

CCA-198

Polarografsko određivanje međustepena kod katodnih i anodnih reakcija*

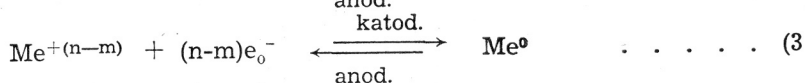
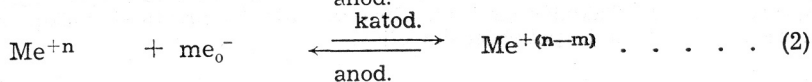
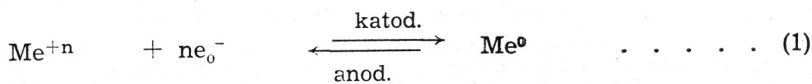
Lj. Duić,** Z. Kovač*** i B. Lovreček

Zavod za fizikalnu kemiju Tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

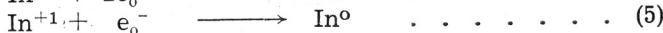
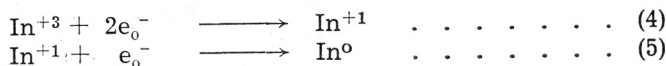
Primljeno 24. rujna 1960.

Izvršena su polarografska ispitivanja otopina, koje rezultiraju kod anodičkog otapanja indij-metala, odnosno kod redukcije četve-rovalentnog germanija. Dobiveni polarogrami mogli su indicirati postojanje valentnih stanja između stabilnoga viševalentnog iona i nulvalentnoga metala. Na taj način ustanovljena je prisutnost nestabilnoga, vjerojatno jednovalentnoga, iona indija, a u drugom slučaju nestabilnoga, vjerojatno dvovalentnoga, iona germanija.

Elektrokemijski procesi redukcije i oksidacije mogu prelaziti preko međustepena, kojih valencija leži između početnoga i konačnoga stanja. Tako katodna redukcija viševalentnih metalnih iona, kao i anodička oksidacija metala u viševalentni ion često uključuje više od jednog stepena. Sumarna reakcija prikazana jednadžbom (1) teče u takvom slučaju zaista preko dvije ili više reakcija, kako je prikazano jedndžbama (2) i (3):



U svojim elektrokemijskim ispitivanjima katodnoga ponašanja indija Kangro i Weingärtner¹ izražavaju vjerojatnost, da i indij prilikom redukcije prelazi iz stabilnog In^{+3} iona u In^0 preko nekog međuvalentnoga iona, konkretno preko In^{+1} , dakle:



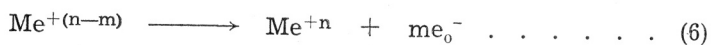
U koliko se takav nestabilni ion ipak do neke mjere, makar i prolazno gomila, postoji mogućnost, da se on dokaže polarografskom metodom. U takvim se slučajevima dobivaju anodni valovi, koji jednoznačno dokazuju prisutnost

* Referirano na I Kongresu za čistu i primijenjenu kemiju Jugoslavije.

** Sada: Zavod za rudarsku kemiju Tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

*** Sada: University of Pennsylvania, Philadelphia Pa. USA

iona s valencijom, koja se nalazi između početnoga i konačnoga stanja, t. j. na kapajućoj živinoj elektrodi odvija se slijedeća reakcija:



Navedena metoda iskušana je na dva sistema, za koja su postojale neke indikacije odnosno kontradiktorni podaci za stvaranje i postojanje takvih nestabilnih međuvalentnih stanja⁴⁻⁵. To su bili redukcija četverovalentnoga germanija u vodenim otopinama i anodno otapanje, t. j. oksidacija metalnog indija do konačnoga trovalentnog stanja.

EKSPERIMENTALNI DIO

Aparatura. Aparatura se sastojala od:

1) staklene ćelije, 2) električnog kruga za polarizaciju, 3) uređaja za polarografiranje.

Staklena aparatura. Staklene aparature za oba mjerenja bile su slične i sastojale su se od trodjelne ćelije, odijeljene staklenim pipcima. U centralnom dijelu ćelije nalazilo se:

a) kod ispitivanja germanija: kapajuća Hg-elektroda, Pt-elektroda, cjevčica za dovod dušika, cjevčica sa zaporom za izlaz dušika; dno ćelije bilo je prekriveno živom.

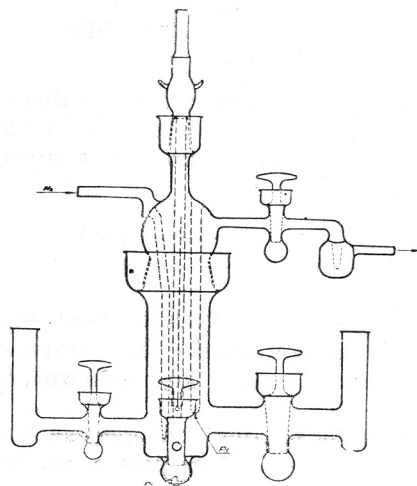
b) kod ispitivanja indija: kapajući Hg-elektroda, Pt-elektroda, In-elektroda te cjevčica za dovod dušika i cjevčica sa zaporom za izlaz dušika.

U jednom kraju ćelije nalazila se zasićena kalomel-elektroda, a u drugom Pt-protuelektroda za polarografiranje.

Polarizacija. Polarizacija, t. j. katodna redukcija, odnosno anodna oksidacija, vršena je s konstantnom gustoćom struje iz cijevnog ispravljača.

Polarografski uređaj. Polarografski uređaj se od konvencionalnoga razlikovao u toliko, što kao protuelektroda nije služila masa žive, nego je napon narinut preko pomoćne elektrode u jednom od krakova staklene aparature, a potencijal kapajuće živine elektrode posebno je mjereno cijevnim voltmetrom.

Izvedba pokusa. Germanij. Staklena ćelija bila je izrađena od Pyrex stakla, a pipci na njoj rađeni su tako, da se brtve vodom, odnosno donji dijelovi ispitivanim otopinama (slika 1). Također su i svi ubrušeni dijelovi brtvljeni vodom. Za dovod plina do ćelije služila je polietilenska cijev.



Slika 1. Aparatura za ispitivanje redukcije četverovalentnoga germanija.

Na dno centralnog dijela aparature stavljana je živa preko Pt-kontakta. Daljnjim kapanjem žive iz kapilare povisivao se njezin nivo, ali se površina nije mijenjala, tako da se mogla održavati konstantna gustoća struje. U aparaturu su stavljene uvijek iste količine otopine. Sva mjerenja vršena su u termostatu kod $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

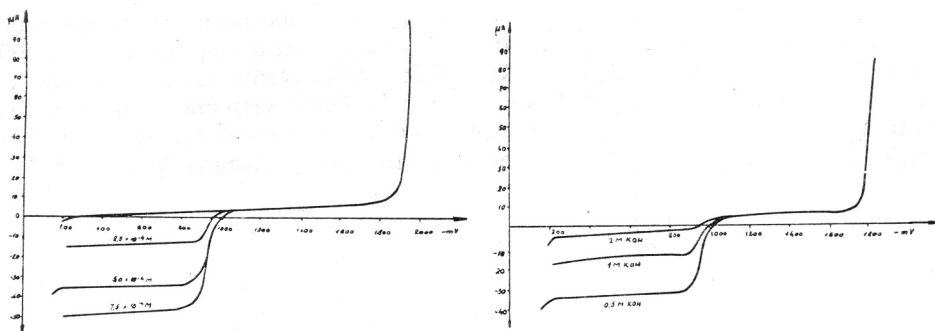
Otopina je prije mjerenja ostavljena, da se stabilizira u struji dušika do konstantnoga potencijala Pt-elektrode. Tada je otopina ponovo polarografirana. Nakon polarografiranja uključena je struja polarizacije gustoće 20 mA/cm^2 . Anodni prostor od katodnog bio je za vrijeme elektrolize odijeljen zatvorenim pipcem. Nakon dva sata obustavljena je polarizacija, i otopina je ponovo polarografirana.

Indij. Sva mjerenja vršena su u čeliji od Jena-stakla, kojoj se centralni dio zatvarao gumenim čepom. Mjerenja su vršena kod sobne temperature i u struji dušika (osim polarografiranja). Prije mjerenja otopina je ostavljena da se stabilizira u struji dušika do konstantnoga potencijala Pt-elektrode. Tada je otopina polarografirana, a zatim je uključena struja polarizacije ($i = 5 \text{ mA}$, $D_a = 1,25 \text{ mA/cm}^2$). Nakon pola sata obustavljena je struja polarizacije i prolaz dušika, i otopina je ponovo polarografirana. Iza toga je još kroz jedan sat nastavljeno polariziranje uz istu gustoću struje. Nakon ponovljenoga polarografiranja, kroz otopinu je pola sata provoden zrak, a zatim dušik do uspostavljanja konstantnoga potencijala Pt-elektrode. Tada je otopina ponovno polarografirana. Posljednje polarografiranje vršeno je nakon sat i pol stajanja metalnoga indija u otopini uz prolaz dušika.

Promjena potencijala Pt-elektrode mjerena je prije svakog polarografiranja.

REZULTATI

Germanij. Ispitivane su alkalne otopine germanijeva dioksida. Mjerenja su vršena u otopinama: $2,5$, 5 i $7,5 \times 10^{-4} \text{ M GeO}_2$ u $0,5 \text{ M KOH}$. Polarogrami navedenih otopina pokazuju jasno definirani anodni val (slika 2).



Slika 2. Polarogrami dobiveni ispitivanjem u $2,5$, 5 i $7,5 \times 10^{-4} \text{ M GeO}_2$.

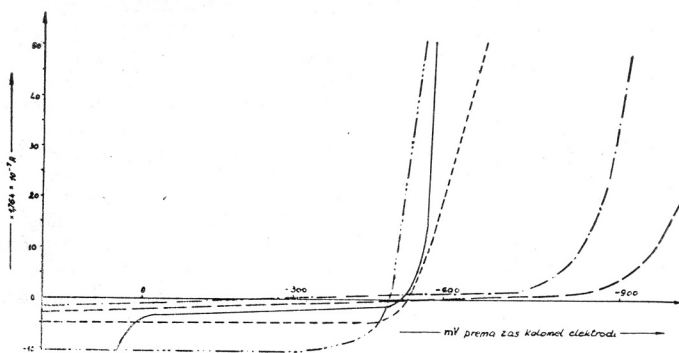
Slika 3. Smanjenje anodičkog vala s povećanjem koncentracije lužine u otopini.

Skok potencijala Pt-elektrode prema zasićenoj kalomel-elektrodi, za vrijeme prolaza struje polarizacije, opažen je u svim ispitivanim otopinama. U otopini $0,5 \text{ M KOH}$ bez GeO_2 nije zapažena promjena potencijala, a polarografiranjem se nije dobio anodni val.

Otopine iste koncentracije GeO_2 , pokazuju smanjenje anodnoga vala uz povećanje koncentracije lužine u otopini (slika 3.).

Indij. Ispitivanja anodnog otapanja indija vršena su u 1 N otopinama kiselina (HCl , H_2SO_4 , HClO_4) i njihovih soli (KCl , Na_2SO_4 i zas. KClO_4), jer se željelo ispitati utjecaj aniona i pH na anodno otapanje indija, odnosno na njegovo polarografsko ponašanje.

- Iz rezultata prikazanih na slici 4. vidljivo je:
1. da je prilikom polarografiranja dobiven anodni val u 1N otopinama Na_2SO_4 i zas. KClO_4 ,
 2. da je pomak potencijala katodnoga vala zapažen u otopinama 1N sumporne i perklorne kiseline,
 3. da ispitivanjima u 1N KCl i 1N HCl nije dobiven niti anodni val niti pomak potencijala katodnoga vala.

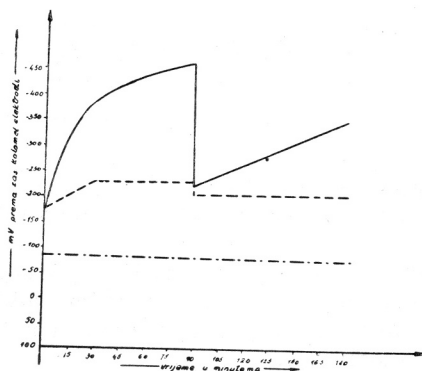


Slika 4. Polarogrami dobiveni nakon sat i pol anodne polarizacije uz $D_a = 1,25 \text{ mA/cm}^2$.

Legenda:

-----	1N Na_2SO_4	-----	zas. KClO_4
————	1N KCl i HCl	-----	1N HClO_4
-----	1N H_2SO_4		

Izrazite promjene potencijala Pt-elektrode, mjerene prema zasićenoj kalomel-elektrodi prije svakog polarografiranja, opažene su u otopinama 1N Na_2SO_4 i zas. KClO_4 , a manje u HClO_4 i KCl . Nakon provođenja zraka i dušika potencijal Pt-elektrode u otopini pada skoro do početne vrijednosti, a stajanjem metalnog indija opet raste, ali manje, nego li uz provođenje struje polarizacije. Promjena potencijala u ovisnosti o vremenu prikazana je na slici 5.



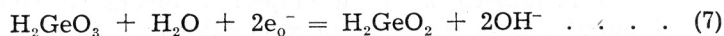
Slika 5. Promjena redoks potencijala s vremenom.

Legenda: ————— 1N Na_2SO_4 ----- 1N KCl ----- 1N HCl

DISKUSIJA

Germanij. Dobiveni jasno definirani anodni val je posljedica postojanja jednoga niževalentnog iona, koji nastaje katodnom redukcijom viševalentne

forme germanija. Prema elektronskoj konfiguraciji može se pretpostaviti, da se stvara dvovalentni germanij, koji može nastati prema sljedećoj reakciji:



a ovaj može dalje disproporcionirati prema jednadžbi:



I zaista je opaženo, da otopina duljom elektrolizom, odnosno stajanjem u struji dušika, postaje siva i postepeno se izlučuje crni talog u formi finih čestica suspendiranih u otopini, vjerojatno elementarnog germanija, koji se stvara prema jednadžbi (8).

Produženjem vremena struje polarizacije od dva sata na 15 minuta više, nisu primjećene nikakve promjene u visini anodnoga vala. Međutim, ako se vrijeme prolaza struje polarizacije produži za 4, 5 do 10 sati, dolazi do znatnoga izlučivanja germanija.

Eksperimenti su također pokazali, da je visina anodnoga vala u nekom području ovisna o početnoj koncentraciji GeO_2 u otopini. To ukazuje na mogućnost primjene ove metode u svrhu kvantitativnoga analitičkog određivanja germanija.

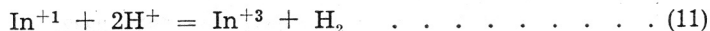
Indij. Dobiveni jasni anodni valovi u otopinama Na_2SO_4 i KClO_4 , vjerojatno su posljedica oksidacije niževalentnoga iona indija u njegov stabilni oblik In^{3+} , što bi se moglo prikazati sljedećom reakcijom:



Nastali In^{+1} također može u otopinama sulfata i perklorata disproporcioniranjem dati neutralni atom indija i ion In^{+3} prema jednadžbi:



ili reakcijom s prisutnim H^+ ionima, vodik i In^{+3} .



Pretpostavka, da dolazi do disproporcioniranja, mogla bi također protumačiti stvaranje kristaličnih čestica, zapaženih kod anodnoga otapanja indija u tim otopinama.

Nepojavljivanje anodičkog vala i izostanak pojavljivanja čestica kristaličnoga karaktera dokazuje, da se pri otapanju indija u otopini KCl ne gomila jednostavni In^{+1} ion.

Pojava anodičkog vala u prisutnosti sulfat- i perklorat-ionu, a nenastajanje toga vala u prisutnosti klorid-ionu u suglasnosti je sa rezultatima, koje navodi Piontelli⁶, da inhibitorsko djelovanje aniona za indij kod anodičke polarizacije (kod njega uz gustoću struje od $5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) raste ovim redom: $\text{Cl}^{-1} < \text{SO}_4^{-2} < \text{BF}_4^{-1} < \text{ClO}_4^{-1}$. Ovi podaci podudaraju se s rezultatima dobivenim u ovim ispitivanjima, gdje inhibitorsko djelovanje otopina raste istim redom: $\text{Cl}^{-1} < \text{SO}_4^{-2} < \text{ClO}_4^{-1}$.

Bilo bi logično zaključiti, da sulfat- i perklorat-anioni usporuju oksidaciju In^{+1} u In^{+3} dovoljno, da bi se stvorila koncentracija In^{+1} iona u količinama, koje se mogu polarografski dokazati. U prisutnosti klorid-ionu ta se oksidacija

vrši nesmetano, te polarografskom metodom ne možemo dokazati stvaranje In^{+1} iona u otopinama KCl.

Stajanjem metalnoga indija u otopini, dobiveni su anodički valovi u prisutnosti sulfat- i perklorat-ionu, premda daleko manji, nego li provođenjem struje polarizacije. Također promjena potencijala Pt-elektrode ukazuje na to, da je u otopini prisutna neka količina niževalentnoga indijeva iona.

Kod ispitivanja anodnoga otapanja u 1N kiselinama: HCl, H_2SO_4 i HClO_4 , nisu ni u jednom slučaju dobiveni anodički valovi. Ispitivanja u HCl nisu pokazala nikakvu uočljivu razliku od rezultata dobivenih kod provođenja pokusa u 1N KCl. Vjerojatno je, da u tom slučaju nije došlo ni do kakve promjene mehanizma reakcije. Međutim, veliki utjecaj pH opaža se iz rezultata dobivenih ispitivanjima u 1N H_2SO_4 i 1N HClO_4 . Ni u ovim slučajevima nema anodnoga vala, ali je izostao katodni val indija kod svoje uobičajene vrijednosti. Možemo zaključiti, da je u ovim slučajevima došlo do promjene mehanizma reakcije i da je val, koji se ovdje pojavljuje u negativnijem području, u stvari val vodika sa nešto sniženom prenapetošću. Takav bi zaključak bio i u suglasnosti s rezultatima, koje su kod svojih ispitivanja dobili Kangro i Weingärtner.¹

ZAKLJUČAK

Kako je vidljivo iz naprijed navedenih rezultata, redukcijom četverovalentnog germanija u alkalnim otopinama stvara se dvovalentni germanij.

Nastali germanijev ion je u tim otopinama nestabilan, ali postoji dovoljno dugo, da ga se polarografski može dokazati.

Iz navedenih rezultata također je vidljivo, da se polarografskom metodom može dokazati u nekim otopinama prisutnost niževalentnoga indijeva iona.

Elektronska konfiguracija indija sa dva s- i jednim p-elektronom u O ljusci nameće zaključak, da je niževalentni ion In^{+1} .

LITERATURA

1. W. Kangro i Fr. Weingärtner, *Z. Electrochem.* **58** (1954) 505.
2. A. Hantzsch, *Z. anorg. Chem.* **30** (1902) 316.
3. D. A. Everest i H. Terrey, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2282.
4. M. Green i P. H. Robinson, *J. Electrochem. Soc.* **106** (1959) 253.
5. N. de Zoubov, E. Deltombe i M. Pourbaix, *Cebelcor, Rapport technique* № 27 (1955).
6. Citirano prema: H. Fischer, *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*, Springer Verlag (1954) str. 254.

ABSTRACT

Polarographic Detection of Intermediaries in Cathodic and Anodic Reactions

Lj. Duić, Z. Kovač, and B. Lovreček

Solutions resulting from anodic dissolution of indium and cathodic reduction of tetravalent germanium have been studied by polarography. In two cases polarograms obtained indicated the existence of unstable valency states intermediate between the stable polyvalent ion and the null-valent metal, an ion of lower valency, probably monovalent in the case of indium and a probably divalent ion in the case of germanium.