

Uniwersytet im. Iwana Franki we Lwowie

Katedra Chemii Analitycznej

Kierownik: prof. dr Jurij Kuźma

Teodozja WRÓBLEWSKA, Wiera MARINA,
Ion WATAMAN, Elena CZIKRYZOWA**Wpływ szybkości polaryzacji elektrody na proces redukcji
kompleksów szczawianowych cynku**Влияние скорости поляризации электрода на процесс редукции щавелевокислых
комплексов цинкаThe Effect of the Electrode Polarization Rate on the Process of
Discharge-Ionisation of Zinc Oxalate Complexes

Obserwacje oscylopolarograficzne szczawianowych kompleksów cynku wykazały, że w badanych roztworach kwasu szczawowego o stężeniach od 0,06 do 0,1 mol/l i pH 4,5 przy stosowanych małych szybkościach zmian napięcia polaryzującego — przeważał kompleks $[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$, a na elektrodzie następowała redukcja cząsteczek ZnC_2O_4 [1]. Podobne wyniki uzyskali także inni autorzy stosujący odmienne metody badawcze [2, 3, 4, 5].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki oscylopolarograficznego badania szczawianowych kompleksów cynku w roztworach o $\text{pH}=7$ z małymi zawartościami kwasu szczawowego od $5 \cdot 10^{-3}$ do $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l z zastosowaniem różnych szybkości zmian napięcia polaryzującego na rtęciowej elektrodzie kroplowej.

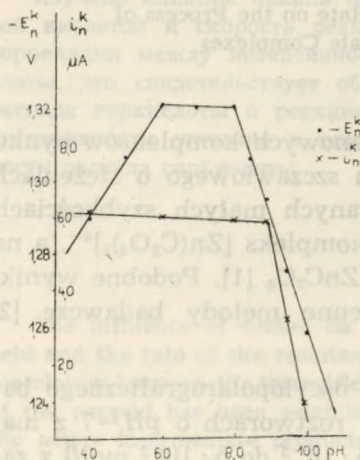
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badania prowadzono na oscylograficznym polarografie CLA model 03, przy użyciu trójelektrodowego naczynka termostatowanego. Pomiary były przeprowadzone w temp. $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Warunki pomiarów: zakres natęże-

nia prądu = $30 \cdot 10^{-6}$ A, czas utrzymania stałego impulsu napięcia = 4 sek., amplituda napięcia modulującego = 0,7 V; początkowy potencjał dla pomiarów fal katodowych = -0,8 V, a dla fal anodowych = -1,35 V. Jako elektrodę porównawczą stosowano nasyconą elektrodę kalomelową. Potencjały pików mierzono z dokładnością ± 1 mV [6].

Do przygotowywania badanych roztworów soli stosowano wodę redetylowaną, $H_2C_2O_4$ ch. cz., przekrystalizowany $NaClO_4$ oraz cynk metaliczny 99,99%. We wszystkich pomiarach utrzymywano stałe stężenie cynku: $3,3 \cdot 10^{-4}$ g-jon/l. Do usuwania tlenu używano wodoru otrzymywanego elektrolitycznie. Pomiary *pH* roztworów wykonywano przy pomocy pehametru *pH-232* z elektrodą szklaną. We wszystkich przypadkach utrzymywano stałą moc jonową ($NaClO_4$) $\mu=1,5$ badanych roztworów.

Zależność prądu i potencjału katodowego oscylopolarograficznego pików od *pH* roztworu przedstawiono na ryc. 1. W zakresie *pH* 3—9 wartość prądu pików (i_n^k) praktycznie pozostaje stała, przy *pH* > 9 — gwałtownie maleje. Potencjał katodowy pików (E_n^k) redukcji kompleksów szczawianowych cynku w zakresie *pH* 3—6 przesuwają się w stronę bardziej ujemnych potencjałów, w zakresie *pH* 6—9 utrzymuje stałą wartość, a przy *pH* > 9 następuje gwałtowny wzrost E_n^k w stronę dodatnich potencjałów.



Ryc. 1. Zależność potencjału E_n^k oraz prądu i_n^k pików oscylopolarograficznej fali od *pH* roztworu

Na podstawie wykresu (ryc. 1), można przypuszczać, że utworzenie kompleksu zaczyna się przy *pH*=4. Nachylenie zaś $E_n^k/pH=0,015$ świadczy o tym, że jony wodorowe nie biorą udziału w procesie elektrodowym.

W celu dokładniejszego zbadania kompleksów cynku z kwasem szczawowym wybraliśmy stężenie *pH*=7, przy którym kwas szczawowy jest praktycznie całkowicie (99,8%) zdysocjowany na aniony $C_2O_4^{2-}$. Obliczenie stężenia jonów szczawianowych oparto na równaniach przedstawionych w pracy Jacy mirskiego i Żukowa [7].

Tab. 1. Oscylopolarograficzne charakterystyki szczawianowych kompleksów cynku
($Zn^{2+} = 3,3 \cdot 10^{-4}$ g-jon/l; 1,5 M NaClO₄; pH=7; szybkość $\Delta E = 0,25$ V/sek.)

$C_{C_2O_4^{2-}}$ mol/l · 10 ²	$-lg C_{C_2O_4^{2-}}$	$-E_n^k$ V	$-E_n^a$ V	E_n^{ak} V	i_n^k μA	i_n^a μA	$-E_r$ V	i_0 μA	log i_0
0,5	2,3010	1,172	0,922	0,250	7,20	11,50	0,993	0,753	-0,1230
1,0	2,0000	1,189	0,917	0,272	8,10	10,95	0,994	0,615	-0,2113
2,0	1,6990	1,224	0,916	0,308	7,20	11,25	1,006	0,382	-0,4179
3,0	1,5229	1,254	0,914	0,340	6,30	11,10	1,018	0,245	-0,6114
4,0	1,3979	1,327	0,922	0,405	6,90	10,05	1,042	0,117	-0,9312
5,0	1,3010	1,334	0,916	0,418	6,00	9,90	1,043	0,093	-1,0325

Przesuwanie się potencjału katodowego pikę w kierunku dodatnich potencjałów ($pH > 9$) do wartości E_n^k cynku (bez kwasu szczawowego) świadczy, że w zasadowym środowisku kompleksy nie istnieją. Wyniki te zgodne są z danymi piśmiennictwa.

Do wyznaczenia kinetycznych parametrów charakteryzujących elektrodowy proces z udziałem jonów cynku przeprowadzono badania katodowych i anodowych oscylopolarogramów Zn^{+2} w roztworach o $pH=7$ z różnymi stężeniami kwasu szczawowego od $5 \cdot 10^{-3}$ do $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l (tab. 1).

Korzystając ze wzorów [8] wyprowadzonych dla katodowych i anodowych fal, wyliczono współczynniki α i β przeniesienia ładunku przy różnych szybkościach zmian napięcia na elektrodzie. Uzyskane wyniki zestawiono w tab. 2.

Tab. 2. Współczynniki przeniesienia ładunku przy różnych szybkościach zmiany napięcia polaryzującego

Szybkość ΔE V/sek.	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0
α^*	0,27	0,24	0,20	0,17	0,13
β^*	0,55	0,46	0,39	0,30	0,19

α^* , β^* — średnie wartości współczynników (z uwzględnieniem różnych stężeń kwasu szczawowego).

Proces redukcji i jonizacji szczawianowych kompleksów cynku jest nieodwracalny, a współczynniki α i β w zależności od szybkości zmian napięcia na elektrodzie przyjmują odpowiednio wartości w zakresach 0,27—0,13 oraz 0,55—0,19. Suma $\alpha + \beta \neq 1$ możliwie dlatego, że omawiane współczynniki przeniesienia ładunku zostały obliczone przy różnych wartościach potencjałów.

Dane z eksperymentalnie otrzymanych anodowo-katodowych oscylopolarogramów pozwoliły na wyliczenie prądu wymiany (i_0) oraz potencjału równowagi (E_r) (tab. 1) przez zastosowanie wcześniej wyprowadzonych równań [9]:

$$\lg i_0 = \alpha \lg i_n^a + \beta \lg i_n^k - (\alpha \lg a'' + \beta \lg a') - \frac{n}{0,059} \alpha \beta \Delta E_n^{ak}$$

$$(\alpha + \beta) \cdot E_r = \alpha E_n^k + \beta E_n^a + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a''}{a'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{i_n^k}{i_n^a}$$

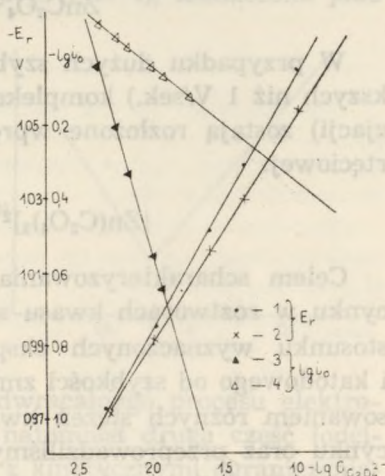
gdzie: i_n^k , i_n^a , E_n^k , E_n^a — eksperymentalnie wyznaczone wartości prądów

i potencjałów anodowych i katodowych pików; a'' oraz a' — wielkości stałe, odpowiednio równe 0,77 i 0,23.

Z nachylenia potencjału równowagi (E_r) względem logarytmu stężenia jonów szczawianowych ($\lg C_{C_2O_4^{2-}}$) (ryc. 2) oraz równania [10]:

$$\frac{\partial E_0}{\partial \lg C_{C_2O_4^{2-}}} = -P_1 \frac{RT}{nF}$$

obliczono wartość P_1 , charakteryzującą skład szczawianowego kompleksu cynku, przeważającego w roztworze. Stwierdzono, że P_1 przyjmuje wartości w granicach 1,7—2,1 przy różnych szybkościach zmiany napięcia na elektrodzie. Na tej podstawie można wnioskować, że w roztworach kwasu szczawowego (pH 7) o stężeniu $5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l przeważają jony kompleksowe $[Zn(C_2O_4)_2]^{2-}$. Wyliczona w oparciu o równanie z poprzedniej pracy [10] stała nietrwałości tego kompleksu wynosi $3,6 \cdot 10^{-6}$.



Ryc. 2. Zależność potencjału równowagi E_r oraz logarytmu wymiany prądu $\lg i_0$ od logarytmu stężenia jonów szczawianowych w roztworze $pH=7$; 1, 3 — przy szybkości polaryzacji elektrody 0,50 V/sek.; 2, 4 — przy szybkości polaryzacji elektrody 4,0 V/sek.

Skład P_2 kompleksów szczawianowych cynku, ulegających redukcji na elektrodzie przy różnych szybkościach zmian napięcia polaryzującego, wyliczono opierając się na równaniu z prac [4, 9]:

$$\frac{\lg i_0}{\lg C_{C_2O_4^{2-}}} = P_2 - \beta P_1$$

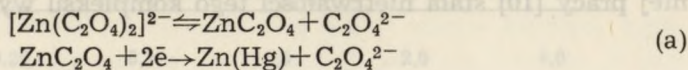
do którego wstawiono dane z wykresu (ryc. 2). Uzyskane wyniki zestawiono w tab. 3.

Tab. 3. Skład szczawianowych połączeń cynku redukujących się na elektrodzie przy różnych szybkościach zmiany napięcia polaryzującego

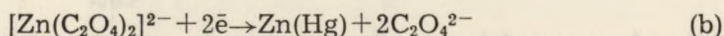
Szybkość ΔE V/sek.	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0
P_2	0,9	1,1	1,3	1,7	1,9

Z danych w tab. 3 wynika, że przy małych szybkościach zmian napięcia polaryzującego na elektrodzie, od 0,25 do 1,0 V/sek., w procesie elektrodowym uczestniczą cząsteczki ZnC_2O_4 , a przy większych szybkościach zmian napięcia polaryzującego, powyżej 1 V/sek. — skompleksowane jony szczawianowe cynku $[Zn(C_2O_4)_2]^{2-}$.

Proces redukcji szczawianowych kompleksów cynku przy małych szybkościach ΔE jest poprzedzany częściową dysocjacją przeważającego w roztworze kompleksu $[Zn(C_2O_4)_2]^{2-}$ według schematu:



W przypadku dużych szybkości zmian polaryzującego napięcia (większych niż 1 V/sek.) kompleksy szczawianowe cynku (nie nadążają dysocjacji) zostają rozłożone wprost do metalicznego cynku na elektrodzie rtęciowej:

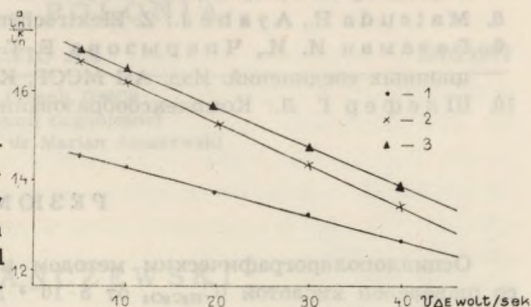


Celem scharakteryzowania elektrodowego procesu redukcji-jonizacji cynku w roztworach kwasu szczawowego zbadaliśmy jeszcze zależności stosunku wyznaczonych eksperymentalnie wartości prądu anodowego i katodowego od szybkości zmian napięcia na elektrodzie (ryc. 3) z zastosowaniem różnych stężeń kwasu szczawowego w badanych roztworach cynku oraz przeprowadziliśmy badania zależności funkcji prądu $F(i)$ od szybkości napięcia polaryzującego (ryc. 4). Funkcję prądu wyznaczono w oparciu o następujące równanie, dotyczące nieodwrotnego procesu elektrodowego:

$$F_n = \sqrt{\pi \cdot x} (bt) = \frac{i_n}{nFAC_0 \sqrt{Db}}$$

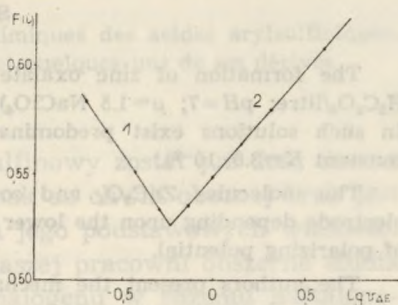
Odpowiednie [10] zmniejszanie się stosunku $i_n^a : i_n^k$ wraz ze wzrostem szybkości zmiany napięcia polaryzującego (ryc. 3) charakterystyczne jest dla procesu elektrodowego poprzedzonego reakcją chemiczną (schemat a).

Ryc. 3. Zależność stosunku wartości prądu anodowego i katodowego od szybkości zmian napięcia na elektrodzie w badanych roztworach cynku z kwasem szczawiowym: 1 — $0,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l $H_2C_2O_4$; 2 — $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l $H_2C_2O_4$; 3 — $4,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l $H_2C_2O_4$



Jak wynika z ryc. 4, funkcja prądu badanego w roztworze kompleksu cynkowego w kwasie szczawiowym o stęż. $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol $H_2C_2O_4$ /l osiąga minimalną wartość przy szybkości zmian napięcia elektrodowego mniejszej niż 1 V/sek. i następnie wartość funkcji prądu wzrasta w miarę zwiększania szybkości zmiany napięcia na elektrodzie. Pierwsza część wykresu zależności funkcji prądu od szybkości polaryzacji (ryc. 4), zaznaczona jako

Ryc. 4. Zależność funkcji prądu $F(i)$ od logarytmu szybkości zmian napięcia na elektrodzie (w roztworze cynku w $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol $H_2C_2O_4$ /l)



odcinek 1, ma charakter właściwy dla nieodwracalnego procesu elektrodowego poprzedzonego reakcją chemiczną; natomiast druga część (odcinek 2) charakteryzuje proces na elektrodzie z kinetycznymi ograniczeniami, a więc potwierdza schemat b.

PIŚMIENNICTWO

1. Ватаман И. И.: Канд. дисс. Кишенёв 1970.
2. Gerischer H.: Z. Electrochem. **54**, 326 (1950).
3. Gerischer H., Krauze M.: Z. Phys. Chem. **10**, 264 (1957).
4. Стромберг А. Г.: Ж. физ. хим. **31**, 1704 (1957).
5. Кварцов В. И.: Электродные процессы в растворах комплексов. Издат. ЛГУ, Ленинград 1969.
6. Чикризова Е. Г., Ватаман И. И.: Ж. неорг. хим. **12**, 2946 (1967).

7. Яцымирский К. Б., Жуков Я. А.: Ж. неорг. хим. 7, 1583 (1962).
8. Matsuda H., Ayabe J.: Z. Elektrochem. 59, 494 (1955).
9. Ватаман И. И., Чикрызова Е. Г.: Исследования по химии координационных соединений. Изд. АН МССР, Кишинёв 1969.
10. Шлефер Г. Л.: Комплексообразование в растворах. Хим.чя 1964, 216.

РЕЗЮМЕ

Осциллополярграфическим методом изучено комплексообразование цинка со щавелевой кислотой ($C_{H_2C_2O_4}$ от $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в растворе с pH 7 на фоне $1,5 M NaClO_4$ ($\mu=1,5$).

В растворе преобладает комплекс $[Zn(C_2O_4)_2]^{2-}$ с $K_H=3,6 \cdot 10^{-6}$, а на электроде разряжаются частицы $[Zn(C_2O_4)_2]^{2-}$ и $[ZnC_2O_4]$, соответственно в области малых ($v \leq 1$ в/сек.) и больших ($v > 1$ в/сек.) скоростей изменения поляризующего напряжения на электроде.

Рассмотрен механизм электродного процесса редукции щавелевокислых комплексов цинка в зависимости от скорости подачи поляризующего напряжения.

SUMMARY

The formation of zinc oxalate complexes (in solutions: $5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ mole $H_2C_2O_4$ /litre; $pH=7$; $\mu=1.5 NaClO_4$) is studied by the oscillopolarographic method. In such solutions exist predominantly the complexes $[Zn(C_2O_4)_2]^{2-}$ (unstability constant $K=3.6 \cdot 10^{-6}$).

The molecules ZnC_2O_4 and complexes $[Zn(C_2O_4)_2]^{2-}$ are discharged on the electrode depending upon the lower (<1 V/sec) or higher (>1 V/sec) rates of change of polarizing potential.

The authors present the mechanism of discharge process of the zinc oxalate complexes depending upon the rate of change of polarizing applied potential.