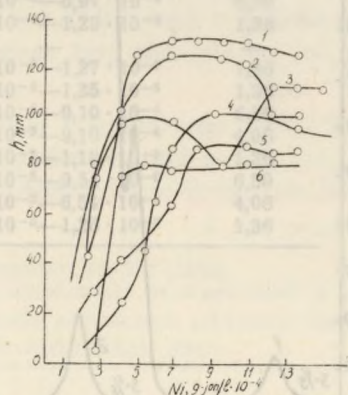
Pierwsza, przedstawiona uprzednio, zależność funkcjonalna pozwala na określenie optymalnego stężenia niklu. Przebieg pierwszej zależności

funkcjonalnej na przykładzie Er, Gd, Ce, Tu, Lu, Nd — optymalne wartości stężenia niklu odpowiadają ustalonej (plato) wartości prądu pikowego i mają określone wartości dla każdego lantanowca — przedstawiono na ryc. 2.

Przy ustalaniu optymalnego stężenia brano także pod uwagę najlepszą jakość otrzymywanego polarogramu. Wartości optymalnych stężeń Ni dla poszczególnych lantanowców zestawiono w tab. 1.



Ryc. 1. Polarograficzna krzywa pochodna rozkładu $3,74 \cdot 10^{-4}$ g-jon/l Dy w obecności $9,32 \cdot 10^{-4}$ g-jon/l Ni w 0,1 N LiCl; a — $S=1/5$, b — przedstawiono tylko krzywą Dy, $S=1/50$



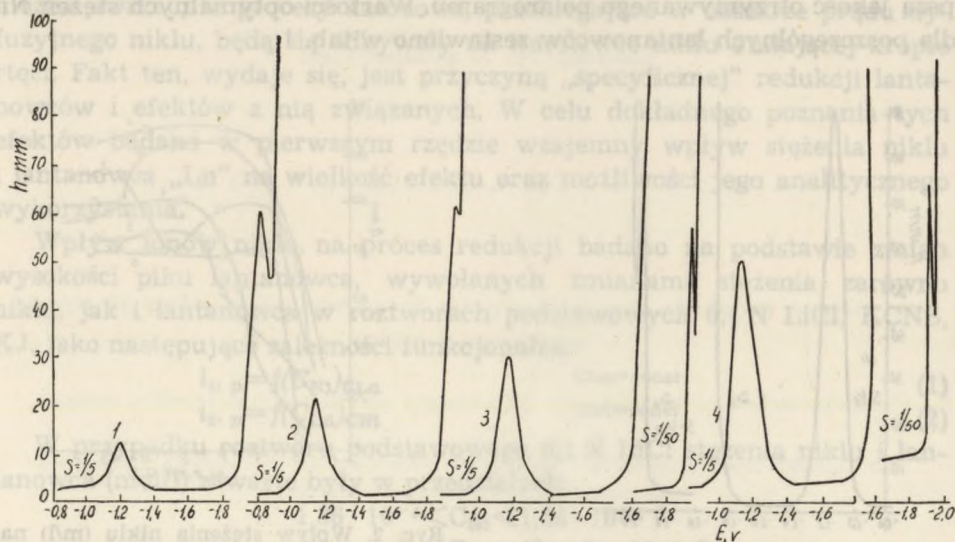
Ryc. 2. Wpływ stężenia niklu (m/l) na wysokość pików lantanowców (g-jon/l), $S=1/50$; 1 — $(Er^{3+})=5,63 \cdot 10^{-4}$, 2 — $(Ce^{3+})=5,64 \cdot 10^{-4}$, 3 — $(Gd^{3+})=3,82 \cdot 10^{-4}$, 4 — $(Tu^{3+})=4,58 \cdot 10^{-4}$, 5 — $(Lu^{3+})=4,52 \cdot 10^{-4}$, 6 — $(Nd^{3+})=4,98 \cdot 10^{-4}$

Tab. 1. Porównawcze zestawienie potencjałów pików, obszaru stężeń liniowych zależności pomiędzy wysokością pików a stężeniem lantanowców w obecności optymalnego stężenia Ni w roztworach 0,1 N LiCl

Lp.	Pierwiastek	$-Ep_1$ V	pH	Obszar stężeń lantanowców g-jon/l	Optymalne stężenie Ni 10^4 g-jon/l
1.	La	2,01	4,50—4,70	$1,09 \cdot 10^{-6}$ — $2,18 \cdot 10^{-5}$	3,03
2.	Ce	1,98	4,45—4,65	$9,40 \cdot 10^{-6}$ — $9,40 \cdot 10^{-5}$	9,18
3.	Pr	1,96	4,50	$8,40 \cdot 10^{-6}$ — $3,32 \cdot 10^{-5}$	5,44
4.	Nd	1,96	4,50	$4,96 \cdot 10^{-6}$ — $9,95 \cdot 10^{-5}$	6,30
5.	Sm	1,86	4,50	$2,58 \cdot 10^{-6}$ — $2,18 \cdot 10^{-5}$	5,44
6.	Gd	1,92	4,50	$6,35 \cdot 10^{-6}$ — $1,27 \cdot 10^{-5}$	6,30
7.	Tb	1,94	4,50	$2,69 \cdot 10^{-6}$ — $1,38 \cdot 10^{-5}$	6,30
8.	Dy	1,94	4,30—4,50	$1,24 \cdot 10^{-6}$ — $4,48 \cdot 10^{-5}$	9,32
9.	Ho	1,94	4,50	$9,10 \cdot 10^{-6}$ — $3,60 \cdot 10^{-5}$	2,72
10.	Er	1,93	4,50	$8,44 \cdot 10^{-6}$ — $5,63 \cdot 10^{-5}$	4,08
11.	Tu	1,92	4,50	$9,54 \cdot 10^{-6}$ — $9,54 \cdot 10^{-5}$	9,52
12.	Lu	1,92	4,40	$6,39 \cdot 10^{-6}$ — $7,40 \cdot 10^{-5}$	9,52

Typowy przebieg krzywych pochodnych lantanowców w zależności od stężenia Ni na przykładzie Nd przedstawiono na ryc. 3.

Obszar stężeń lantanowca, w którym zachowana jest liniowa zależność wielkości prądu pikowego od stężenia dla poszczególnych lantanowców, zestawiono w tab. 1.



Ryc. 3. Polarograficzne krzywe pochodne neodymu $\text{Nd}^{3+} = 4,88 \cdot 10^{-4}$ m/l w obecności niklu: 1 — $1,36 \cdot 10^{-4}$ g-jon/l Ni^{2+} , 2 — $2,72 \cdot 10^{-4}$ g-jon/l Ni^{2+} , 3 — $4,08 \cdot 10^{-4}$ g-jon/l Ni^{2+} , 4 — $6,3 \cdot 10^{-4}$ g-jon/l Ni^{2+}

Zależność wysokości pików Nd od jego stężenia w 0,1 N LiCl w obecności $6,3 \cdot 10^{-4}$ g-jon/l Ni^{2+} , $S=1/5$ przedstawiono na ryc. 4.

Wpływ jonów niklu na przebieg procesu specyficznej redukcji lantanowców w 0,1 N KCNS można określić tak jak w roztworze 0,1 N LiCl dla stężeń niklu i lantanowca zawartych w przedziałach:

$$1,36 \cdot 10^{-4} < C_{\text{Ni}} < 8,2 \cdot 10^{-4}$$

$$C_{\text{Ln}} = (3 \pm 2) \cdot 10^{-4}$$

oraz

$$9,5 \cdot 10^{-6} < C_{\text{Ln}} < 1,49 \cdot 10^{-4}$$

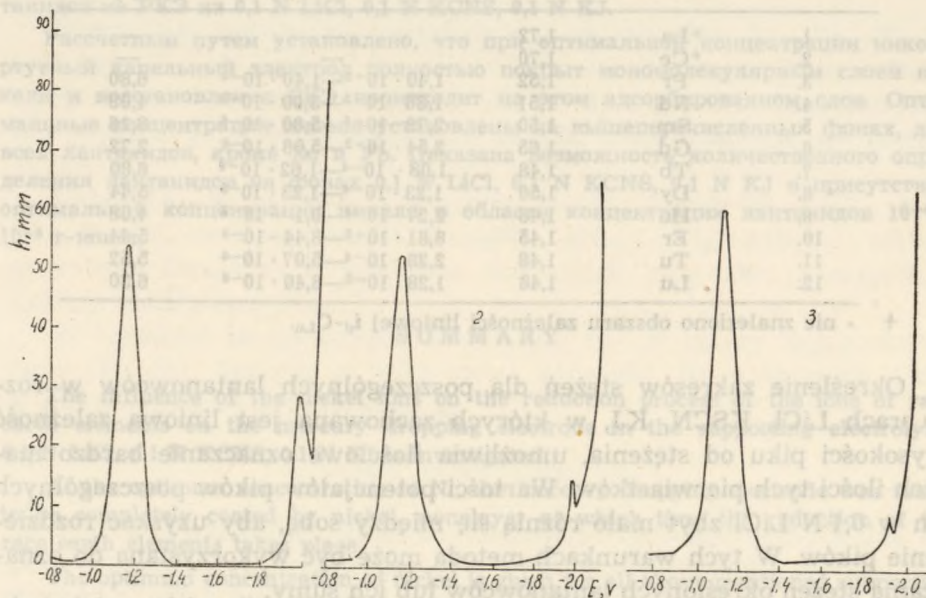
$$C_{\text{Ni}} = (4 \pm 2) \cdot 10^{-4}$$

W rodankowych roztworach (0,1 N KCNS) nikiel daje polarogramy $i-E$, $di/dE-E$ o $E_{1/2} = -0,65$ v. W obszarze stężeń niklu $2,05 \cdot 10^{-3} - 1,52 \cdot 10^{-5}$ g-jon/l zachowana jest liniowa zależność między i_d i C_{Ni} .

Wartości optymalnych stężeń Ni dla poszczególnych lantanowców oraz obszar stężeń lantanowców, w którym zachowana jest liniowa zależność wielkości prądu pikowego od stężenia zestawiono w tab. 2.

Tab. 2. Porównawcze zestawienie potencjałów pików, obszaru stężeń liniowych zależności pomiędzy wysokością pików a stężeniem lantanowców w obecności optymalnych stężeń Ni w roztworze 0,1 N KCNS

Lp.	Pierwiastek	-Ep v	Obszar stężeń Ln g-jon/l	Optymalne stężenie 10 ⁴ g-jon/l
1.	La	—	—	—
2.	Ce	1,70	—	—
3.	Pr	1,65	$6,45 \cdot 10^{-4}$ — $1,66 \cdot 10^{-5}$	6,80
4.	Nd	1,64	$5,97 \cdot 10^{-5}$ — $5,97 \cdot 10^{-6}$	6,80
5.	Sm	1,68	$1,49 \cdot 10^{-4}$ — $1,29 \cdot 10^{-5}$	1,36
6.	Eu	0,68	—	—
7.	Gd	1,68	$6,36 \cdot 10^{-5}$ — $1,27 \cdot 10^{-5}$	1,36
8.	Tb	1,68	$5,39 \cdot 10^{-5}$ — $1,35 \cdot 10^{-5}$	1,36
9.	Dy	1,62	$5,40 \cdot 10^{-5}$ — $9,10 \cdot 10^{-6}$	6,80
10.	Ho	1,72	$5,46 \cdot 10^{-5}$ — $9,10 \cdot 10^{-6}$	4,08
11.	Er	1,73	$6,78 \cdot 10^{-5}$ — $1,18 \cdot 10^{-5}$	1,36
12.	Tu	1,68	$5,72 \cdot 10^{-5}$ — $9,54 \cdot 10^{-6}$	6,80
13.	Yb	1,45	$4,80 \cdot 10^{-3}$ — $6,54 \cdot 10^{-4}$	4,08
14.	Lu	1,65	$5,12 \cdot 10^{-5}$ — $1,28 \cdot 10^{-5}$	1,36



Ryc. 4. Zależność wysokości pików neodymu od jego stężenia w 0,1 N LiCl w obecności $6,3 \cdot 10^{-4}$ g-jon/l niklu, $S=1/5$; 1 — $4,98 \cdot 10^{-5}$ g-jon/l Nd^{3+} , 2 — $1,99 \cdot 10^{-5}$ g-jon/l Nd^{3+} , 3 — $9,95 \cdot 10^{-6}$ g-jon/l Nd^{3+}

Wpływ jonów niklu na przebieg procesu specyficznej redukcji lantanowców w 0,1 N KJ zbadano w następującym przedziale stężeń:

$$1,36 \cdot 10^{-4} < C_{Ni} < 8,2 \cdot 10^{-4}$$

$$C_{Ln} = (4 \pm 1) \cdot 10^{-4}$$

oraz

$$9,1 \cdot 10^{-6} < C_{Ln} < 1,23 \cdot 10^{-4}$$

$$C_{Ni} = (5 \pm 3) \cdot 10^{-4}$$

Nikiel, redukując się w roztworach 0,1 N KJ, daje piki na krzywych pochodnych o $E_p = -0,75$ V i liniowa zależność wysokości pików tego pierwiastka od stężenia jest zachowana w obszarze stężeń $5,44 \cdot 10^{-3} \div 6,75 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Wartość optymalnych stężeń niklu dla poszczególnych lantanowców i obszar stężeń lantanowców, w których zachowana jest liniowa zależność wielkości prądu pików od stężenia dla poszczególnych lantanowców, zestawiono w tab. 3.

Tab. 3. Porównawcze zestawienie potencjałów pików, obszaru stężeń liniowych zależności pomiędzy wysokością pików a stężeniem lantanowców w obecności optymalnych stężeń niklu w roztworze podstawowym 0,1 N KJ

Lp.	Pier-wiastek	$-E_p$ V	Obszar stężeń Ln g-jon/l	Optymalne stężenie Ni 10^4 g-jon/l
1.	+La	1,72	—	—
2.	+Ce	1,70	—	—
3.	Pr	1,52	$1,40 \cdot 10^{-5} - 1,40 \cdot 10^{-6}$	6,80
4.	Nd	1,51	$1,36 \cdot 10^{-5} - 3,90 \cdot 10^{-6}$	4,08
5.	Sm	1,50	$2,72 \cdot 10^{-5} - 5,80 \cdot 10^{-6}$	8,16
6.	Gd	1,65	$2,54 \cdot 10^{-5} - 5,08 \cdot 10^{-6}$	2,72
7.	Tb	1,48	$1,08 \cdot 10^{-4} - 1,62 \cdot 10^{-6}$	6,80
8.	Dy	1,50	$1,23 \cdot 10^{-4} - 1,23 \cdot 10^{-5}$	5,44
9.	Ho	1,48	$2,27 \cdot 10^{-4} - 9,1 \cdot 10^{-6}$	4,08
10.	Er	1,45	$8,81 \cdot 10^{-5} - 8,44 \cdot 10^{-6}$	5,44
11.	Tu	1,48	$2,28 \cdot 10^{-4} - 5,07 \cdot 10^{-6}$	5,52
12.	Lu	1,48	$1,28 \cdot 10^{-5} - 6,40 \cdot 10^{-6}$	6,30

+ — nie znaleziono obszaru zależności liniowej $i_d - C_{Ln}$.

Określenie zakresów stężeń dla poszczególnych lantanowców w roztworach LiCl, KSCN, KJ, w których zachowana jest liniowa zależność wysokości pików od stężenia, umożliwia ilościowe oznaczanie bardzo małych ilości tych pierwiastków. Wartości potencjałów pików poszczególnych Ln w 0,1 N LiCl zbyt mało różnią się między sobą, aby uzyskać rozdzielanie pików. W tych warunkach metoda może być wykorzystana do oznaczania stężeń określonych lantanowców lub ich sumy.

Roztwory podstawowe 0,1 N KSCN i 0,1 N KJ bardziej różnicują potencjały. W roztworach tych istnieje możliwość identyfikacji i oznaczania niektórych lantanowców obok siebie.

Przeprowadzane badania nad mechanizmem procesu wskazują na jego złożoność i zróżnicowanie zależne nie tylko od roztworu podstawowego, ale i przynależności lantanowca do określonej grupy.

Wielkość prądu pikowego uwarunkowana jest procesami dyfuzyjnymi ze znacznym udziałem procesów kinetycznych i katalitycznych.

Zaobserwowano także procesy adsorpcyjne oraz tworzenie warstewek prowadzących do częściowego blokowania powierzchni elektrody. Zagadnieniu temu poświęcona będzie odrębna publikacja.

PIŚMIENNICTWO

1. Galus Z.: Praca habilitacyjna, Uniwersytet Warszawski (1966).
2. Гавзе М. Н.: Взаимодействие ртути с металлами и сплавами. Изд. Наука, Москва 1966, 25.
3. Koryta J.: Chem. listy 47, 340 (1953).
4. Koryta J.: Collection Czechoslov. Chem. Commun 18, 206 (1953).

РЕЗЮМЕ

Исследовано влияние ионов никеля на процесс восстановления ионов лантанидов на РКЭ на 0,1 N LiCl, 0,1 N KCNS, 0,1 N KJ.

Расчетным путем установлено, что при оптимальной концентрации никеля ртутный капельный электрод полностью покрыт мономолекулярным слоем никеля и восстановление РКЭ происходит на этом адсорбированном слое. Оптимальные концентрации никеля установлены на вышеперечисленных фонах, для всех лантанидов, кроме Eu и Yb. Показана возможность количественного определения лантанидов на фонах 0,1 N LiCl, 0,1 N KCNS, 0,1 N KJ в присутствии оптимальной концентрации никеля в области концентрации лантанидов 10^{-4} — 10^{-6} г-ион/л.

SUMMARY

The influence of the nickel ions on the reduction process of the ions of rare earth elements on the mercury dropping electrode in the supporting electrolytes 0,1 N LiCl, 0,1 N KCNS, 0,1 N KI is investigated.

At the optimum concentration of Ni, the mercury dropping electrode was found to be completely coated by nickel monolayer at which time the reduction of the rare earth elements takes place.

The optimum concentration of nickel is given for all above mentioned supporting electrolytes and for all lanthanides, except Eu and Yb.

The quantitative determination of the rare earth elements ranging from 10^{-4} to 10^{-6} g-ion/l at the optimum nickel concentration in the supporting electrolytes 0,1 N LiCl, 0,1 N KCNS, 0,1 N KI is shown to be possible.

