

CCA-145

546.817:545.33:546.151-145

## O polarografskom vladanju olova u otopinama jodida\*

V. Klemenčić\*\* i I. Filipović

Zavod za anorgansku kemiju Tehnološkog fakulteta  
Sveučilišta u Zagrebu

Primljeno 10. travnja 1959.

Otopine olova koje sadrže jodid u koncentraciji od oko 0,01 do 1,5 M pokazuju na polarogramu dva vala. Ukupna difuzijska struja odgovara koncentraciji olova u otopini. Po elektrokapilarnoj krivulji moglo se zaključiti, da prvi val vjerojatno nastaje zbog stvaranja monomolekulskog adsorpcijskog sloja teško topivog olovnog jodida.

Otopine olova, koje sadrže različite koncentracije jodida, ispitivane su polarografskom metodom<sup>1</sup>. P. Kivalo i A. Ekman navode, da je elektrodni proces polarografski ireverzibilan, ali da se na osnovu njihovih eksperimenata ne može zaključiti, da li je uzrok ireverzibilnosti suviše sporo nastajanje olovnih jodo-kompleksa ili usporena reakcija izmjene elektrona. Ispitujući reakcije izmjene monokarboksilat-liganada s različitim anorganskim ligandima ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  i  $\text{I}^-$ ) kod olovnih monokarboksilato-kompleksa ustanovili smo<sup>2</sup>, da u otopinama jodida (sadržavale ili ne sadržavale monokarboksilat) nastaju dva polarografska vala olova. Kako ta pojava do sada nije objavljena u literaturi, izvedena su detaljna ispitivanja.

### EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni uređaj opisan je u jednoj od prijašnjih radnji<sup>3</sup>. Potrebne otopine olova i jodida pripremljene su od kemijski čista olovnog nitrata i natrijeva jodida. Koncentracija olovnog iona u ispitivanim otopinama bila je 0,4 mM. Koncentracije natrijeva jodida varirane su od  $10^{-3}$  do 2 M. Sve istraživane otopine sadržavale su 0,005% želatine.

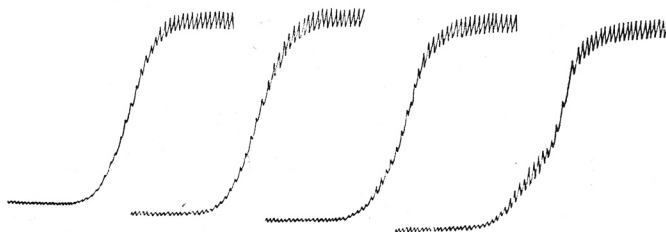
### REZULTATI I DISKUSIJA

Na slikama 1 i 2 prikazani su polarografski valovi olova u otopinama jodida koncentracije  $10^{-3}$  do 2 M. Pri analizi polarograma nađeno je, da otopine olova, koje sadrže jodid u koncentraciji od oko 0,01 do 1,5 M, daju na polarogramu *predval*, koji prethodi glavnom valu olova. Visina *predvala* ovisi ponešto o koncentraciji jodida, a maksimalna je kod koncentracije jodida 0,5 — 0,7 M. Osim toga, visina *predvala* ponešto opada usporedno s porastom brzine istjecanja žive iz kapilare, t. j. usporedno s porastom visine stupca žive iznad otvora kapilare kapajuće živine elektrode. Ukupna visina *predvala* i vala olova odgovara koncentraciji olova u otopini. *Predval* i val zapremaju na polarogramu po prilici isti prostor kao i sam val olova u nenazočnosti jodida. Zbog toga je nagib olovnog vala iza *predvala* vrlo strm.

\* Izvadak iz dijela doktorske disertacije V. Klemenčić

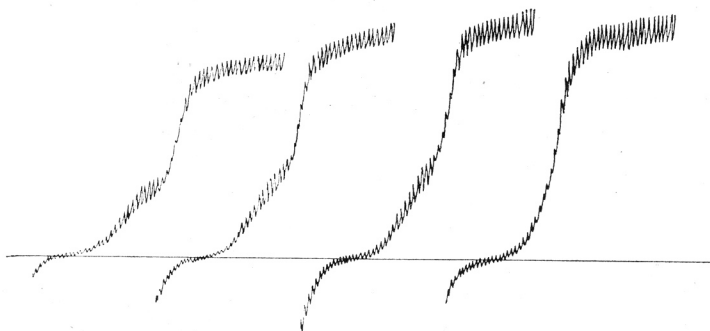
\*\* Zavod za tehnologiju Ekonomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Na temelju ovakvih karakteristika *predvala* olova u otopinama jodida moglo se pretpostaviti, da *predval* nastaje zbog stvaranja adsorpcijskog sloja na površini živine kapi u momentu izbijanja olovnih iona, odnosno olovnih jodo-kompleksa. Zbog toga su snimljene elektrokapilarne krivulje u otopinama, koje su sadržavale: (1) 0,5 M NaClO<sub>4</sub> i 0,5 M NaI i (2) 0,5 M NaClO<sub>4</sub>, 0,5 M NaI i 0,4 mM Pb<sup>2+</sup>. Krivulje su snimljene uz visinu stupca žive iznad



Sl. 1. Polarografski valovi olova u otopinama jodida koncentracije: 0.001, 0.005, 0.010 i 0.025 M.  
Fig. 1. Polarographic waves of lead in iodide solutions containing: 0.001, 0.005, 0.010 and 0.025 M iodide.

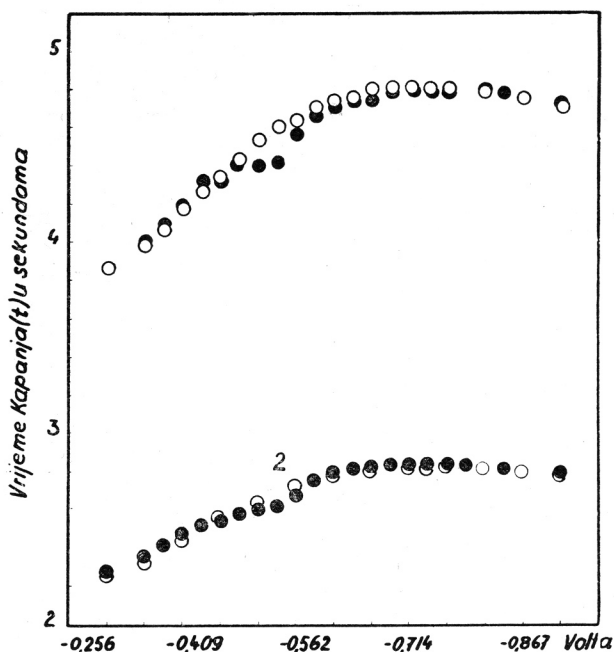
otvora kapilare 30 cm i 50 cm. *Predval* olova nalazi se, uz ove uvjete, u području potencijala 0,43 do 0,51 volta prema zasićenoj kalomelovoj elektrodi. Na slici 3 prikazane su odgovarajuće elektrokapilarne krivulje. Vidi se, da u području potencijala *predvala* postoji smanjenje površinske napetosti (odnosno smanjenje vremena kapanja živine kapi, koje je proporcionalno površinskoj napetosti) — zbog nastajanja adsorpcijskog sloja na graničnoj površini živa-otopina. Zbog adsorpcijskog sloja nastaje ograničenje difuzije iona olova na površinu živine kapi, počinje polarizacija, odnosno na-



Sl. 2. Polarografski valovi olova u otopinama jodida koncentracije: 0.5, 0.7, 1 i 2 M.  
Fig. 2. Polarographic waves of lead in iodide solutions containing: 0.5, 0.7, 1 and 2 M iodide.

staje polarografski *predval*. Nakon desorpcije adsorbiranog sloja — kod negativnijih potencijala — olovni ioni slobodno difundiraju na površinu živine kapi, i struja naglo poraste do granične struje (val gotovo okomito prelazi u graničnu struju). Kako se razabire iz slike 3, smanjenje napetosti površine obrnuto je proporcionalno visini stupca žive iznad otvora kapilare, t. j. adsorpcija opada usporedno s porastom brzine istjecanja žive iz kapilare kapajuće elektrode.

Adsorpcijski sloj na površini živine kapi vjerojatno je, dakle, monomolekularski. Njegova struktura, odnosno njegova kompaktnost ovisi o koncentraciji jodida, jer se počinje stvarati kod određene koncentracije (oko 0,01 M) i jer kod jakih koncentracija (iznad 1,5 M) nestaje. Osim toga, kompaktnost adsorpcijskoga sloja opada usporedno s porastom brzine istjecanja žive iz kapilare, jer usporedno s povećanjem brzine istjecanja raste brzina povećavanja površine kapi i brzina turbulencije tekućine na površini kapi. Kako



Sl. 3. Elektrokapilarne krivulje za otopine, koje sadrže: ○ 0.5 M NaClO<sub>4</sub> i 0.5 M NaI; ● 0.5 M NaClO<sub>4</sub>, 0.5 M NaI i 0.4 mM Pb<sup>+2</sup>. Krivulje 1 odgovaraju visini stupca žive iznad otvora kapilare 30 cm i krivulje 2 visini stupca žive 50 cm.

Fig. 3. Electrocapillary curves with solutions containing: ○ 0.5 M NaClO<sub>4</sub> and 0.5 M NaI; ● 0.5 M NaClO<sub>4</sub>, 0.5 M NaI and 0.4 mM Pb<sup>+2</sup>. Curves 1 correspond to the height of the mercury column of 30 cm and curves 2 to the height of 50 cm.

adsorpcijski sloj, odnosno *predval* postoji u određenom području koncentracije jodida, i kako kod niskih koncentracija jodida prevladava u otopini<sup>1</sup> ion PbI<sup>+</sup>, a kod jakih koncentracija jodida ioni PbI<sub>3</sub><sup>-</sup> i PbI<sub>4</sub><sup>-2</sup>, najvjerojatnije je, da adsorpcijski sloj čini molekulska vrsta PbI<sub>2</sub>. Nastajanje adsorpcijskoga sloja na površini živine kapi u otopinama jodida po svoj je prilici uzrok polarografske ireverzibilnosti elektrodnoga procesa izbijanja olovnih iona u otopinama jodida, što su nedavno ustanovili P. Kivalo i A. Ekman<sup>1</sup>.

#### LITERATURA

1. P. Kivalo i A. Ekman, *Suomen Kemistilehti* B 29 (1956) 139.
2. V. Klemenčić, *Disertacija*, Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 1958, str. 173.
3. V. Klemenčić i I. Filipović, *Croat. Chem. Acta* 31 (1959) 3.

**ABSTRACT****On the Polarographic Behaviour of Lead in Iodide Solution***V. Klemenčić and I. Filipović*

With lead solutions containing 0.01—1.5 *M* sodium iodide the polarogram consists of two waves, a small prewave followed by a normal reduction wave of lead. The total diffusion current corresponds to the concentration of lead in the solution. From the electrocapillary curve in the potential range of the prewave it is evident, that the prewave occurs as a result of an adsorption layer on the surface of the dropping electrode. As the prewave disappears at iodide concentration greater than 1.5 *M* and as the height of the prewave somewhat rises with the decrease of the rate of mercury flow from the dropping electrode, the adsorption layer is probably a monomolecular rather compact layer of  $\text{PbI}_2$ . This follows from the fact that a decrease of the rate of mercury flow from the dropping electrode might make the adsorption layer more compact which on the other hand cannot be formed in the presence of a high iodide concentration, because of the formation of soluble iodo complexes.

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

Received April 10, 1959