

OSCILOPOLAROGRAFICKÉ CHOVANIE SKANDITÝCH IÓNOV

EUDOVÍT TREINDL

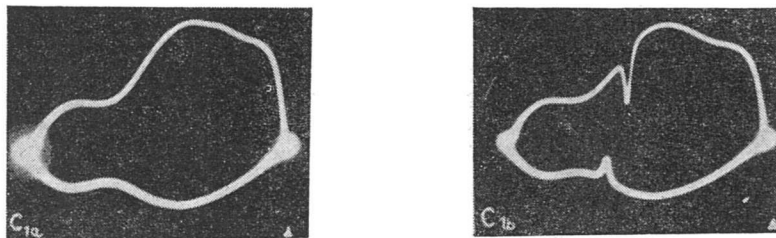
Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie
Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave

Zistili sa podmienky, za ktorých je možné pozorovať zárezy skanditých iónov na oscilopolarografickej krivke. Depolarizačné zárezy skandia sa vysvetľujú vznikom komplexného hydridu skandito-strontnatého a jeho oxydáciou.

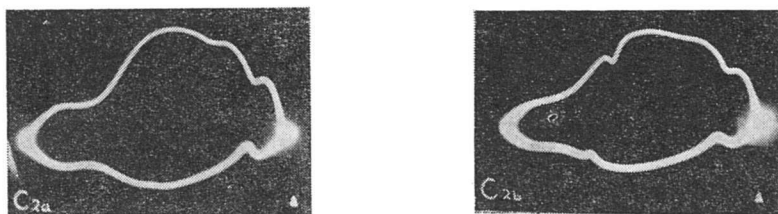
V práci sa podávajú výsledky oscilopolarografického výskumu depolarizačných účinkov skanditých iónov, opis ich oscilopolarografického chovania a diskusia pravdepodobného mechanizmu.

Hľadali sa podmienky, za ktorých je možné pozorovať oscilopolarografické účinky skanditých iónov. Ukázalo sa, že vhodným základným elektrolytom je jedine roztok chloridu strontnatého o koncentrácii desatinomolárnej až jednomolárnej. Pri polarizácii kvapkovej alebo stálej ortuťovej elektródy striedavým prúdom za prítomnosti skanditých iónov už pri $5 \cdot 10^{-4}$ M koncentrácii, za prítomnosti dusičnanových, dusitanových, bromičnanových, jodičnanových iónov, formaldehydu, peroxydu vodíka, chloroformu alebo acetónu v roztoku sa na krivke $dE/dt = f_1(E)$ objavia takmer reverzibilné zárezy skandia (oscilogram 1 až 5).

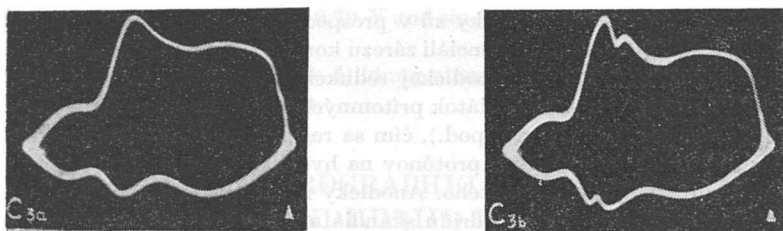
Potenciály zárezov sa zmerali metódou podľa R. Kalvodu [1]. Katodický zárez vzniká pri $-0,70$ V a anodický pri $-0,61$ V proti potenciálu nasýtenej kalomelovej elektródy. Hodnota depolarizačných potenciálov skandia nezávisí od povahy látky prítomnej v roztoku okrem depolarizátora a základného elektrolytu. Hĺbka zárezov rastie s rastúcou koncentráciou skanditých iónov, pričom závislosť speje do limitu.



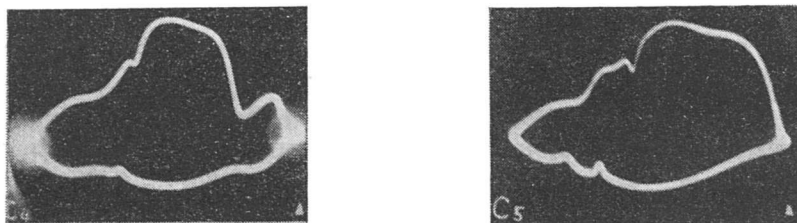
Oscilogram 1. Vplyv dusičnanov na depolarizačné účinky skanditých iónov $dE/dt = f_1(E)$.
a) 1 M-SrCl₂, 0,1 M-KNO₃; b) 1 M-SrCl₂, 0,1 M-KNO₃, 10⁻³ M-ScCl₃.



Oscilogram 2. Vplyv formaldehydu na depolarizačné účinky skanditých iónov $dE/dt = f_1(E)$. a) 1 M-SrCl₂, 0,2 M-HCOH; b) 1 M-SrCl₂, 0,2 M-HCOH, 10⁻³ M-ScCl₃.



Oscilogram 3. Vplyv acetónu na depolarizačné účinky skanditých iónov $dE/dt = f_1(E)$.
 a) 1 M-SrCl₂, 10 % acetón; b) 1 M-SrCl₂, 10 % acetón, 10⁻³ M-ScCl₃.



Oscilogram 4. Vplyv bromičnanov na depolarizačné účinky skanditých iónov $dE/dt = f_1(E)$. 1 M-SrCl₂, 2 · 10⁻³ M-NaBrO₃, 10⁻³ M-ScCl₃.

Oscilogram 5. Vplyv chloroformu na depolarizačné účinky skanditých iónov $dE/dt = f_1(E)$. 1 M-SrCl₂, 10⁻² M-CHCl₃, 10⁻³ M-ScCl₃.

S rastúcou teplotou elektrolytu hĺbka zárezov sa zmeňuje a pri 70 °C zárezy zanikajú. S rastúcou koncentráciou vodíkových iónov hĺbka zárezov sa zmeňuje a pri 10⁻³ M koncentrácii vodíkových iónov zárezy zanikajú. Relatívna hĺbka zárezov rastie s rastúcou prúdovou hustotou. Pri konštantnej intenzite prúdu hĺbka zárezov skandia rastie s posunom jednosmernej zložky k negatívnejším hodnotám potenciálov.

Opísané oscilopolarografické chovanie skanditých iónov sa veľmi podobá oscilopolarografickému chovaniu hlinitých iónov v roztoku chloridu lítneho [2] alebo v roztokoch solí alkalickej zeme [3]. Oscilopolarografické zárezy skanditých iónov možno pozorovať len vtedy, ak sa ako základný elektrolyt použije roztok chloridu strontnatého, nie však v roztoku chloridu lítneho alebo niektorej inej alkalickej zeminy, ani za prítomnosti vyššie uvedených látok v roztoku, a to či už pri nižších alebo vyšších teplotách elektrolytu.

Záporná hodnota teplotného koeficienta relatívnej hĺbky zárezov je charakteristická pre väčšinu adsorpčných kapacitných zárezov. Predstava, že ide o kapacitné zárezy skandia, je predsa však menej pravdepodobná z týchto dôvodov:

1. Na tenzometrických krivkách sa nepozorujú „tenzometrické maximum“, ak sa použijú roztoky, ktoré poskytujú charakteristické zárezy na krivkách $dE/dt = f_1(E)$.

2. Urobila sa rozlišovacia skúška charakteru zárezov podľa R. Kalvodu [4]. Po pridaní roztoku chloridu skanditého napr. do roztoku chloridu strontnatého a dusitanu draselného možno pri vhodne nastavenej hodnote jednosmernej zložky a intenzity prúdu pozorovať posunutie pravej časti k pozitívnejším hodnotám potenciálov, čo indikuje väčšiu spotrebu prúdu pri pozitívnejších potenciáloch po pridaní skanditých iónov do roztoku.

3. Po pridaní skanditých iónov do roztoku hodnoty $dE/dt = f_1(E)$ pri potenciáloch negatívnejších, ako sú potenciály zárezov skandia, nevzrastú, ako sa to pozoruje pri kapacitných zárezoch.

Doterajšie experimentálne výsledky sú v prospech domnienky, že v katodickej časti krivky $dE/dt = f_1(E)$ vzniká pri potenciáli zárezu komplexný hydrid skandito-strontnatý. Ako silné redukčné činidlo pri katodickej redukcii pravdepodobne vzniknutý hydrid skandia môže redukovať niektorú z látok prítomných v roztoku (dusičnany, bromiény, formaldehyd, acetón, chloroform a pod.), čím sa regeneruje depolarizátor, vzniká katodický zárez zodpovedajúci redukcii protónov na hydridové ióny s nasledujúcou rýchlou tvorbou hydridu skandito-strontnatého. Anodický zárez by potom zodpovedal elektrooxydácii medziproduktu reakcie hydridu skandia a niektorej hydridom redukovateľnej látky v roztoku. V prospech tejto domnienky hovorí závislosť vzniku zárezov skandia od špecifičnosti zloženia elektrolytu, značne pozitívnejšia hodnota depolarizačných potenciálov, než je hodnota štandardného potenciálu systému Sc/Sc^{3+} ($E^0 = 2,08$ V [5]) a existencia hydridových iónov v medzifázi ortuťovej kvapkovej elektródy pri potenciáloch prepätia vodíka [6].

Uvedený mechanizmus oscilopolarografických účinkov skanditých iónov sa nepokladá za konečný, jeho definitívne rozriešenie bude predmetom ďalšej práce.

ОСЦИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНОВ СКАНДИЯ

ЛЮДОВИТ ТРЕИНДЛ

Кафедра неорганической и физической химии
Естественного факультета Университета имени Коменского
в Братиславе

Выводы

Были найдены условия, при которых можно наблюдать осциллополярографические деполаризационные действия ионов скандия. При концентрации ионов скандия 10^{-3} м в 0,5 м растворе хлористого стронция, при присутствии нитратов, нитритов, броматов или иодатов водород пероксида, хлороформа, ацетона или формальдегида появляется на кривых $dE/dt = f_1(E)$ катодный зубец при $-0,70$ В и анодный зубец при $-0,61$ В относительно потенциала насыщенного каломельного электрода.

Осциллополярографические зубцы скандия объясняются возникновением комплексного гидрида скандито-стронцианата и его окислением.

OSZILLOPOLAROGRAPHISCHES VERHALTEN DER SCANDIUMIONEN

EUDOVÍT TREINDL

Lehrstuhl für anorganische und physikalische Chemie
der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden Bedingungen gefunden, die es ermöglichen, oszilopolarographisch die Depolarisationswirkung der Scandiumionen zu beobachten. 10^{-3} м Scandiumchloridlösungen in 0,5 м Strontiumchloridlösung geben, bei Gegenwart von NO_3^- , NO_2^- , BrO_3^- , JO_3^- -Ionen, Formaldehyd, Wasserstoffperoxyd, Chloroform oder Aceton, an der Kurve

einen kathodischen Einschnitt bei $-0,70$ V und einen anodischen bei $-0,61$ V bezogen auf die GKE.

Diese Einschnitte werden durch die Bildung eines komplexen Scandium-Strontiumhydrids und dessen Oxydation erklärt.

OSCILLOPOLAROGRAPHIC BEHAVIOUR OF SCANDIUM(III)-IONS

EUDOVÍT TREINDL

Department of Inorganic and Physical Chemistry,
Faculty of Natural Sciences of the Komenský University, Bratislava

Summary

Conditions were found under which oscillopolarographic depolarization effects of scandium (III)-ions can be observed. With 10^{-3} molar concentration of scandium (III)-ions in $0,5$ M solution of strontium chloride, in presence of nitrate, nitrite, bromate or iodate ions, hydrogen peroxide, chloroform, acetone or formaldehyde, a cathodic and an anodic incision at potentials $-0,7$ V and $-0,61$ V against the saturated calomel electrode, respectively, appear at the curve $dE/dt = f_1(E)$.

The oscillopolarographic incisions of scandium are explained by formation of a complex scandium-strontium hydride and by its oxidation.

LITERATÚRA

1. Kalvoda R., Chem. listy 49, 1631 (1955). — 2. Heyrovský J., Collection 18, 749 (1953); Chem. listy 47, 1762 (1953). — 3. Treindl E., Collection 25, 1427 (1960). — 4. Kalvoda R., Súkromné oznámenie. — 5. Latimer W. M., *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, New York 1952. — 6. Heyrovský J., Rec. trav. chim. 4, 499 (1925).

Diskusní příspěvky

P. Zuman upozorňuje na to, že organické látky přidávané autorem do roztoku mají všechny tu společnou vlastnost, že při své redukci spotřebují vodíkové ionty a zvyšují tak pH na povrchu elektrody. Tím by byl snáze vysvětlitelný stejný efekt látek elektrochemicky značně rozdílných. Buďte záhodno zaznamenat první křivku v roztoku skanditých iontů. Odlišnost polarografického a oscilopolarografického chování skandia nespočívá v tom, že jednou probíhá elektrolysa vnuceným napětím a jednou vnuceným proudem, ale zřejmě v tom, že v oscilografické polarografii probíhají polarizační cykly na jednom povrchu kapky a je zde možnost uplatnění různých následných reakcí.

M. Heyrovský se domnívá na základě svých pokusů s polarografií hliníku, že popsané chování skanditých iontů stejně jako známé efekty hlinitých iontů nepřísluší tvorbě hydridu, ale je v podstatě kapacitním jevem, podmíněným opakovanou polarisací na stálém povrchu elektrody. Jde tu pravděpodobně o změnu kapacity elektrody vlivem adsorpce málo rozpustné látky, vzniklé na elektrodě následkem primární reakce — redukce vodíkových iontů z hlinitého anebo skanditého akvokomplexu. Na tento složitý případ kapacitního děje není možno použít kritéria uváděná autorem, platná pro přímou adsorpci látky z roztoku.