

Instytut Chemii UMCS  
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej  
Kierownik: doc. dr hab. Kazimierz Sykut

Jerzy MATYSIK, Jadwiga SABA

**Polarografia zmiennoprądowa w ciekłym amoniaku azotanym  
amonowym**

Переменнотоковая полярография в жидком аммиаке азотнокислого аммония

Wechselstrompolarographie im flüssigen Ammoniumnitratammoniakat

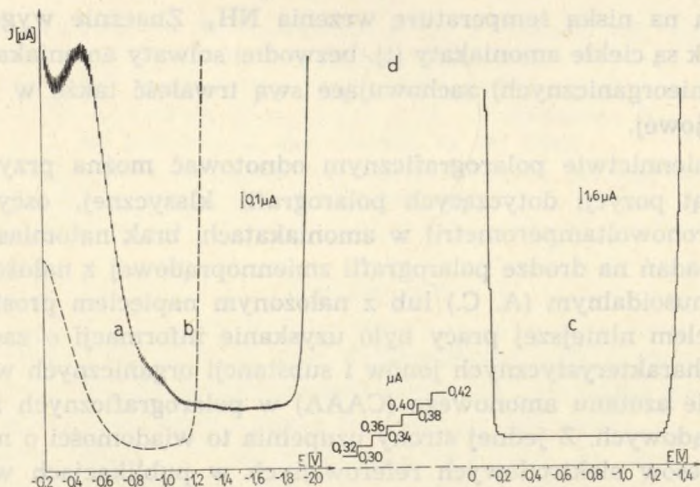
W poszukiwaniu odpowiednich elektrolitów podstawowych w polarografii sięgano także do różnorodnych roztworów niewodnych, jak np: liczne rozpuszczalniki organiczne, stopione sole czy skroplone gazy. Jednym z częściej badanych układów był ciekły amoniak, jednakże technika pracy w tym środowisku okazała się skomplikowana, przede wszystkim ze względu na niską temperaturę wrzenia  $\text{NH}_3$ . Znacznie wygodniejsze niż amoniak są ciekłe amoniakaty (tj. bezwodne solwaty amoniakalne pewnych soli nieorganicznych) zachowujące swą trwałość także w temperaturze pokojowej.

W piśmiennictwie polarograficznym odnotować można przynajmniej kilkadziesiąt pozycji dotyczących polarografii klasycznej, oscylopolarografii i chronowoltamperometrii w amoniakatach, brak natomiast danych na temat badań na drodze polarografii zmiennoprądowej z nałożonym napięciem sinusoidalnym (A. C.) lub z nałożonym napięciem prostokątnym (S. W.). Celem niniejszej pracy było uzyskanie informacji o zachowaniu pewnych charakterystycznych jonów i substancji organicznych w ciekłym amoniaku azotanym amonowym (CAAA) w polarograficznych metodach zmiennoprądowych. Z jednej strony uzupełnia to wiadomości o mechanizmach procesów elektrodowych referowanych w publikacjach wcześniejszych (szczególnie w kwestiach adsorpcji i odwracalności), a z drugiej strony dostarcza danych porównawczych dla pospolicie stosowanego w polarografii wodnego roztworu buforowego  $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

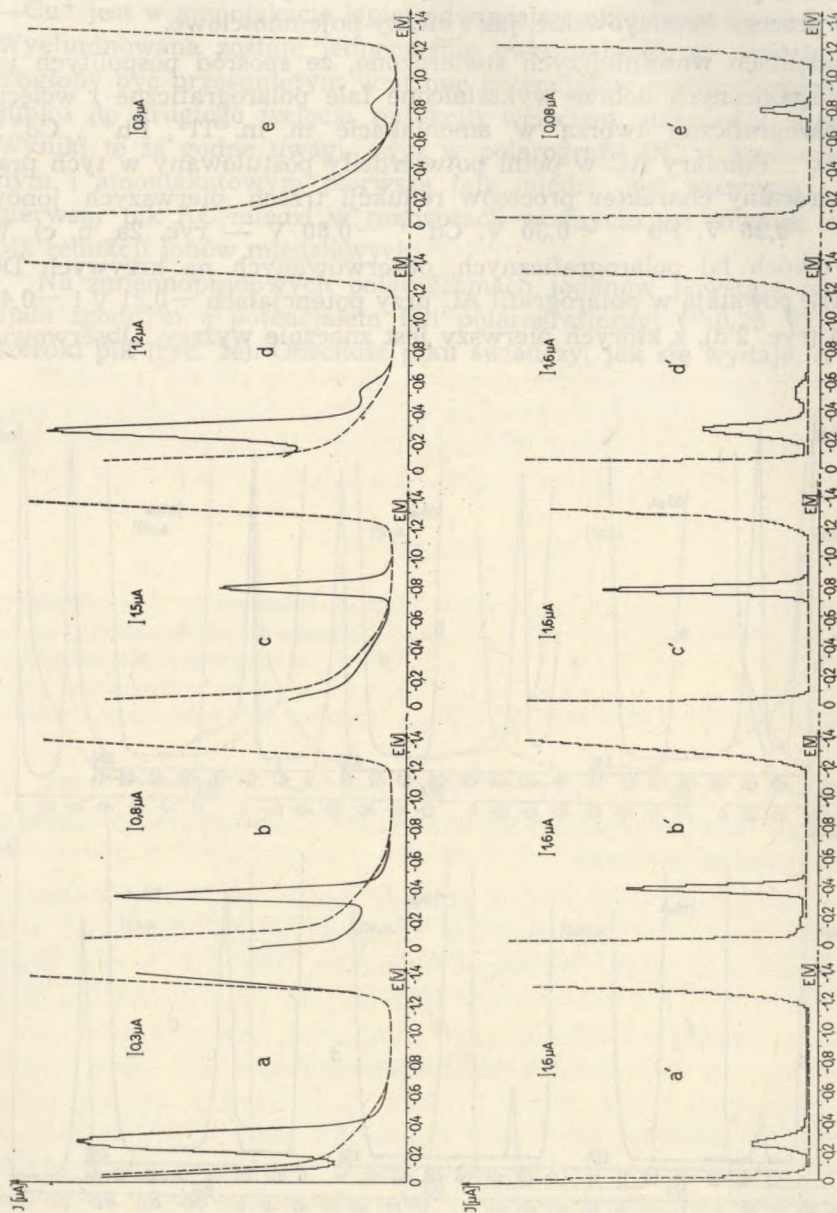
W badaniach stosowano technikę podobną jak w pracach wcześniejszych ( $0^{\circ}\text{C}$ , ciśnienie atmosferyczne, anoda rtęciowa, kapilara o przeciętnych parametrach, identycznie przygotowany amoniak [1]). Pomiary wykonano na przystawce zmiennoprądowej skonstruowanej w Zakładzie Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej UMCS [2], pracującej na częstotliwości 78 Hz i amplitudzie 10 mV. Badania polarograficzne z nałożonym napięciem prostokątnym przeprowadzono na przyrządzie OH-104 produkcji węgierskiej, przy amplitudzie 20 mV, w zakresie czułości  $10^{-8}$  A. Analizowane substancje wprowadzano do naczynka bezpośrednio przed pomiarem.

### WYNIKI I Dyskusja

Krzywa AC (ryc. 1) ciekłego amoniaku amonowego ma charakter regularny, w dość obszernym zakresie potencjałów (od  $-0,6$  V do  $-1,2$  V) przebiega zupełnie płasko, stanowiąc wygodne tło dla rejestracji nawet niewielkich efektów. Krzywa w tym obszarze odpowiada mniejszym wartościom prądu (ok. 25%) niż najniższy poziom prądu polarogramu wodnego roztworu KCl, wskazując na obniżoną pojemność różniczkową podwójnej warstwy elektrolitycznej, co z kolei związane jest zapewne ze znacznie niższą stałą dielektryczną amoniaku niż wody (22 w porównaniu z 81). Krzywe prądu kwadratowego nie wykazują również jakichkolwiek anomalii. Lepkość dynamiczna ciekłego amoniaku azotan amonowego w temp.  $10^{\circ}\text{C}$  wynosi 3,23 cP, podczas gdy dla wody w tej samej tempera-



Ryc. 1. Polarogramy AC: a — 1M KCl, b — CAAA, c — CAAA w metodzie z nałożonym napięciem prostokątnym, d — kalibrowanie pomiaru pojemności różniczkowej warstwy podwójnej

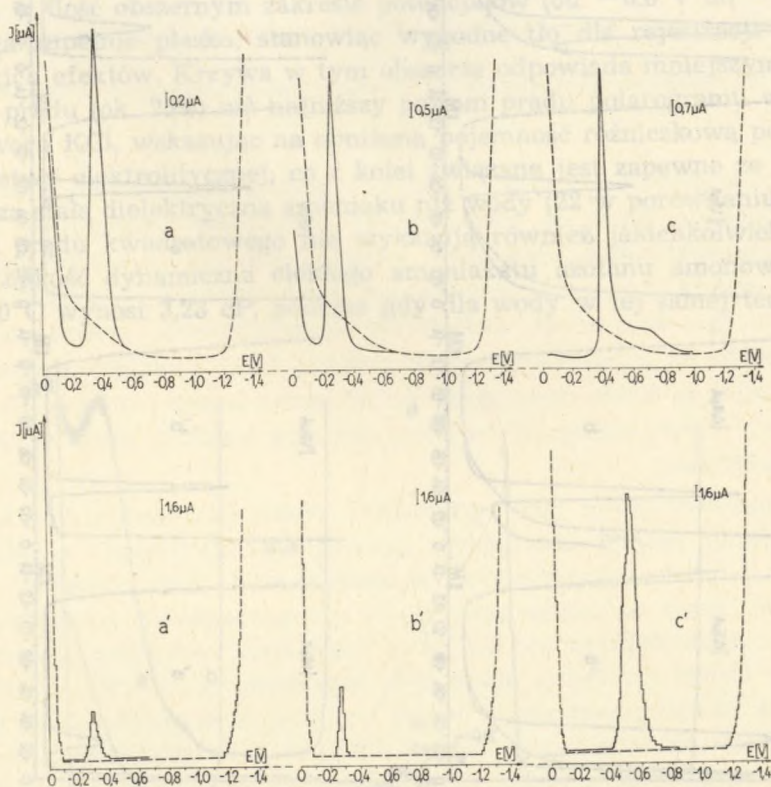


Ryc. 2. Polarogramy AC: a —  $Tl^+$ , b —  $Pb^{++}$ , c —  $Cd^{++}$ , d —  $Cu^{++}$ , e —  $JO_3^-$ ,  
 krzywe a', b', c', d', e' — odpowiednie polarogramy SW; środowisko CAAA

turze 1,31 cP\*. Napięcie powierzchniowe CAAA w temp. 0°C jest około 2 razy mniejsze niż napięcie powierzchniowe wody.

Zgodnie z przewidywaniem w CAAA można rejestrować metodami AC zarówno procesy faradayowskie, jak i efekty pojemnościowe.

W badaniach wcześniejszych stwierdzono, że spośród pospolitych jonów nieorganicznych dobrze wykształcone fale polarograficzne i wcięcia oscylopolarograficzne tworzą w amoniakacie m. in.  $Tl^+$ ,  $Pb^{++}$ ,  $Cd^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $JO_3^-$ . Pomiary AC w pełni potwierdziły postulowany w tych pracach odwracalny charakter procesów redukcji trzech pierwszych jonów (pik  $Tl^+$  -0,26 V,  $Pb^{++}$  -0,30 V,  $Cd^{++}$  -0,80 V — ryc. 2a, b, c). W miejsce dwóch fal polarograficznych, obserwowanych na krzywych DC miedzi (II), powstają w polarografii AC przy potencjałach -0,21 V i -0,43 dwa piki (ryc. 2 d), z których pierwszy jest znacznie wyższy. Obserwowa-

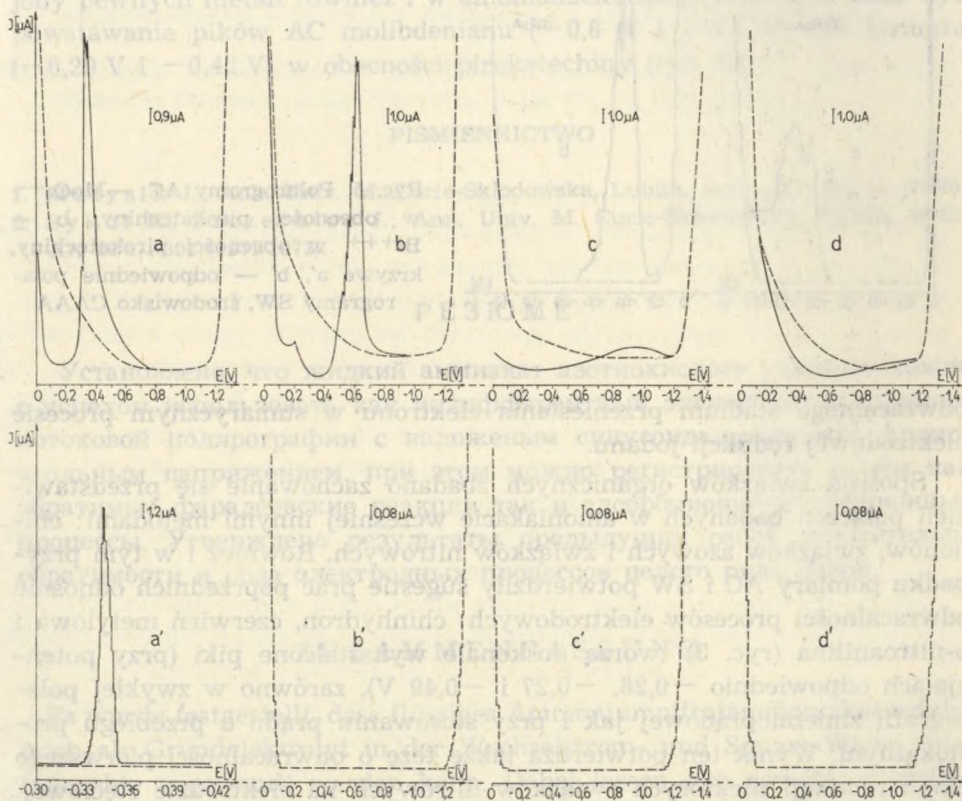


Ryc. 3. Polarogramy AC: a — chinhydronu, b — czerwieni metylowej, c — o-nitroaniliny, krzywe a', b', c' — odpowiednie polarogramy SW, środowisko CAAA

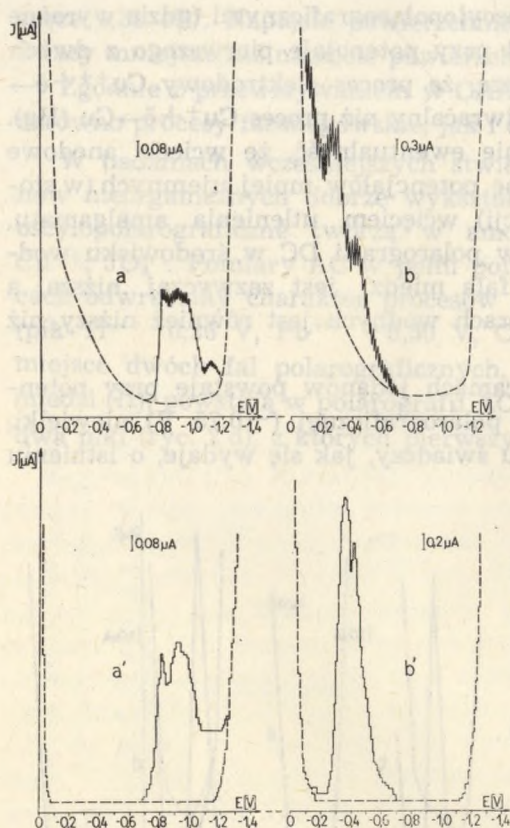
\* S. Jusiak: publikacja w przygotowaniu.

ny wynik jest zgodny z obrazami oscylopolarograficznymi (gdzie wyraźne wcięcie anodowe rejestrowane jest przy potencjale pierwszego z dwóch wcięć katodowych) i potwierdza tezę, że proces elektrodowy  $\text{Cu}^{++} + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$  jest w amoniakacie lepiej odwracalny niż proces  $\text{Cu}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}$  (Hg). Wyeliminowana zostaje jednocześnie ewentualność, że wcięcie anodowe mogłoby być przesunięciem w stronę potencjałów mniej ujemnych (w stosunku do drugiego wcięcia redukcji) wcięciem utlenienia amalgamatu. Wyniki te są godne uwagi, gdyż w polarografii DC w środowisku wodnym i amoniakowym pierwsza fala miedzi jest zazwyczaj niższa, a pierwszy pik AC miedzi w roztworach wodnych jest również niższy niż pik redukcji jonów miedziowych.

Na zmiennoprądowych polarogramach jodanów powstaje przy potencjale zgodnym z potencjałem fali polarograficznej ( $-0,75$  V) niewielki, szeroki pik (ryc. 2e). Obecność pików świadczy, jak się wydaje, o istnieniu



Ryc. 4. Polarogramy AC: a — benzydyny, b — purpury bromokrezolowej, c — alkoholu amyłowego, d — trójtanoloaminy, krzywe a', b', c', d' — odpowiednie polarogramy SW, środowisko CAAA



Ryc. 5. Polarogramy AC: —  $\text{MoO}_4^{--}$  w obecności pirokatechiny, b —  $\text{Bi}^{+++}$  w obecności pirokatechiny, krzywe a', b' — odpowiednie polarogramy SW, środowisko CAAA

odwrotnego stadium przeniesienia elektronu w sumarycznym procesie elektrodowej redukcji jodanu.

Spośród związków organicznych zbadano zachowanie się przedstawicieli połączeń badanych w amoniaku wcześniej innymi metodami: chinonów, związków azowych i związków nitrowych. Również i w tym przypadku pomiary AC i SW potwierdziły sugestie prac poprzednich odnośnie odwracalności procesów elektrodowych: chinhydron, czerwień metylowa i o-nitroanilina (ryc. 3) tworzą doskonale wykształcone piki (przy potencjałach odpowiednio  $-0,26$ ,  $-0,27$  i  $-0,49$  V), zarówno w zwykłej polarografii zmiennoprądowej jak i przy stosowaniu prądu o przebiegu prostokątnym. Wynik ten potwierdza także tezę o odwracalności pierwszego etapu redukcji niektórych związków nitrowych na elektrodzie rtęciowej. Zwraca tu także uwagę asymetryczny kształt piku i obniżenie gałęzi krzywej przed pikiem, wskazujące, jak się wydaje, na adsorpcję formy niezredukowanej.

Najwyraźniejsze efekty o charakterze pojemnościowym wykazały benzydyna, purpura bromokrezolowa, trójetanoloamina, alkohol amyłowy (ryc. 4), kwas oleinowy i  $\alpha$ -naftol. Szczególnie efektowne są obrazy benzydyny tworzącej w obydwu metodach zmiennoprądowych (AC i SW) przy potencjale  $-0,34$  V wyjątkowo wysoki i ostry ( $E_{s/2}=8$  mV) asymetryczny pik adsorpcyjno-desorpcyjny; ponadto w metodzie AC występuje wyraźne obniżenie krzywej przed pikiem. Prawdopodobnie mamy tu do czynienia z powstawaniem ścisłej warstewki rozpadającej się gwałtownie w wąskim przedziale potencjałów. Ogólnie wydaje się, że w amoniakach niektóre efekty tensometryczne mogą być mniejsze niż w roztworach wodnych ze względu na wspomnianą już wyraźnie niższą pojemność różniczkową warstwy podwójnej w CAAA. Można by nawet sądzić, że adsorpcja pewnych substancji mogłaby pojemność tę nawet podwyższać.

Podobnie jak w roztworach wodnych o-dwufenole mogą kompleksować jony pewnych metali również i w amoniaku, czego dowodem może być powstawanie pików AC molibdenianu ( $-0,8$  V i  $-1,1$  V) lub bizmutu ( $-0,29$  V i  $-0,42$  V) w obecności pirckatechiny (ryc. 5).

#### PIŚMIENNICTWO

1. Matysik J.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA 13, 43 (1958).
2. Sykut K., Szczerbiec J.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA 26/27, 301 (1971/1972).

#### РЕЗЮМЕ

Установлено, что жидкий аммиак азотнокислого аммония можно с успехом использовать как индифферентный электролит в переменноточковой полярографии с наложенным синусоидальным или прямоугольным напряжением, при этом можно регистрировать в нём как обратимые фарадеевские реакции так и адсорбционно-десорбционные процессы. Утверждено результаты предыдущих работ относительно обратимости и рода электродных процессов целого ряда ионов.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, dass flüssiges Ammoniumnitratammoniakat erfolgreich als Grundelektrolyt in der Wechselstrom- und Square-Wave Polarographie angewandt werden kann. Dabei lassen sich sowohl reversible faradaysche Reaktionen als auch Adsorptionsprozesse erfassen. Es wurden auch Postulate früherer Arbeiten über die Reversibilität und Art von Elektrodenprozessen bestätigt.

