

Polarografske studije s bizmutovim amalgamom II.*

Anodne reakcije u jako kiselim i tamponskim kloridnim otopinama

IVAN FILIPOVIĆ

Anodnom polarizacijom bizmutova amalgama u otopinama solne kiseline dobivena je¹⁾ pravilna anodna stepenica. Polovalni potencijal (π) znatno ovisi o koncentraciji kiseline, te se može zaključiti, da anodnim otapanjem bizmuta nastaju kloro-kompleksi. Kako je elektrodni proces reverzibilan, može se polarografskom metodom odrediti kemijski sastav i konstanta disocijacije kompleksa²⁾.

Newbery³⁾ je našao, da anodnom polarizacijom metalnog bizmuta u otopinama natrijeva klorida nastaje na površini metala sloj BiOCl, a da se kod toga ne prekine električna struja. Prethodnim ispitivanjima mogli smo ustanoviti, da se i anodnom polarizacijom bizmutova amalgama u otopinama kalijeva klorida dobiva pravilna anodna stepenica, čiji polovalni potencijal ovisi o koncentraciji kalijeva klorida. Zbog toga su izvršena sistematska ispitivanja, da se ustanovi kemizam elektrodnog procesa.

EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni uređaj i priprema bizmutova amalgama opisani su u prijašnjoj radnji.⁴⁾

Potrebne kemikalije bile su čistoće »pro analysi«. Kao otopine određenog pH služile su acetatne tamponske otopine, koje daje *Walpole*⁵⁾. Acetatni tampon uzet je zbog toga, da se što više isključi djelovanje kemijskog sastava tampona na elektrodni proces.

REZULTATI I DISKUSIJA

1. *Otopine solne kiseline.* Milimolaran bizmutov amalgam polarografiran je u otopinama solne kiseline koncentracije 0,05 do 2 n. Jonska jakost otopina održavana je konstantnom dodatku perklorne kiseline, tako da je otopina uvijek bila 2 n obzirom na kiselinu. Ovako visoki aciditet istovremeno je priječio hidrolizu kompleksa i povećanje otpora sistema kod niskih koncentracija solne kiseline. Rezultati mjerenja nalaze se u tabeli 1.

* Izvadak iz disertacije.

¹⁾ I. Filipović, Arhiv kem., 23 (1951) 133.

²⁾ I. M. Kolthoff i J. J. Lingane, Polarography, New York 1946, str. 161.

³⁾ Newbery, J. Chem. Soc., 119 (1921) 478.

⁴⁾ I. Filipović, Arhiv kem., 23 (1951) 133.

⁵⁾ A. I. Vogel, A text-book of quantitative inorganic analysis, London 1947, str. 808.

Pretpostavimo li, da je elektrodni proces anodnog otapanja bizmuta u otopinama solne kiseline:



onda je poluvalni potencijal ($\pi_{1/2}$) dan izrazom:

$$\pi_{1/2} = \pi_a^0 + 0,020 \log \frac{K_k K' f_k D_m^{1/2}}{K_f m D_k^{1/2}} - 0,020 x \log [\text{Cl}^-] f_{ce},$$

gdje je K proporcionalna $m^{2/3} f^{1/3}$ a K' je proporcionalna $m^{1,16} f^{1/6}$, D_m i D_k su difuzijski koeficijenti bizmuta odnosno kloro-kompleksnog jona, f_m , f_k i f_{ce} su koeficijenti aktiviteta bizmuta odnosno kloro-kompleksnog jona odnosno kloridnog jona, π_a^0 je potencijal amalgamske elektrode kada su aktiviteti jednaki 1, i K_k je konstanta disocijacije kloro-kompleksnog jona. Odatle je:

$$\frac{\Delta \pi_{1/2}}{\Delta \log [\text{Cl}^-] f_{ce}} = -0,020 x,$$

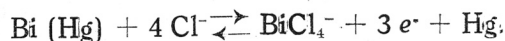
t. j. koordinacioni broj kompleksa x dobivamo iz nagiba pravca, ako u koordinatni sistem stavimo $\pi_{1/2}$ prema $\log[\text{Cl}^-]$ (jer je dovoljno točno uzeti koncentraciju mjesto aktiviteta).

Tabela 1

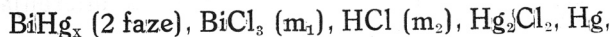
Milimolaran Bi-amalgam u otopini HCl. Jonska jakost otopine držana je konstantnom na 2 n dodatkom HClO_4 . π anodne stepenice odnosi se na zasićenu kalomelovu elektrodu.

[Cl ⁻]	0,05	0,08	0,10	0,30	0,50	0,80	1,00	1,50	2,00 m
$\pi_{1/2}$	-0,023	-0,035	-0,042	-0,077	-0,096	-0,114	-0,119	-0,132	-0,145 V

Na sl. 1 grafički je prikazana ovisnost $\pi_{1/2}$ od $\log[\text{Cl}^-]$. Vidimo, da eksperimentalne točke leže na pravcu, čiji je nagib 78 mV. Prema tome je koordinacioni broj bizmutova kloro-kompleksa 4, t. j. u otopinama solne kiseline imamo reverzibilnu elektrodnu reakciju:



Ovo je u suglasnosti s ispitivanjima Thos. De Vriesa i E. M. Hattoxa⁸⁾, koji su našli mjerenjem EMS članka



da u solno kiselim otopinama postoji jon BiCl_4^- s konstantom disocijacije $2,88 \cdot 10^{-6}$. Da se i iz polarografskih mjerenja odredi konstanta disocijacije

⁶⁾ I. M. Kolthoff i J. J. Lingane, Polarography, New York 1946. str. 163. str. 808.

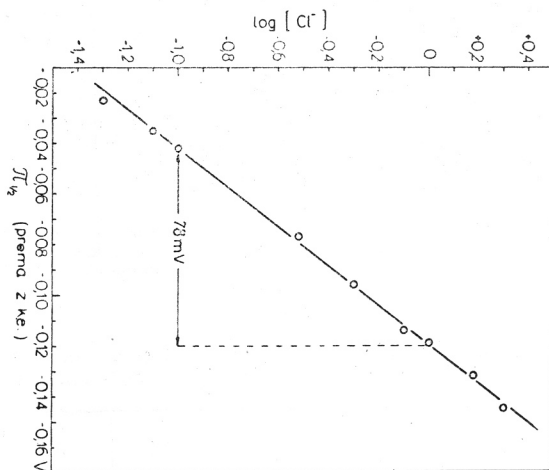
⁷⁾ I. Filipović, Arhiv kem., 23 (1951) 133.

⁸⁾ Thos. De Vries i E. M. Hattox, Proc. Indiana Acad. Sci., 44 (1934) 138.

kloro-kompleksa, potrebno je ustanoviti poluvalni potencijal reverzibilnog elektrodno π g procesa u otopinama, koje ne daju komplekse $\pi_{1/2}^0$). Tada je naime:

$$\pi_{1/2} - \pi_{1/2}^0 \cong 0,020 \log K_k - 0,080 \log [\text{Cl}^-] f_{ce}$$

Poluvalni potencijali elektrodnih procesa u otopinama dušične i sumporne kiseline ovise ne samo o koncentraciji već i o prirodi kiseline⁹⁾. Zbog toga



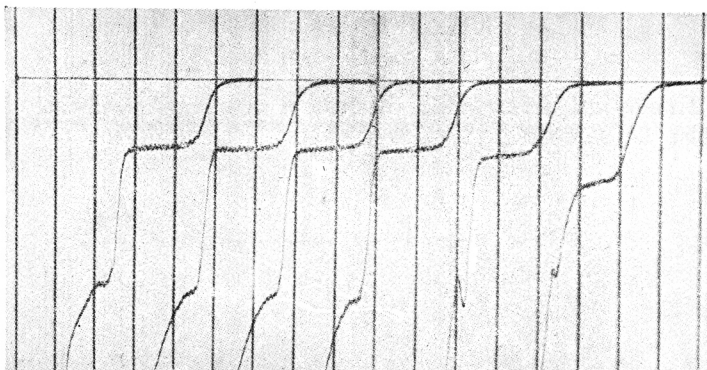
Sl. 1. Utjecaj koncentracije kloridnih jona na poluvalni potencijal anodne stepenice bizmutova amalgama.

je nemoguće točno odrediti konstantu disocijacije kompleksa iz polarografskih podataka. Tako za 1 n HCl ($\pi_{1/2} = -0,093$ V) i 1 n H₂SO₄ ($\pi_{1/2} = +0,010$ V) odnosno 1 n HNO₃ ($\pi_{1/2} = +0,023$ V) dobivamo za K_k vrijednost $3 \cdot 10^{-6}$ odnosno $0,7 \cdot 10^{-6}$. Prema tome prva vrijednost se dobro podudara s vrijednošću De Vriesa i Hattoxa, iako bi druga vrijednost od $7 \cdot 10^{-7}$ mogla biti točnija, jer je u nitratnim otopinama manja mogućnost stvarnja kompleksa.

2. *Otopine alkalijskih klorida.* Kod prethodnih ispitivanja polarografirali smo bizmutove amalgame 10^{-3} m i $2 \cdot 10^{-3}$ m u otopinama kalijeva klorida 0,005 do 1 m. Jonska jakost otopine održavana je na 1 m dodatkom kalijeva nitrata. Tipičan snimljeni polarogram prikazan je na sl. 2., a odgovarajući rezultati mjerenja nalaze se u tablici 2. Vidimo, da se u koncentracionom području do 0,1 m KCl dobivaju dvije stepenice. Ukupna anodna granična struja (i_a), koja odgovara visini obih stepenica, veličine je anodne granične struje milimolarnog bizmutovog amalgama u otopinama solne kiseline. Druga stepenica kod negativnijih potencijala (i_b) veličine je 3,6 do 3,8 μ A u otopinama KCl do 0,5 m kod milimolarnog amalgama i oko 3,9 μ A kod amalgama $2 \cdot 10^{-3}$ m. Dakle stepenica kod negativnijih potencijala ne ovisi o koncentraciji amalgama u otopinama KCl do 0,5 m. Kod viših koncentracija KCl raste ova stepenica to brže, što je koncentracija

⁹⁾ I. Filipović, Arhiv kem., 23 (1951) 133.

bizmuta u amalgamu veća: u 1 n KCl kod amalgama 10^{-3} m je $i_h = 5,4-5,8 \mu\text{A}$, a kod amalgama $2 \cdot 10^{-3}$ m je $i_h = 11,2 \mu\text{A}$.



Sl. 2. Milimolaran Bi-amalgam u otopinama KCl: 0,05, 0,08, 0,09, 0,1, 0,5 i 1 m. Početna apcisona oznaka odgovara $+0,4$ V prema z.k.e., a pojedine krivulje pomaknute su za 200 mV. Razmak apcisonih oznaka 100 mV. Osjetljivost galvanometra $1,92 \cdot 10^{-7}$ A.

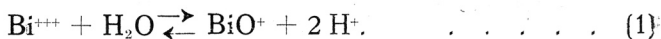
Tabela 2

Milimolaran Bi-amalgam u otopinama KCl: i_a = ukupna anodna granična struja, i_h = anodna granična struja hidrolizne stepenice.

KCl	0,05	0,08	0,09	0,1	0,5	1 m
i_h	3,56	3,56	3,56	3,56	3,84	5,38 μA
i_a	11,0	11,3	11,4	11,5	—	— μA

Iz ovih prethodnih ispitivanja vidimo, da anodnom polarizacijom bizmutova amalgama u otopinama alkalijskih klorida (a i bromida) nastaje kod negativnijih potencijala anodna stepenica konstantne visine bez obzira na koncentraciju bizmuta u amalgamu. Sigurno je dakle, da se radi o elektrodnom procesu, kod kojeg dolazi do smanjenja anodne granične struje, t. j. do polarizacije elektrode zbog veoma tankog sloja nastalog produkta reakcije na površini kapi.

Bizmutove soli lako hidroliziraju, te u njihovim otopinama postoji ravnoteža:



Za naša daljnja razmatranja nije bitno, da li nastaje monomerni jon BiO^+ ili jon $(\text{BiO})^{+4}$ ¹⁰⁾. Ako je u otopini prisutan i kloridni jon, nastaje teško topivi bizmutov oksiklorid:



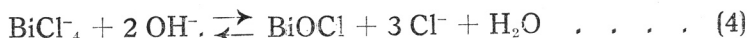
¹⁰⁾ O. Souchay i D. Peschanski, Bull. soc. chim. France, 1948, 439.

Anodnim otapanjem bizmuta iz njegova amalgama primarno nastaju na površini kapi slobodni bizmutovi joni. Ako međutim kao osnovni elektrolit uzmemo otopinu alkalijskog klorida, nastali bizmutovi joni daju zbog hidrolize teško topivi bizmutov oksiklorid, te elektrodnu reakciju možemo prikazati s:



Nastali bizmutov oksiklorid taloži se na površini kapi i može manje ili više kočiti prolaz struje, t. j. može dirigirati jakost anodne struje nastale otapanjem bizmuta. Kako je brzina taložne reakcije između anodno otopljenog metalnog jona i taložnog jona u otopini mala¹¹⁾, to zbog dva vremenski odijeljena procesa, t. j. anodnog otapanja bizmuta i njegovog taloženja kao oksiklorid, moraju nastati dvije anodne stepenice. Visina druge stepenice kod negativnijih potencijala mora dakle ovisiti u glavnom o »poroznosti«, t. j. strukturi i debljini sloja bizmutova oksiklorida na površini elektrode, te prema tome mora biti neovisna o koncentraciji bizmuta u amalgamu.

Snimljeni polarogrami, kako smo vidjeli, potpuno se slažu s gornjim teoretskim razmatranjem. Prema tome kod anodne polarizacije bizmutova amalgama u otopinama alkalijskih klorida imamo analognu reakciju na graničnoj površini, kakvu su našli kod anodne polarizacije kapajuće živine elektrode u otopinama klorida R. Haul i E. Scholz¹²⁾, a u otopinama bromida I. M. Kolthoff i C. S. Miller¹³⁾. Da li se i ovdje radi o nastajanju monomolekularnog sloja bizmutova oksiklorida na površini elektrode, trebalo bi još ispitati. No u netamponiranim otopinama kalijeva klorida, koje sadrže više od 0,5 m KCl, raste hidrolizna stepenica s porastom koncentracije kalijeva klorida, t. j. »poroznost« sloja raste, valjda zbog reakcije:



Naravno, da u tom slučaju mora visina stepenice ovisiti i o koncentraciji amalgama, kako je već spomenuto. Isto tako smo našli, da i u otopinama kalijeva klorida, koje sadrže manje od 0,05 m KCl, visina hidrolizne stepenice raste s opadanjem koncentracije kalijeva klorida. Sve to bi govorilo u prilog pretpostavke, da je sloj bizmutova oksiklorida kompaktnije naravi te tek u koncentracionom području od 0,05 do 0,5 m KCl poprima određenu debljinu.

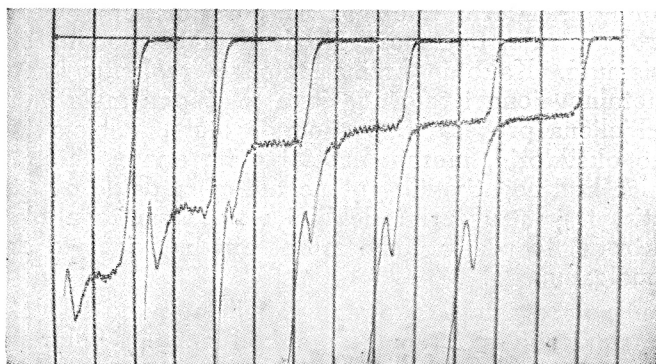
Gore navedena prethodna ispitivanja izvršena su u netamponiranim otopinama kalijeva klorida. Kako međutim kod pretpostavljene elektrodne reakcije (3) sudjeluju i vodikovi joni, to smo daljnja ispitivanja izvodili isključivo u tamponiranim otopinama. U tu svrhu polarografirali smo bizmutove amalgame u acetatnim tamponskim otopinama mijenjajući koncentraciju kloridnih jona dodatkom kalijeva klorida. Jonska jakost otopina održavana je dodatkom kalijeva nitrata konstantnom.

¹¹⁾ J. Heyrovský i J. Forejt, Z. physik. Chem. **193** (1943), 77.

¹²⁾ R. Haul i E. Scholz, Angew. Chem. **60 A** (1948), 65.

¹³⁾ I. M. Kolthoff i C. S. Miller, J. Am. Chem. Soc., **63** (1941), 1405.

Na sl. 3 prikazane polarografske stepenice dobivene su polarografiranjem milimolarnog bizmutovog amalgama u acetatnim tamponskim otopinama pH 2,88 do 5,89, koje su sadržavale 1 m kalijeva klorida. Rezultati mjerenja nalaze se u tablici 3. Vidimo, da s porastom pH otopine opada visina hidrolizne stepenice (i_h), a poluvalni potencijal ($\pi_{1/2}$) pomiče se prema negativnijim vrijednostima.



Sl. 3. Milimolarni Bi-amalgam u acetatnim tamponskim otopinama pH: 2,88, 3,42, 4,05, 4,99, 5,37 i 5,89. Koncentracija KCl u otopini 1 m. Početna apscisna oznaka odgovara +0,1 V prema z.k.e., a pojedine krivulje pomaknute su za 200 mV. Razmak apscisnih oznaka 100 mV. Osjetljivost galvanometra $1,92 \cdot 10^{-7}$ A.

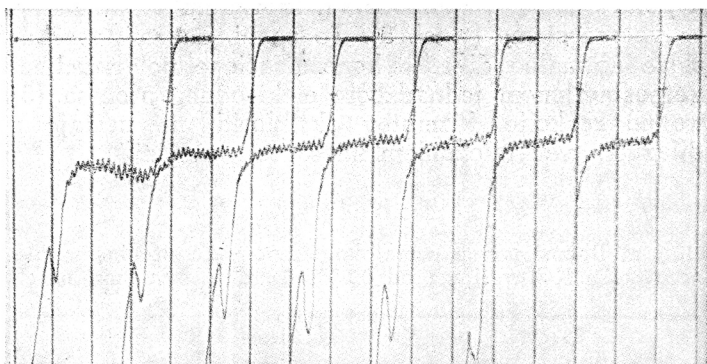
Tabela 3

Milimolarni Bi-amalgam u acetatnim tamponskim otopinama. Koncentracija KCl 1 m. $\pi_{1/2}$ se odnosi na z.k.e.

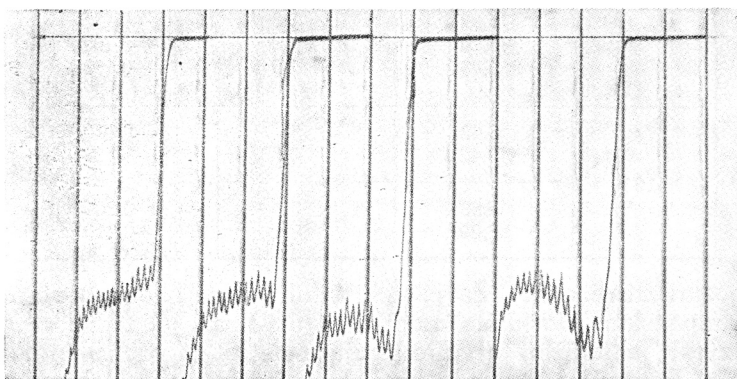
pH	2,88	3,42	4,05	4,99	5,37	5,89
i_h	12,5	9,02	5,56	4,70	4,22	3,94 μ A
$\pi_{1/2}$	-0,091	-0,109	-0,133	-0,171	-0,184	-0,204 V

U tabeli 4 nalaze se rezultati mjerenja dobiveni polarografiranjem milimolarnog bizmutovog amalgama u acetatnim tamponskim otopinama pH 5,89, čija je koncentracija kalijeva klorida varirana od 0,05 do 2 n. Odgovarajući polarogram prikazan je na sl. 4. Vidimo, da se s porastom koncentracije kloridnih jona poluvalni potencijal stepenice pomiče prema negativnijim vrijednostima. Visina stepenice opada s porastom koncentracije kloridnih jona sve do 1 m KCl, a nakon toga je konstantna, što je u suprotnosti s rezultatima u netamponiranim otopinama kalijeva klorida.

U tabeli 5 dati su eksperimentalni rezultati za $2 \cdot 10^{-3}$ m i $5 \cdot 10^{-3}$ m bizmutov amalgam. Na sl. 5 prikazane su polarografske stepenice dobivene s $2 \cdot 10^{-3}$ m bizmutovim amalgamom u acetatnom tamponu pH 5,89, a koncentracija KCl varirana je od 0,1 do 1 m.



Sl. 4. Milimolaran Bi-amalgam u acetatnim tamponskim otopinama pH 5,89, koncentracija KCl: 0,25, 0,5, 0,75, 1 i 2 m. Početna apscisna oznaka odgovara +0,2 V prema z.k.e., a pojedine krivulje pomaknute su za 200 mV. Razmak apscisnih oznaka 100 mV. Osjetljivost galvanometra $1,92 \cdot 10^{-7}$ A.



Sl. 5. $2 \cdot 10^{-3}$ m Bi-amalgam u acetatnim tamponskim otopinama pH 5,89, koncentracija KCl: 1, 0,6, 0,3 i 0,1 m. Početna apscisna oznaka odgovara +0,1 V prema z.k.e., a pojedine krivulje pomaknute su za 300 mV. Razmak apscisnih oznaka 100 mV. Osjetljivost galvanometra $4,76 \cdot 10^{-8}$ A.

Tabela 4

Milimolaran Bi-amalgam u acetatnim tamponskim otopinama pH 5,89. Koncentracija KCl varirana od 0,05 do 2 m. $\pi_{1/2}$ se odnosi prema z.k.e.

[Cl ⁻] m	$\pi_{1/2}$ V	i_h μ A
0,05	-0,174	5,72
0,08	-0,177	5,60
0,1	-0,179	5,46
0,25	-0,189	4,70
0,5	-0,195	4,25
0,75	-0,200	4,08
1	-0,202	3,81
1,24	-0,203	3,88
1,60	-0,205	3,86
2	-0,209	3,86

Iz svih polarograma u tamponskim kloridnim otopinama vidimo, da su stepenice veoma strme (v. sl. 5). To znači, da na površini elektrode nemamo uslove normalne difuzije koncentracione polarizacije. Ovo je u skladu s pretpostavljenom jednadžbom elektrodnog procesa (3), jer produkt elektroodne reakcije, bizmutov oksiklorid, ne nestaje s površine elektrode difuzijom već taloženjem na samoj površini.

Tabela 5

$2 \cdot 10^{-3}$ m i $5 \cdot 10^{-3}$ m Bi-amalgam u acetatnim tamponskim otopinama pH 3,42 i 5,89. Koncentracija KCl varirana od 0,1 do 1 m. $\pi_{1/2}$ se odnosi na z.k.e.

amalgam m	pH	[Cl ⁻] m	$\pi_{1/2}$ V
$2 \cdot 10^{-3}$	5,89	0,1	-0,180
	5,89	0,3	-0,186
	5,89	0,6	-0,192
	5,89	1,0	-0,198
$5 \cdot 10^{-3}$	3,42	0,1	-0,110
	3,42	0,5	-0,116
	5,89	0,1	-0,204
	5,89	0,5	-0,210

Pretpostavimo li dakle, da je elektrodni proces anodnog otapanja bizmuta u tamponskim kloridnim otopinama prikazan jednadžbom (3), onda možemo izvesti jednadžbu krivulje struja-napetost za ovakav proces na slijedeći način. Potencijal kapajuće bizmutove amalgamske elektrode općenito je dat izrazom:

$$\pi_{1/2} = \pi_a^0 - 0,020 \log \frac{[\text{Bi}]_0}{[\text{Bi}^{+++}]_0}, \quad (4)$$

ako mjesto aktiviteta uvrstimo koncentracije. Prema uslovima dovođenja bizmuta na površinu elektrode difuzijom i turbulencijom je:

$$[\text{Bi}]_0 = \frac{(i_a - i)}{K' D_m^{1/2}}, \quad (5)$$

gdje i_a u našem slučaju odgovara visini hidrolizne stepenice. Koncentraciju pak bizmutovih jona na površini kapi $[\text{Bi}^{+++}]_0$ dirigira produkt toplivosti S_p bizmutova oksiklorida:

$$[\text{Bi}^{+++}]_0 = \frac{S_p}{[\text{Cl}^-] [\text{OH}^-]^2}, \quad (6)$$

jer je zbog velikog suviška kalijeva klorida i tamponske otopine koncentracija kloridnih i hidroksilnih jona na površini elektrode jednaka onoj u otopini. Odatle je potencijal kapajuće elektrode jednak:

$$\pi_{k.e.} = \pi_a^0 + 0,020 \log S_p - 0,040 \log [\text{OH}^-] - 0,20 \log [\text{Cl}^-] - 0,020 \log \frac{(i_a - i)}{K' D} \quad (7)$$

a poluvalni potencijal anodne stepenice je određen s:

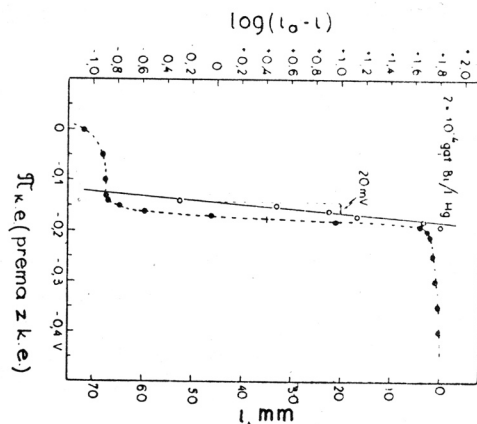
$$\pi_{1_2} = \pi_a^0 + 0,020 \log S_p - 0,040 \log [\text{OH}^-] - 0,020 \log [\text{Cl}^-] - 0,020 \log \frac{[\text{Bi}]}{2} \quad (8)$$

jer je $i_a / K' D_m^{1/2} = [\text{Bi}]$.

Anodna hidrolizna stepenica bizmutova amalgama u tamponskim kloridnim otopinama određena je dakle teoretski jednadžbama (7) i (8). Iz jednadžbe (7) vidimo, da stepenica mora okomito pasti na galvanometarsku nul-liniju, jer kod $i = 0$ je $d\pi/di = \infty$. Iz jednadžbe pak (8) izlazi, da se

tim polarografska stepenica ipak ne pada okomito na galvanometarsku nul-liniju, već ima eksponencijalan oblik. Ovo odstupanje kod vrlo slabih anodnih struja tumačimo na ovaj način. Opadanjem anodne struje skoro na nulu otapa se sve manje bizmuta, t. j. koncentracija bizmutovih jona na površini elektrode je sve manja. Time opada brzina taložne reakcije, t. j. mogućnost nastajanja netopivog sloja bizmutova oksiklorida, dok raste mogućnost nastajanja njegove presićene otopine t. j. dok raste mogućnost normalne difuzije produkta elektrodne reakcije i oblik krivulje postaje eksponencijalan. Ili drugim riječima, na površini kapajuće elektrode mora nastati izvjesna veća koncentracija bizmutova oksiklorida, prije nego se uspostavi stalni aktivitet bizmutovih jona dirigitan produktom topivosti.

Isto je to izvršeno i s bizmutovim amalgamom $2 \cdot 10^{-4}$ m u tamponskoj otopini pH 5,89 i koncentracije kalijeva klorida 1 m. Ručno snimljena polarografska stepenica prikazan je na sl. 7. Vidimo, da je nagib pravca $\Delta \pi_{k.e.} / \Delta \log(i_a - i) = 20$ mV, što odgovara teoretskoj vrijednosti prema



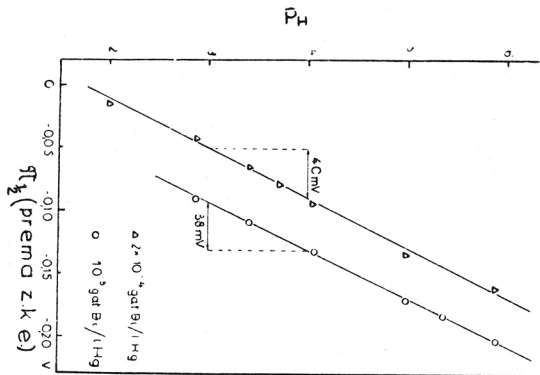
Sl. 7. Bi-amalgam $2 \cdot 10^{-4}$ m ručno snimljen u tamponskoj otopini pH 5,89, koncentracija KCl 1 m. Odnos $\log(i_a - i)$ prema π .

odnosu (9). Oblik krivulje u blizini galvanometarske nul-linije je još izrazitije eksponencijalan, jer je amalgam deset puta razrijeđeniji. Kako visina hidrolizne stepenice odgovara oko $4 \mu\text{A}$ (v. tablicu 4), a to opet odgovara visini anodne stepenice kod amalgama manje koncentracije od $5 \cdot 10^{-4}$ m, to visina hidrolizne stepenice kod razrijeđenijih bizmutovih amalgama od

pomaknuti za 40 mV prema negativnijim vrijednostima, odnosno nagib pravca mora biti:

$$\frac{\Delta \pi_{1/2}}{\Delta pH} = -40 \text{ mV}. \quad (11)$$

Na temelju rezultata mjerenja s bizmutovim amalgamima $2 \cdot 10^{-4}$ m i 10^{-3} m konstruiran je diagram na sl. 8, koji pokazuje, da je nagib pravca $\Delta \pi_{1/2} / \Delta pH$ jednak 38 do 40 mV, što se vrlo dobro slaže s teoretskom vrijednosti, koju traži odnos (11).



Sl. 8. Ovisnost π hidrolizne stepenice o pH kloridne otopine.

Kod konstantnog pH kloridne otopine i kod konstantne koncentracije bizmuta u amalgamu vrijedi nadalje:

$$\pi_{1/2} = \text{konst.} - 0,020 \log [Cl^-]. \quad (12)$$

Dakle kod promjene koncentracije kloridnih jona za deset puta mora se poluvalni potencijal pomaknuti za 20 mV, ili je:

$$\frac{\Delta \pi_{1/2}}{\Delta \log [Cl^-]} = -20 \text{ mV}. \quad (13)$$

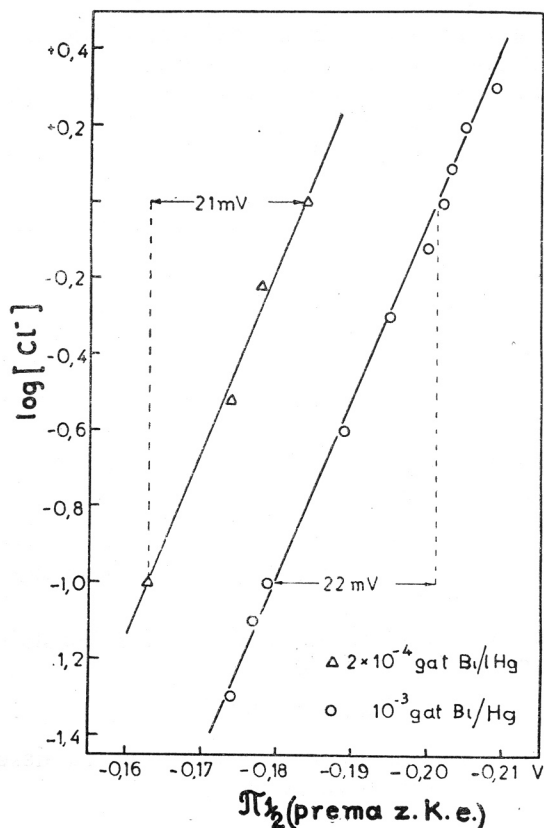
Iz sl. 9 vidimo, da je za bizmutove amalgame $2 \cdot 10^{-4}$ m i 10^{-3} m nagib pravca $\Delta \pi_{1/2} / \Delta \log [Cl^-]$ jednak 21 do 22 mV, što se i opet vrlo dobro podudara s teoretskom vrijednosti.

Konačno kod konstantnog pH i konstantne koncentracije kloridnih jona u otopini mora biti:

$$\pi_{1/2} = \text{konst.} - 0,020 \log \frac{[Bi]}{2} \quad (14)$$

Dakle kod promjene koncentracije bizmuta u amalgamu za deset puta mora se pomaknuti poluvalni potencijal stepenice za 20 mV prema negativnijim vrijednostima. Iz polarograma prikazanih na sl. 6 i 7 dobivamo, da je u kloridnoj otopini pH 5,89 i 1 m KCl poluvalni potencijal stepenice

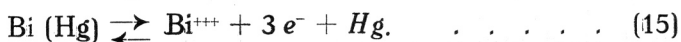
$2 \cdot 10^{-4}$ m amalgama jednak $-0,175$ V a $2 \cdot 10^{-3}$ m amalgama $-0,190$ V. Prema tome je pomak poluvalnog potencijala 15 mV, t. j. nešto manje od teoretske vrijednosti, koju zahtijeva odnos (14).



Sl. 9. Ovisnost π hidrolizne stepenice o koncentraciji kloridnih jona tamponske otopine.

Time je nedvojbeno dokazano, da se kod anodne polarizacije bizmutova amalgama u tamponskim kloridnim otopinama zbiva na kapajućoj elektrodi reakcija (3). Dobivena pak hidrolizna anodna stepenica određena je jednadžbama (7) i (8).

Iz odnosa (8) mogao bi se odrediti polarografskom metodom produkt topivosti (S_p) bizmutova oksiklorida, kada bi bio poznat poluvalni potencijal reverzibilnog elektrodnog procesa:



Ovaj se međutim, kako smo vidjeli, ne može eksperimentalno odrediti, jer u otopinama dušične i sumporne kiseline znatno visi o prirodi i koncentraciji kiseline.

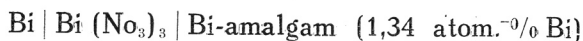
Približno bi se mogao izračunati poluvalni potencijal ($\pi_{1/2}^0$) gornjeg procesa iz odnosa:

$$\pi_{1/2}^0 \cong \pi_{Bi}^0 + E_s + 0.020 \log [\text{Bi}]_s \cdot f_s, \quad (16)$$

gdje je π_{Bi}^0 standardni potencijal bizmuta, E_s je EMS članka



a $[\text{Bi}]_s$ je topivost bizmuta u živu, t. j. koncentracija zasićenja u gram-atomima na litru amalgama, i f_s je odgovarajući koeficijent aktiviteta. EMS članka



iznosi¹⁵) $E_s = 0,020 \text{ V}$. Iz navedene pak koncentracije amalgama izlazi, da je $[\text{Bi}] \cong 1$ gram-atom u litri. J. O'M. Bockris i J. F. Herringshaw¹⁶) daju za standardni potencijal bizmuta vrijednost $\pi_{Bi}^0 = +0,32 \pm 0,01 \text{ V}$ prema normalnoj vodikovoj elektrodi, odnosno $+0,07 \pm 0,01 \text{ V}$ prema zasićenoj kalomelovoj elektrodi. Prema tome iz odnosa (16) dobivamo, da je

$$\pi_{Bi}^0 \cong +0,09 \pm 0,01 \text{ V prema z. k. e.}$$

Produkt topivosti bizmutova oksiklorida možemo onda izračunati iz

$$\pi_{1/2} = \pi_{1/2}^0 = 0.020 \log S_p - 0.040 \log [\text{OH}^-] - 0.020 \log [\text{Cl}^-] - 0.020 \log \frac{[\text{Bi}]}{2} \quad (17)$$

Za bizmutove amalgame $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ i $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ u tamponskoj otopini pH 5,89 i 1 m KCl je poluvalni potencijal $-0,175 \text{ V}$ odnosno $-0,190 \text{ V}$ prema z.k.e. Odatle je $S_p = 10^{-34}$ odnosno $3 \cdot 10^{-34}$. Točnost ove vrijednosti je mala zbog male točnosti vrijednosti standardnog potencijala bizmuta. W. Feitknecht¹⁷) je izračunao produkt topivosti bizmutova oksiklorida iz podataka potenciometrijskih mjerenja Jellineka i Kühna¹⁸) i dobio vrijednost $S_p = 1,48 - 2,74 \cdot 10^{-31}$. Ovo je znatno viša vrijednost od gornje, koja je dobivena polarografskom metodom. Uzme li se međutim u obzir nesigurnost određivanja vrijednosti standardnog potencijala bizmuta¹⁹), onda gornji rezultat zadovoljava, te možemo uzeti, da je približna vrijednost produkta topivosti bizmutova oksiklorida $S_p \cong 10^{-34}$. Ova je vrijednost konstantna u ispitivanim tamponskim otopinama pH 3 do 6, čija je koncentracija kloridnih jona varirana od 0,1 do 1 m.

ZAVOD ZA ANORGANSKU, ANALITIČKU
I FIZIKALNU KEMIJU
FARMACEUTSKI FAKULTET
ZAGREB

Primljeno 2. srpnja 1951.

¹⁴) L. M. Kolthoff i J. J. Lingane, Polarography, New York 1946, str. 152.

¹⁵) N. A. Puštin, Z. anorg. allg. Chem., **36** (1903), 36.

¹⁶) J. O'M. Bockris i J. F. Herringshaw, Faraday Soc. Discussions - (1947), **1** (1947) 328.

¹⁷) W. Feitknecht, Helv. chim. Acta, **16** (1933), 1302.

¹⁸) K. Jellineki i W. Kühn, Z. physik. Chem., **105** (1923), 337.

¹⁹) V. Čupr, Publ. Fac. sci. Univ. Masaryk, **296** (1947), 296.

ABSTRACT

Polarographic studies with Bismuth amalgam II.
Anodic reactions in strongly acidified and buffered chloride solutions

by

IVAN FILIPOVIĆ

By means of the anodic polarization of a dilute amalgam of bismuth it has been found that in strongly acidified chloride solutions the following reversible electrode process takes place:



The dissociation constant of the complex BiCl_4^- ion as calculated amounts to $3 \cdot 10^{-8}$, which is in good agreement with De Vries and Hattox's electrometric measurements.

The behaviour of the bismuth amalgam during anodic polarization in solutions of alkali chloride is very interesting. Two anodic waves are obtained in unbuffered solutions. The height of the anodic wave at the more negative potentials does not depend upon the concentration of bismuth in the amalgam, and is equal to $4 \mu\text{A}$. Buffered solutions give rise only to the second but much steeper wave. From the analysis of the polarographic curves obtained by changing the pH of the solution at a constant chloride concentration, and vice versa, it has been found that the following electrode process takes place:



and the half-wave potential of the anodic wave can be expressed by:

$$\pi_{1/2} = \pi_a^0 - 0,020 \log S_p - 0,040 \log [\text{OH}^-] - 0,020 \log [\text{Cl}^-] - 0,020 \log \frac{[\text{Bi}]}{2}$$

From this relation, by means of the standard potential of bismuth, the solubility product of bismuth oxychloride $S_p \cong 10^{-34}$ has been calculated. However, from the data given by Jelinek and Kühn, Feitknecht has computed $S_p = 1,48 - 2,74 \cdot 10^{-31}$.

INSTITUTE OF INORGANIC, ANALYTICAL
AND PHYSICAL CHEMISTRY
PHARMACEUTICAL FACULTY
ZAGREB (CROATIA)

[Received, July 2, 1951]

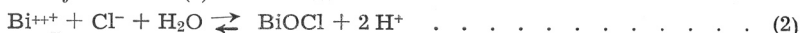
BITNE TISKARSKÉ POGREŠKE

(Errata)

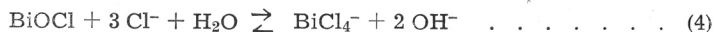
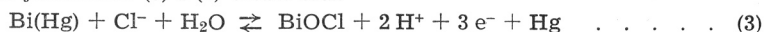
u članku: I. Filipovič, Polarografске studije s bizmutovím amalgamom II.

Na strani 162, 3. red odozdo stoji $(\text{BiO})^{+4}$, a treba biti $(\text{BiO})_4^{+4}$.

Na strani 162 jednadžba (2) treba biti:



Na strani 163 jednadžba (3) i (4) treba biti:



Na strani 166, 11. red odozdo jednadžba:

$$\pi'_{1/2} = \pi_a^\circ - 0,020 \log \frac{[\text{Bi}]_o}{[\text{Bi}^{+++}]_o}$$

treba biti:

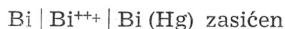
$$\pi_{k,e} = \pi_a^\circ - 0,020 \log \frac{[\text{Bi}]_e}{[\text{Bi}^{+++}]_o}$$

Na strani 167, 20. red odozgo stoji $\Delta \pi_{k,e} / \Delta \pi \log (i_a - i)$, a treba biti $\Delta \pi_{k,e} / \Delta \log (i_a - i)$

Na strani 171, 5. red odozgo stoji:



a treba biti:



Na strani 171, 15. red odozgo stoji:

$$\pi^\circ_{\text{Bi}} \cong + 0,09 \pm 0,01 \text{ V prema z. k. e.}$$

a treba biti:

$$\pi^\circ_{1/2} \cong + 0,09 \pm 0,01 \text{ V prema z. k. e.}$$

Na strani 171, 17. red odozgo jednadžba (17) treba biti:

$$\pi_{1/2} - \pi^\circ_{1/2} = 0,020 \log S_p - 0,040 \log [\text{OH}^-] - 0,020 \log [\text{Cl}^-] - 0,020 \log \frac{[\text{Bi}]}{2}$$

Na strani 172, 10. red odozgo stoji $3 \cdot 10^{-8}$, a mora biti $3 \cdot 10^{-6}$.

Na strani 172, 22.*red odozgo stoji:

$$\pi_{1/2} = \pi_a^\circ + 0,020 \log S_p - 0,040 \log [\text{OH}^-] - 0,020 \log [\text{Cl}^-] - 0,020 \log \frac{[\text{Bi}]}{2}$$

a mora biti:

$$\pi_{1/2} = \pi_a^\circ + 0,020 \log S_p - 0,040 \log [\text{OH}^-] - 0,020 \log [\text{Cl}^-] - 0,020 \log \frac{[\text{Bi}]}{2}$$