

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Michalina DĄBKOWSKA

**Badanie odwracalności elektrodowych procesów w bezwodnych
roztworach ciekłego amoniaku nadchloranu litu**

**Исследование обратимости электродных процессов в неводных
растворах жидкого аммиака перхлората лития**

**Untersuchung der Reversibilität von Elektrodenprozessen in wasserfreien
Lösungen von flüssigem Lithiumperchloratammoniak**

Istnieje kilka kryteriów pozwalających na stwierdzenie odwracalności lub nieodwracalności procesów elektrodowych. Do najbardziej rozpowszechnionych należy analiza polarogramów w oparciu o podstawowe równanie fali polarograficznej Heyrovskiego i Ilkovicza (5):

$$E_{ek} = E_{1/2} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{i}{i_d - i} \quad (I),$$

które po podstawieniu wartości stałych R , F , T oraz po uwzględnieniu współczynnika Naperę celem zamiany logarytmów naturalnych na dziesiętne przybiera postać dla temp. 22°C:

$$E_{ek} = E_{1/2} - \frac{0,0586}{n} \lg \frac{i}{i_d - i}$$

W przypadku procesów odwracalnych, w momencie gdy potencjał elektrody kroplowej E_{ek} jest równy potencjałowi półfalowemu $E_{1/2}$ danego depolaryzatora, wartość $\lg \frac{i}{i_d - i}$ powinna się równać zero.

O ile więc przeprowadzi się badanie funkcji $\lg \frac{i}{i_d - i} = f(E)$ w celu sporządzenia wykresu, wówczas przez punkty doświadczalnie wyznaczone

daje się przeprowadzić prostą o teoretycznym nachyleniu w przypadku procesów odwracalnych $\phi = \frac{R \cdot T \cdot 2,3026}{n \cdot F}$ woltów. Nachylenie to powinno mieć wartość w temp. 22°C $\phi = \frac{0,0586}{n}$ woltów, gdzie n jest liczbą elektronów biorących udział w procesie redukcji. Jeżeli badana reakcja elektrodowa jest nieodwracalna, nie obserwuje się tego rodzaju zależności, a przez punkty doświadczalnie wyznaczone nie zawsze można przeprowadzić prostą.

Obliczenia i sporządzanie wykresów funkcji $\lg \frac{i}{i_d - i} = f(E)$ są jednak kłopotliwe i czasochłonne. Tomes (22) uprościł interpretację wzoru (I) w takim sensie, że brał tylko pod uwagę wartości potencjałów elektrody kroplowej E_{ek} , odpowiadające $\frac{1}{4}$ i $\frac{3}{4}$ wysokości fal natężenia prądu dyfuzyjnego i_d (granicznego); wtedy potencjały elektrody kroplowej w oparciu o równanie (I) przybierają następujące postaci:

$$E_{1/4} = E_{1/2} - \frac{R \cdot T \cdot 2,3067}{n \cdot F} \lg \frac{\frac{1}{4} i_d}{i_d - \frac{1}{4} i_d} = E_{1/2} - \frac{R \cdot T \cdot 2,3067}{n \cdot F} \lg \frac{1}{3};$$

$$E_{3/4} = E_{1/2} - \frac{R \cdot T \cdot 2,3067}{n \cdot F} \lg \frac{\frac{3}{4} i_d}{i_d - \frac{3}{4} i_d} = E_{1/2} - \frac{R \cdot T \cdot 2,3067}{n \cdot F} \lg 3$$

Obliczenie różnicy wartości tych potencjałów prowadzi do prostego wyrażenia:

$$E_{3/4} - E_{1/4} = - \frac{R \cdot T \cdot 2,3067}{n \cdot F} \lg 9 \quad (II),$$

które po podstawieniu stałych daje wartość dla temp. 22°C:

$$E_{3/4} - E_{1/4} = - \frac{0,0559}{n} \text{ woltów.}$$

Wyrażenie (II) może służyć do łatwego potwierdzenia odwracalności procesu na elektrodzie kroplowej; jest ono na ogół przyjęte i często stosowane pod nazwą kryterium Tomesa.

W monografii Kolthoffa i Lingane'a (12) jest wymieniona dodatkowa metoda oceny odwracalności lub nieodwracalności procesów elektrodowych przez badanie współczynników temperaturowych potencjału półfalowego $\frac{dE_{1/2}}{dT}$. Metodę tę przedstawia obszerniej Meites (14);

jest ona oparta na przesuwaniu się potencjału półfalowego przy zmianie temperatury pomiarów. Dla reakcji homogenicznych przy zmianie stopnia utlenienia depolaryzatora wartość $\frac{dE_{1/2}}{dT}$ może być albo dodatnia, albo ujemna; ale rzadko kiedy większa niż 1 mV na stopień. W przypadku fal nieodwracalnych współczynnik temperaturowy potencjału półfalowego jest zawsze dodatni (redukcja bowiem zachodzi łatwiej w podwyższonych temperaturach) i zwykle przybiera wartości rzędu kilku miliwoltów na stopień.

Innego zdania są Kamecki i Suski (8), którzy na podstawie wyliczonych przez siebie wartości współczynników temperaturowych potencjału półfalowego kilku prostych depolaryzatorów odwracalnych i nieodwracalnych doszli do wniosku, że badanie współczynników temperaturowych nie stanowi pewnego kryterium odwracalności lub nieodwracalności odnośnych reakcji.

Inny sposób badania odwracalności procesów elektrodowych daje nam tzw. woltamperometria cykliczna z zastosowaniem wiszącej kroplowej elektrody rtęciowej (o stałej powierzchni), która została opracowana i wprowadzona do badań analitycznych przez Kemulę i Kublika (9, 10, 11). Metoda ta polega na rejestrowaniu krzywych $i = f(V)$ w zależności od przebiegu polaryzacji elektrody w miarę zwiększania i następnie zmniejszania przykładanych napięć. Jeżeli stosuje się zwykły układ polarograficzny, szybkość wzrostu napięcia przykładanego z zewnątrz jest nieduża (mniejsza niż 0,5 V na minutę) i zarejestrowane krzywe są łatwe do interpretacji. Zarejestrowany proces elektrodowy na wykresie $i = f(E)$ przebiega w prostych przypadkach następująco. Po dość gwałtownym wzroście prądu podczas polaryzowania elektrody nastąpi w jej otoczeniu wyczerpanie depolaryzatora, wskutek czego natężenie prądu znacznie maleje. Po zmianie kierunku przykładanego z zewnątrz napięcia (zmniejszając stopniowo napięcie) produkty redukcji mogą ulegać utlenieniu powodując anodowy wzrost prądu. W przypadku śledzenia procesów odwracalnych zarejestrowane krzywe woltamperometryczne posiadają swoje szczyty w gałęziach procesu katodowego i anodowego przy potencjałach przypadających odpowiednio w 3/4 wysokości krzywych, odpowiadających gwałtownemu wzrostowi lub spadkowi prądu rejestrowanego w otoczeniu wiszącej elektrody kroplowej.

Heyrovsky i Kalvoda (6) wykazali, że bardzo dogodny i stosunkowo prosty sposób interpretacji odwracalności procesu katodowego dają krzywe oscylopolarograficzne i to zarówno funkcji $i = f(t)$ jak również $\frac{dE}{dt} = f(E)$. W tym ostatnim przypadku symetryczność wcięć w strefie katodowej i anodowej świadczy o odwracalności procesu.

Trzeba jednak zaznaczyć, że bywają procesy redukcji, które badane w warunkach polarograficznych są odwracalne, natomiast w warunkach oscylopolarograficznych stają się nieodwracalne, jak np. redukcja Zn^{2+} w roztworach wodnych.

Warto wspomnieć jeszcze o bardzo ciekawym sposobie oscylopolarograficznego badania odwracalności reakcji elektrodowych opracowanym przez Fournier (4). Sposób ten polega na badaniu przesunięcia punktu półfalowego w zależności od przyłożonego prądu zmiennego o amplitudzie 0,125 V i częstości zmiennej do 20 KHz. Okazuje się, że w przypadku depolaryzatorów odwracalnych punkt półfalowy nie zależy od zmiany częstości prądu, natomiast dla procesów nieodwracalnych potencjał półfalowy przybiera wartości bardziej dodatnie już po zwiększeniu częstotliwości prądu rzędu kilku KHz.

Do badań odwracalności procesów katodowych w roztworach ciekłego amoniaku nadchloranu litu posłużyłam się wszystkimi wymienionymi metodami z wyjątkiem metody Fournier z powodu braku odpowiedniej aparatury.

APARATURA I ODCZYNNIKI

Pomiary polarograficzne wykonywałam na mikropolarografie Heyrovskiego M 102. Charakterystyka stosowanej katody kroplowej rtęciowej podana jest w pracy poprzedniej (2); za elektrodę odniesienia służyła rtęć denna naczynia, nie zmieniająca swego potencjału w roztworach amoniaku $LiClO_4 \cdot nNH_3$ (ewentualne odchylenia od wartości ustalonego potencjału mogły być rzędu 0,02 V, a więc tego samego rzędu, co i błąd odczytu). Pomiary w temp. 22°C były wykonywane w zwykłych naczynkach polarograficznych z gazowym NH_3 nad roztworem badanego amoniaku. Pomiary w temperaturach wyższych wykonywałam w naczynku opatrzonym w szlify z możliwością zanurzania go w termostacie. W naczynku był umieszczony także termometr oraz podziałka dla kontroli i regulacji odstępu kapilary kroplowej od anody rtęciowej dennej.

Do pomiarów woltamperometrycznych zastosowałam polarograf Heyrovskiego 301, pozwalający na rejestrację przebiegu polaryzacji elektrody w obu kierunkach, dzięki przekładni na tzw. wsteczny bieg obrotów bębna. Jako elektrody zastosowałam stacjonarną elektrodę kroplową (wiszącą) oraz rtęć denną spoczynkową. Procesy elektrolizy w nie mieszanych roztworach trwały około 7 do 10 min.

Pomiary oscylopolarograficzne przeprowadziłam na zestawie aparaturowym z elektronowym oscylografem RFT — 1 KO — 712 z przystawką zbudowaną w Instytucie Polarograficznym w Pradze przez Matysika, wg wskazówek Kalvody. Szczegółowy opis aparatury

jest podany w pracy Matysika (13). Jako elektrody użyłam elektrodę spoczynkową wewnętrzną oraz zwykłą elektrodę kroplową. Badania przeprowadzałam zasadniczo w temp. 22°C przy częstości zmian napięcia równej 50 KHz. Oscylopolarogramy rejestrowałam fotograficznie za pomocą aparatu Exacta, stosując bardzo czuły film Agfa Isopan Rapid $\frac{25^\circ}{10}$ din (czas 1/50, przesłona 2,8).

Ciekły amoniak nadchloranu litu $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$, użyty jako rozpuszczalnik i ciecz podstawowa w moich pomiarach, otrzymywałam z Li_2CO_3 produkcji BOO Gliwice, 60 % cz. d. a. HClO_4 firmy Xenon Łódź i z technicznego, skroplonego w butlach stalowych amoniaku produkcji FZA Tarnów; metoda otrzymywania $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ jest szczegółowo opisana w jednej z moich poprzednich prac (1).

Amoniak przepuszczany nad powierzchnią badanych roztworów i używany do nasywania cieczy był zawsze uprzednio suszony sodem metalicznym.

Do sporządzenia badanych roztworów o stężeniu zredukowanego na elektrodzie kroplowej jonu średnio 10^{-3} gramjonu na litr zastosowałam następujące sole:

| | |
|---|---|
| TlNO_3 | ch. puriss, Schuchard, Monachium |
| PbSO_4 | preparat własny |
| PbCl_2 | ch. cz. Merck |
| CuCl_2 | ch. cz. FOCh, Gliwice |
| $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ | preparaty własne z importowanego z Anglii tlenku indu firmy Johnson Matthey |
| InCl_3 | |
| $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ | |
| $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ | preparat własny z NiCO_3 firmy Schering-Kahlbaum, Berlin |
| $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2\text{Cl}_2$ | preparat KChN UMCS |
| $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | cz. Toxa, Warszawa |
| $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | preparat własny |

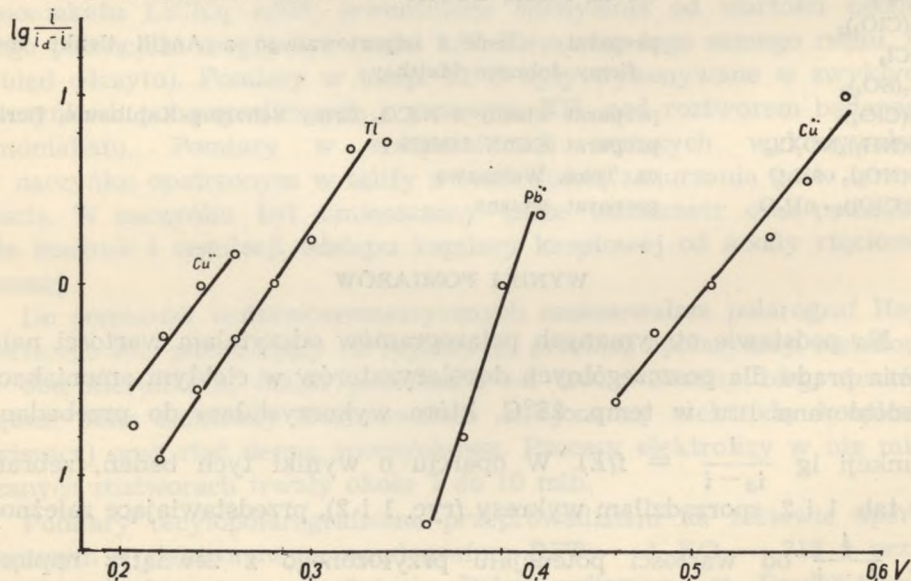
WYNIKI POMIARÓW

Na podstawie otrzymanych polarogramów odczytałam wartości natężenia prądu dla poszczególnych depolaryzatorów w ciekłym amoniakacie nadchloranu litu w temp. 22°C, które wykorzystałam do przebadania funkcji $\lg \frac{i}{i_d - i} = f(E)$. W oparciu o wyniki tych badań, zebrane w tab. 1 i 2, sporządziłam wykresy (ryc. 1 i 2), przedstawiające zależność $\lg \frac{i}{i_d - i}$ od wartości potencjału przyłożonego z zewnątrz napięcia w odniesieniu do elektrody rtęciowej dennej.

Tab. 1. Wartości funkcji $\lg \frac{i}{i_d - i} = f(E)$ na podstawie polarogramów roztworów TiNO_3 , PbSO_4 i CuCl_2 w ciekłym $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ w temp. 22°C

| Depolaryzator | E wolt | i μA | i_d μA | $\lg \frac{i}{i_d - i}$ | |
|-----------------|-----------|--------------------|------------------------|-------------------------|--------|
| TiNO_3 | 0,22 | 0,93 | 8,68 | - 0,92 | |
| | 0,24 | 1,86 | 8,68 | - 0,56 | |
| | 0,26 | 2,95 | 8,68 | - 0,29 | |
| | 0,28 | 4,34 | 8,68 | 0 | |
| | 0,30 | 5,89 | 8,68 | + 0,23 | |
| | 0,32 | 7,29 | 8,68 | + 0,72 | |
| | 0,34 | 8,53 | 8,68 | + 0,75 | |
| | 0,35 | 8,68 | 8,68 | | |
| PbSO_4 | 0,36 | 0,47 | 8,99 | - 1,26 | |
| | 0,38 | 1,24 | 8,99 | - 0,80 | |
| | 0,40 | 4,50 | 8,99 | 0 | |
| | 0,42 | 7,29 | 8,99 | + 0,37 | |
| | 0,44 | 8,99 | 8,99 | | |
| CuCl_2 | I fala | 0,20 | 0,47 | 3,10 | - 0,75 |
| | | 0,22 | 1,09 | 3,10 | - 0,27 |
| | | 0,24 | 1,55 | 3,10 | 0 |
| | | 0,26 | 2,48 | 3,10 | + 0,16 |
| | | 0,28 | 3,10 | 3,10 | |
| | II fala | 0,46 | 0,93 | 4,34 | - 0,62 |
| | | 0,48 | 1,55 | 4,34 | - 0,25 |
| | | 0,51 | 2,17 | 4,34 | 0 |
| | | 0,54 | 2,79 | 4,34 | + 0,26 |
| | | 0,56 | 3,41 | 4,34 | + 0,56 |
| 0,58 | 4,03 | 4,34 | + 1,11 | | |

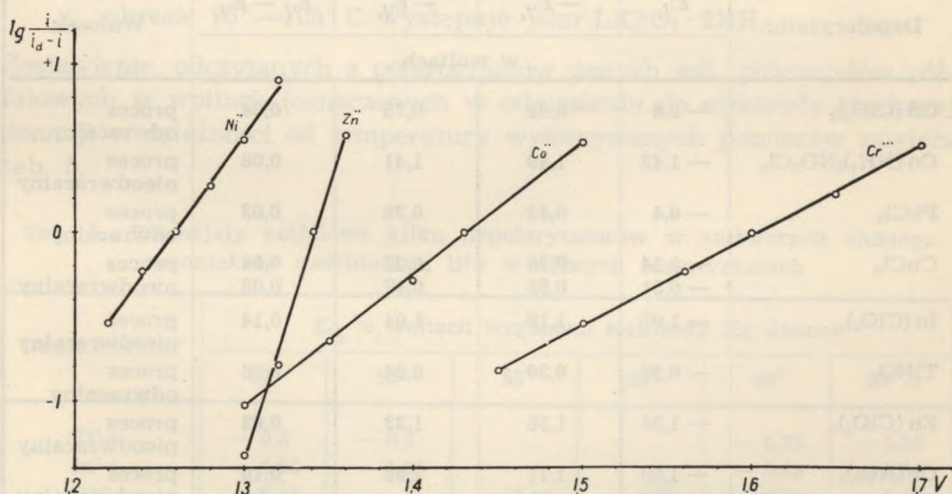
(pomiar polarograficzny wykonany przy czułości 1 : 50)



Ryc. 1. Wykres funkcji $\lg \frac{i}{i_d - i} = f(E)$ w roztworach TiNO_3 , PbSO_4 oraz CuCl_2 w $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ w temp. 22°C (E mierzone w odniesieniu do elektrody dennej rtęciowej)

Tab. 2. Wartości funkcji $\lg \frac{i}{i_d - i} = f(E)$ na podstawie polarogramów roztworów $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2\text{Cl}_2$ i $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ w ciekłym amoniaku nadchloranu litu w temp. 22° C

| Depolaryzator | E wolt | i μA | i _d μA | $\lg \frac{i}{i_d - i}$ |
|--|-----------|---------|----------------------|-------------------------|
| $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ (Czułość 1 : 50) | 1,22 | 1,24 | 5,58 | - 0,54 |
| | 1,24 | 2,08 | 5,58 | - 0,23 |
| | 1,26 | 2,79 | 5,58 | 0 |
| | 1,28 | 3,63 | 5,58 | + 0,27 |
| | 1,30 | 4,34 | 5,58 | + 0,54 |
| | 1,32 | 4,96 | 5,58 | + 0,90 |
| $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ (Czułość 1 : 30) | 1,30 | 0,56 | 12,58 | - 1,33 |
| | 1,32 | 1,76 | 12,58 | - 0,79 |
| | 1,34 | 6,29 | 12,58 | 0 |
| | 1,36 | 9,90 | 12,58 | + 0,57 |
| | 1,38 | 11,10 | 12,58 | + 0,88 |
| | 1,41 | 12,58 | 12,58 | |
| $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2\text{Cl}_2$ (Czułość 1 : 30) | 1,36 | 2,33 | 13,02 | - 0,66 |
| | 1,38 | 3,88 | 13,02 | - 0,37 |
| | 1,40 | 4,81 | 13,02 | - 0,23 |
| | 1,42 | 5,74 | 13,02 | - 0,10 |
| | 1,44 | 6,51 | 13,02 | 0 |
| | 1,46 | 7,91 | 13,02 | + 0,11 |
| | 1,48 | 9,52 | 13,02 | + 0,43 |
| | 1,50 | 10,85 | 13,02 | + 0,70 |
| $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (Czułość 1 : 1000) | 1,45 | 31,0 | 235,60 | - 0,82 |
| | 1,50 | 52,7 | 235,60 | - 0,54 |
| | 1,56 | 86,8 | 235,60 | - 0,23 |
| | 1,60 | 117,8 | 235,60 | 0 |
| | 1,65 | 148,8 | 235,60 | + 0,23 |
| | 1,70 | 179,8 | 235,60 | + 0,51 |



Ryc. 2. Wykres funkcji $\lg \frac{i}{i_d - i} = f(E)$ w roztworach $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2\text{Cl}_2$ oraz $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ w ciekłym $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ w temp. 22° C (E mierzone w odniesieniu do elektrody dennej rtęciowej)

Nachylenia otrzymanych prostych $\lg \frac{i}{i_d - i} = f(E)$ z ryc. 1 i 2 dla poszczególnych depolaryzatorów w ciekłym amoniaku nadchloranu litu w temp. 22° C zestawiałam w tab. 3 wraz z wynikami dotyczącymi odwracalności procesów redukcji danych jonów.

Tab. 3. Nachylenia funkcji $f(E) = \lg \frac{i}{i_d - i}$ dla poszczególnych depolaryzatorów w roztworach ciekłego amoniaku nadchloranu litu w temp. 22° C

| Jon | Nachylenie | | Wniosek |
|------------------|--------------------------------|---------|----------------------|
| | $f(E) = \lg \frac{i}{i_d - i}$ | | |
| | dośw. | teoret. | |
| Tl ¹⁺ | -0,064 | -0,059 | proces odwracalny |
| Pb ²⁺ | -0,032 | -0,03 | proces odwracalny |
| Cu ²⁺ | -... | -0,059 | proces nieodwracalny |
| | -0,072 | -0,030 | |
| Ni ²⁺ | -0,072 | -0,030 | proces nieodwracalny |
| Co ²⁺ | -0,080 | -0,030 | proces nieodwracalny |
| Cr ³⁺ | -0,186 | -0,020 | proces nieodwracalny |
| Zn ²⁺ | -0,022 | -0,030 | proces nieodwracalny |

Tab. 4. Wartości kryterium Tomesa kilku depolaryzatorów w ciekłym amoniaku nadchloranu litu w temp. 22° C

| Depolaryzator | $E_{1/2}$ | $-E_{3/4}$ | $-E_{1/4}$ | $E_{1/4} - E_{3/4}$ | Wniosek |
|--|-----------|------------|------------|---------------------|----------------------|
| | w voltach | | | | |
| Cd (ClO ₄) ₂ | -0,8 | 0,82 | 0,78 | 0,04 | proces odwracalny |
| Co (NH ₃) ₅ NO ₂ Cl ₂ | -1,43 | 1,49 | 1,41 | 0,08 | proces nieodwracalny |
| PbCl ₂ | -0,4 | 0,42 | 0,38 | 0,03 | proces odwracalny |
| CuCl ₂ | -0,24 | 0,26 | 0,22 | 0,04 | proces odwracalny |
| | -0,51 | 0,55 | 0,47 | 0,08 | proces nieodwracalny |
| In (ClO ₄) ₃ | -1,07 | 1,18 | 1,04 | 0,14 | proces nieodwracalny |
| TlNO ₃ | -0,27 | 0,30 | 0,24 | 0,06 | proces odwracalny |
| Zn (ClO ₄) ₂ | -1,34 | 1,35 | 1,33 | 0,02 | proces odwracalny |
| Cr (NO ₃) ₃ | -1,60 | 1,71 | 1,52 | 0,19 | proces nieodwracalny |
| Ni (ClO ₄) ₂ | -1,26 | 1,29 | 1,22 | 0,07 | proces nieodwracalny |

(Wartości potencjałów są podane w odniesieniu do elektrody rtęciowej dennej)

Wzór Tomesa, całkiem zrozumiałe, doprowadził mnie do podobnych wyników. Na podstawie otrzymanych polarogramów kilku soli w ciekłym amoniaku nadchloranu litu w temp. 22°C oznaczyłam potencjały, przy których wysokość fali osiąga $3/4$ oraz $1/4$ wysokości fali odpowiadającej prądowi dyfuzyjnemu dla poszczególnych depolaryzatorów. Wyniki doświadczalne i uzyskane wartości kryterium Tomesa dla poszczególnych jonów w roztworach ciekłego amoniaku nadchloranu litu przedstawiam w tab. 4.

Do wyznaczenia współczynników temperaturowych potencjału półfalowego oparłam się na pomiarach w podwyższonych temperaturach. Naczynie, w którym wykonałam pomiary polarograficzne opisane we wstępie tej pracy, umieszczone w termostacie, połączone było z dodatnią elektrodą kroplową o czasie trwania jednej kropli $t = 1,8$ sek, w zakresie temperatur od 22° do 83°C ; podwyższenie temperatury do 117°C skracało ten czas do 1,7 sek, ale już w 120°C czas kroplenia tej elektrody w ciekłym amoniaku nadchloranu litu malał do 0,4 sek i nie nadawał się do pomiarów polarograficznych. W przypadku podwyższania temperatury pomiarów w ciekłym amoniaku nadchloranu litu należy liczyć się z faktem, że zmienia się skład samej cieczy podstawowej, a mianowicie:

w temp. 22°C mamy do czynienia z trójamoniakiem,
 w temp. 25°C występuje jako $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$,
 w temp. 55°C występuje jako $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$,
 w zakresie 95° — 105°C występuje jako $\text{LiClO}_4 \cdot 2\text{NH}_3$.

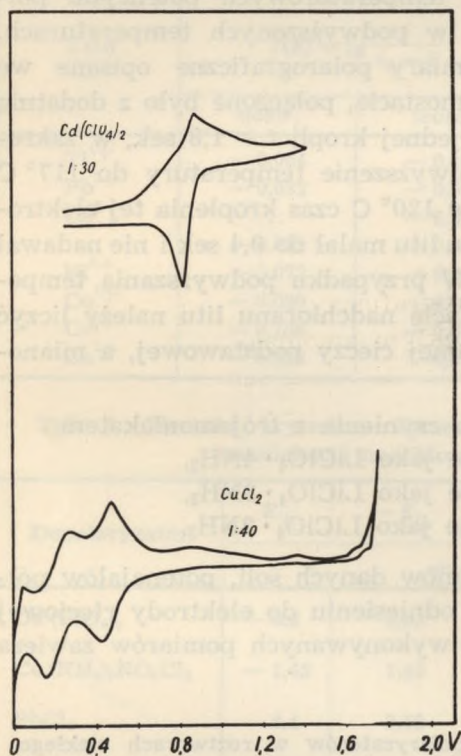
Zestawienie, odczytanych z polarogramów danych soli, potencjałów półfalowych w voltach (oznaczonych w odniesieniu do elektrody rtęciowej dennej) w zależności od temperatury wykonywanych pomiarów zawiera tab. 5.

Tab. 5. Potencjały półfalowe kilku depolaryzatorów w roztworach ciekłego amoniaku nadchloranu litu w różnych temperaturach

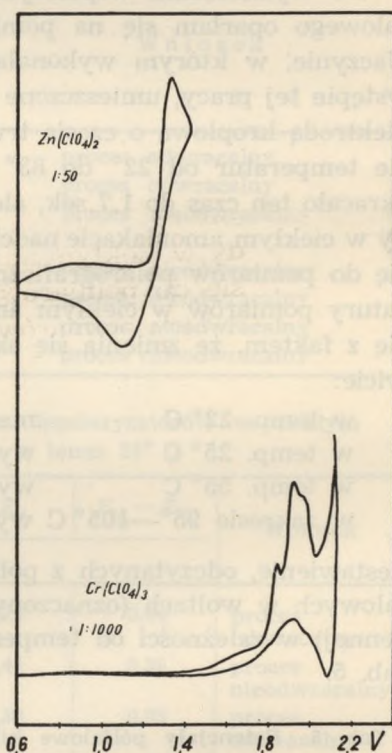
| Depolaryzator | $E_{1/2}$ w voltach względem elektrody Hg dennej | | | | | |
|------------------|--|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|
| | 22° | 50° | 55° | 69° | 80° | 90°C |
| Tl^{1+} | -0,3 | -0,3 | | | -0,32 | -0,35 |
| In^{3+} | -1,08 | -1,05 | | | -0,92 | -0,86 |
| Pb^{2+} | -0,40 | | -0,40 | -0,39 | -0,38 | -0,38 |
| Cd^{2+} | -0,80 | | -0,82 | -0,79 | -0,75 | -0,75 |
| Zn^{2+} | -1,38 | | -1,35 | -1,32 | -1,31 | -1,28 |
| Ni^{2+} | -1,26 | | | | -1,10 | |

W oparciu o tę tabelę obliczyłam współczynniki temperaturowe potencjałów półfalowych, których wartości w miliwoltach na stopień podaje w tab. 6.

Uzyskane przeze mnie krzywe woltamperometryczne w wyniku pomiarów z wiszącą kroplową elektrodą rtęciową w roztworach 10^{-3} m kilku soli w ciekłym amoniaku nadchloranu litu w temp. 22°C są przedstawione na następujących rycinach: Cd^{2+} i Cu^{2+} — ryc. 3; Zn^{2+} i Cr^{3+} — ryc. 4; Tl^{1+} i Pb^{2+} — ryc. 5; In^{3+} — ryc. 6; Ni^{+2} i Co^{2+} — ryc. 7.

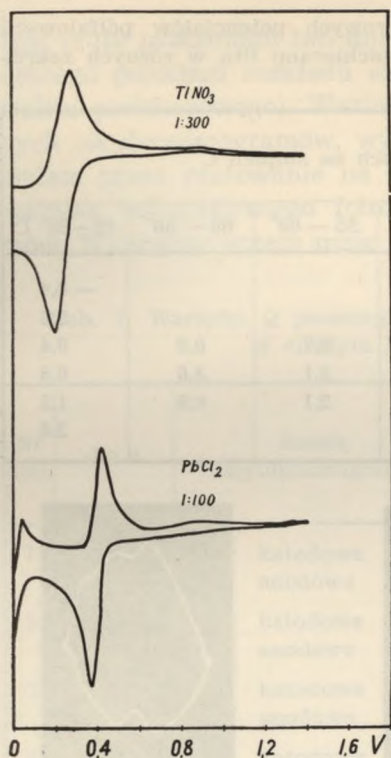


Ryc. 3. Woltamperogramy roztworów 10^{-4} m $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2$ i 10^{-3} m CuCl_2 w ciekłym amoniaku nadchloranu litu w temp. 22°C

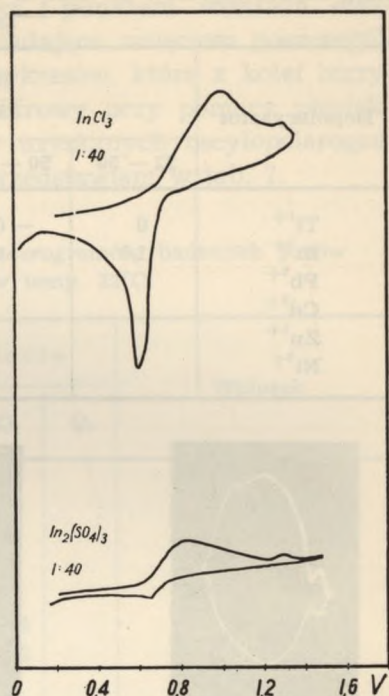


Ryc. 4. Woltamperogramy roztworów 10^{-3} m $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ i $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ w ciekłym amoniaku nadchloranu litu w temp. 22°C

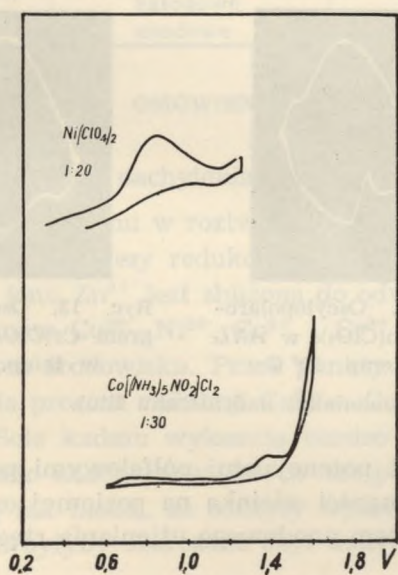
Uzyskane krzywe oscylopolarograficzne $\frac{dV}{dt} = f(V)$ badanych roztworów Tl^{1+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , In^{3+} , Zn^{2+} i Cr^{3+} w ciekłym amoniaku nadchloranu litu w temp. 22°C , przedstawione na ryc. 8—13, posiadają charakterystyczne wcięcia, których położenia są proporcjonalne do potencjałów półfalowych danych jonów.



Ryc. 5. Woltamperogramy roztworów 10^{-3} m $TiNO_3$ i $PbCl_2$ w ciepłym amoniaku nadchloranu litu w temp. $22^\circ C$



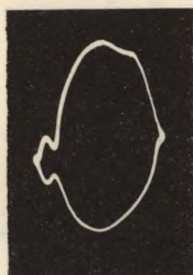
Ryc. 6. Woltamperogramy roztworów 10^{-3} m $InCl_3$ i $In_2(SO_4)_3$ w ciepłym amoniaku nadchloranu litu w temp. $22^\circ C$



Ryc. 7. Woltamperogramy roztworów 10^{-3} m $Ni(ClO_4)_2$ i $Co(NH_3)_5NO_2Cl_2$ w ciepłym amoniaku nadchloranu litu w temp. $22^\circ C$

Tab. 6. Zestawienie współczynników temperaturowych potencjałów półfalowych kilku depolaryzatorów w ciekłym amoniaku nadchloranu litu w różnych zakresach temperatur

| Depolaryzator | $\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta T}$ w miliwoltach na stopień C | | | | | |
|------------------|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| | 22 — 50° | 50 — 80° | 22 — 55° | 55 — 69° | 69 — 80° | 22—80° C |
| Tl ¹⁺ | 0 | — 0,6 | | | | — 0,4 |
| In ³⁺ | 1,0 | 4,3 | | | | 2,6 |
| Pb ²⁺ | | | 0 | 0,7 | 0,9 | 0,4 |
| Cd ²⁺ | | | — 0,6 | 2,1 | 3,6 | 0,8 |
| Zn ²⁺ | | | 0,9 | 2,1 | 0,9 | 1,2 |
| Ni ²⁺ | | | | | | 2,6 |



Ryc. 8. Oscylopolarogram TlNO₃ w ANL w temp. 22° C



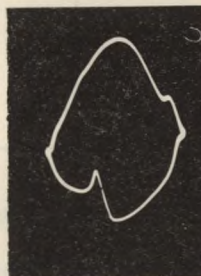
Ryc. 9. Oscylopolarogram PbCl₂ w ANL w temp. 22° C



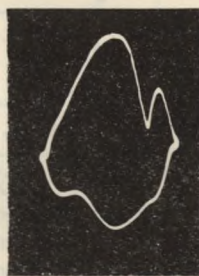
Ryc. 10. Oscylopolarogram CuCl₂ w ANL w temp. 22° C



Ryc. 11. Oscylopolarogram InCl₃ w ANL w temp. 22° C



Ryc. 12. Oscylopolarogram Zn(ClO₄)₂ w ANL w temp. 22° C



Ryc. 13. Oscylopolarogram Cr(ClO₄)₃ w ANL w temp. 22° C

(ANL — jest skrótem od ciekły amoniak nadchloranu litu).

Dogodniej jest jednak zamiast potencjałami półfalowymi posługiwać się tzw. wartością Q (stosunek długości odcinka na poziomej osi oscylopolarogramu, ograniczonego punktem anodowego utleniania rtęci i punk-

tem rzutu maksimum lub minimum wcięcia, do długości odcinka ograniczonego punktem rozkładu anodowego rtęci i punktem rozkładu elektrolitu podstawowego). Wartości Q , odpowiadające wcięciom poszczególnych oscylopolarogramów, wyliczałam z wykresów, które z kolei otrzymałam przez rzutowanie na papier milimetry przy pomocy powiększalnika fotograficznego fotonegatywów z uzyskanych oscylopolarogramów. Wyliczone przeze mnie wartości Q przedstawiam w tab. 7.

Tab. 7. Wartości Q poszczególnych oscylopolarogramów badanych jonów w ciekłym $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ w temp. 22°C

| Nr osc. | Jon | Ramię oscylopolarogramu | Wcięcia | | | Wniosek |
|---------|------------------|-------------------------|---------|-------|-------|----------------------|
| | | | Q_1 | Q_2 | Q_3 | |
| 1 | Tl^{1+} | katodowe | 0,16 | | | proces odwracalny |
| | | anodowe | 0,14 | | | |
| 2 | Pb^{2+} | katodowe | 0,22 | | | proces odwracalny |
| | | anodowe | 0,21 | | | |
| 3 | Cu^{2+} | katodowe | 0,15 | 0,35 | | proces nieodwracalny |
| | | anodowe | 0,09 | 0,30 | | |
| 4 | In^{3+} | katodowe | 0,88 | | | proces nieodwracalny |
| | | anodowe | 0,30 | | | |
| 5 | Zn^{2+} | katodowe | | 0,80 | | proces nieodwracalny |
| | | anodowe | 0,28 | 0,72 | | |
| 6 | Cr^{3+} | katodowe | | 0,60 | 0,85 | proces nieodwracalny |
| | | anodowe | 0,48 | 0,75 | | |

OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

I. Oznaczone nachylenia funkcji $\lg \frac{i}{i_d - i} = f(E)$ związane z procesami elektrodowymi w roztworach ciekłego amoniaku nadchloranu litu wskazują, że procesy redukcji jonów Tl^{1+} i Pb^{2+} zachodzą odwracalnie; redukcja jonu Zn^{2+} jest zbliżona do odwracalności, natomiast procesy redukcji jonów Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} i Cr^{3+} są procesami nieodwracalnymi w badanym środowisku. Przez punkty tej funkcji wyznaczone doświadczalnie dla procesu redukcji $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{1+}$ nie można było przeprowadzić prostej. Sole kadmu wykazują bardzo małą rozpuszczalność w ciekłym amoniaku nadchloranu litu w temperaturze pokojowej i fale ich redukcji są tak niskie, że odczyty wysokości fal przy poszczególnych potencjałach byłyby obciążone zbyt dużym błędem, by można było je brać

pod uwagę do badania funkcji $f(E) = \lg \frac{i}{i_d - i}$. Z tego to powodu w moim zestawieniu brakuje danych dla procesów redukcji kadmu.

Badanie funkcji $f(E) = \lg \frac{i_d - i}{i}$ jako kryterium odwracalności reakcji zastosowali do swoich badań w roztworach ciekłego amoniaku (z dodatkiem elektrolitu podstawowego) Laitinen i jego współpracownicy (16, 15, 17, 19, 21) w oparciu o otrzymane polarogramy w temp. -36°C . Dla porównania zebrałam ich wyniki w tab. 8.

Tab. 8. Nachylenia funkcji $f(E) = \lg \frac{i_d - i}{i}$ dla poszczególnych jonów w roztworach ciekłego NH_3 w temp. -36°C

| Jon | Dodany elektrolit | Nachylenie | | Literatura | Wnioski | |
|--------------------|---|--------------------------------|---------|-----------------------|---|------------------------------|
| | | $f(E) = \lg \frac{i_d - i}{i}$ | | | | |
| | | dośw. | teoret. | Laitinen i współprac. | | |
| Li^{1+} | $(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \text{NJ}$ | 0,058 | 0,047 | (15) | procesy redukcji jonów potasowców wykazują wartości zbliżone do odwracalności | |
| Na^{1+} | $(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \text{NJ}$ | 0,057 | 0,047 | (15) | | |
| K^{1+} | $(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \text{NJ}$ | 0,056 | 0,047 | (15) | | |
| Rb^{1+} | $(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \text{NJ}$ | 0,061 | 0,047 | (15) | | |
| Cs^{1+} | $(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \text{NJ}$ | 0,065 | 0,047 | (15) | | |
| Hg^{2+} | | 0,025 | 0,024 | (16) | | odwracalny |
| Tl^{1+} | KNO_3, KCl lub NH_4Cl | 0,057 | 0,047 | (17) | | raczej odwracalny |
| Cu^{2+} | różne | 0,049 | 0,047 | (17) | | I odwracalny |
| | | 0,066 | 0,047 | | | II nieodwracalny |
| NH_4^{1+} | $(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \text{NJ}$ | od 0,050 | 0,047 | (17) | | odwracalny |
| | | do 0,062 | | | | |
| Pb^{2+} | NH_4J | 0,027 | 0,024 | (19) | | odwracalny |
| Cd^{2+} | $(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \text{NJ}$ | 0,028 | 0,024 | (19) | | odwracalny |
| Zn^{2+} | $(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \text{NJ}$ | 0,036 | 0,024 | (19) | | odchyła się od odwracalności |
| Co^{3+} | $(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \text{NJ}$ lub NH_4Cl | 0,058 | 0,016 | (19) | | nieodwracalny |
| Ni^{2+} | $(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \text{NJ}$ lub KNO_3 | od 0,042 | 0,024 | (19) | nieodwracalny | |
| | | do 0,050 | | | | |
| Cr^{3+} | NH_4J | od 0,048 | 0,016 | (19) | nieodwracalny | |
| | | do 0,058 | | | | |
| Cr^{3+} | $(\text{C}_4\text{H}_9)_4 \text{NJ}$ | 0,058 0,080 | | (19) | nieodwracalny | |
| Ca^{2+} | $(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{NJ}$ | od 0,058 do 0,044 | 0,024 | (21) | nieodwracalny | |
| Sr^{2+} | $(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{NJ}$ | od 0,061 do 0,167 | 0,024 | (21) | nieodwracalny | |
| Ba^{2+} | $(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{NJ}$ | od 0,033 do 0,040 | 0,024 | (21) | nieodwracalny | |

Leonard i Sellers (18), badający roztwory Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} i Co^{2+} w amoniakacie azotanu amonu oparli się także na tej samej metodzie badań odwracalności zjawisk, podają, że przebadane przez nich funkcje $\lg \frac{i}{i_d - i} = f(E)$ tworzą na wykresie linie proste o nachyleniach, które zebrałam w tab. 9.

Tab. 9. Nachylenia funkcji $f(E) = \lg \frac{i_d - i}{i}$ dla kilku jonów w roztworach ciekłego amoniakatu $NH_4NO_3 \cdot nNH_3$

| Jon | Nachylenie $f(E) = \lg \frac{i}{i_d - i}$ | Literatura | Wnioski |
|-----------|--|-------------------|---------------------------------|
| | | Leonard i Sellers | |
| Pb^{2+} | 0,0289 | (18) | proces odwracalny |
| Cd^{2+} | 0,031 | (18) | proces odwracalny |
| Co^{2+} | 0,105 | (18) | proces nieodwracalny |
| Cu^{2+} | 0,0562 0,068 | (18) | oba procesy redukcji odwracalne |

Porównanie danych, zawartych w tab. 3, 8 i 9, wykazuje dość dużą zgodność wyników zarówno w środowisku ciekłego amoniakatu $LiClO_4 \cdot 3NH_3$ w temp. $22^\circ C$, jak i w ciekłym NH_3 w temp. $-36^\circ C$ lub w amoniakacie $NH_4NO_3 \cdot nNH_3$ (autorzy nie wymienili temperatury wyznaczenia tych wartości). Największe zbliżenie wartości nachylenia $f(E) = \lg \frac{i}{i_d - i}$, oznaczonych na drodze teoretycznej i eksperymentalnej, wykazują procesy redukcji Tl^{1+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} we wszystkich trzech środowiskach, z tym że poszczególne wyniki doświadczalne i teoretyczne są mniej odchyłone od siebie w przypadku polarografowanych roztworów amoniakatów w porównaniu z roztworami ciekłego amoniaku. W ciekłym amoniaku, nawet przy jednoelektronowych procesach redukcji jonów potasowców, obserwuje się dość znaczne odchylenia wyników doświadczalnych z teoretycznymi. Proces redukcji jonu amonowego NH_4^{1+} w roztworach ciekłego NH_3 wykazuje odwracalność, a w roztworach wodnych proces ten jest nieodwracalny. Odwrotnie jest w przypadku redukcji jonów wapniowców, które w roztworach wodnych są redukowane odwracalnie, a w ciekłym NH_3 nieodwracalnie.

II. Wyznaczone przeze mnie wartości kryterium Tomesa poszczególnych depolaryzatorów w ciekłym amoniakacie nadchloranu litu w temp. $22^\circ C$ wskazują, podobnie jak i poprzednio, że tylko jony Tl^{1+} , Pb^{2+} i Cd^{2+} redukują się w sposób odwracalny. Przebadane procesy re-

dukcji jonów Co^{2+} , Cu^{2+} , In^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} okazały się nieodwracalne.

Kryterium Tomesa zastosował Forss (3) do swoich badań polarograficznych, w których zastosował jako rozpuszczalniki i ciecze podstawowe stopione hydraty $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w temp. 105°C oraz $\text{LiClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w temp. 160°C . Z otrzymanych dobrze wykształconych fal polarograficznych kilku soli w odpowiednich cieczach podstawowych wyznaczył wartości Tomesa danych depolaryzatorów; wyniki jego są przedstawione w tab. 10.

Tab. 10. Wyniki Forssa (3) badań polarograficznych w stopionych $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{LiClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

| Depolaryzator | $E_{1/2}$ | $E_{3/4} - E_{1/4}$ | D | Wnioski Forssa |
|---|-----------|---------------------|---------------------|----------------------|
| Stopiony $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w temp. 105°C | | | | |
| Cd | -0,54 | 60 — 100 mV | $1,0 \cdot 10^{-7}$ | proces nieodwracalny |
| Co | -1,42 | ca 150 mV | $3,4 \cdot 10^{-7}$ | proces nieodwracalny |
| Mn | -1,27 | ca 50 mV | | proces nieodwracalny |
| Ni | -1,75 | ca 100 mV | $1,8 \cdot 10^{-7}$ | proces nieodwracalny |
| Pb | -0,78 | ca 40 mV | $2,2 \cdot 10^{-7}$ | proces odwracalny |
| Zn | -0,90 | 60 — 100 mV | $1,0 \cdot 10^{-7}$ | proces nieodwracalny |
| Stopiony $\text{LiClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w temp. 160°C | | | | |
| Cd | -0,42 | 50 — 100 mV | $3,4 \cdot 10^{-8}$ | proces nieodwracalny |
| Co | -0,91 | 90 — 150 mV | $3,4 \cdot 10^{-8}$ | proces nieodwracalny |
| Ni | -0,42 | 70 — 150 mV | $4,6 \cdot 10^{-8}$ | proces nieodwracalny |
| Pb | -0,53 | 60 — 120 mV | $8,7 \cdot 10^{-8}$ | proces nieodwracalny |
| Zn | -0,82 | 60 — 140 mV | $5,6 \cdot 10^{-8}$ | proces nieodwracalny |

Na podstawie swych obliczeń Forss doszedł do przekonania, że jedynie redukcja Pb^{2+} jest procesem odwracalnym w badanym przez niego trójhydracie nadchloranu litu, gdyż wartość teoretyczna różnicy potencjałów $E_{3/4} - E_{1/4}$ wynosi -38 mV dla procesu dwuelektronowego w temp. 105°C ; natomiast w środowisku $\text{LiClO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ obserwowane

krzywe polaryzacji wykazują, że wszystkie procesy redukcji są nieodwracalne w 160° C.

W związku z tym nasuwa się przypuszczenie, że procesy redukcji zachodzące na elektrodach kroplowych częściej bywają odwracalne w środowisku ciekłych amoniaków niż w stopionych wodnikach tych samych soli macierzystych. Zarówno dehydratacja jak i deamonizacja nie sprzyjają odwracalności procesu polaryzacji.

III. Zastosowanie metody badania współczynników temperaturowych potencjału półfalowego do oceny odwracalności lub nieodwracalności procesów elektrodowych z góry jest skazane na niepowodzenie w odniesieniu do roztworów ciekłych solwatów. Wpływa to przede wszystkim z tego powodu, że wraz ze wzrostem temperatury zmienia się skład samej cieczy podstawowej (rozpuszczalnika), a w związku z tym występują także znaczne zmiany stężenia polarografowanego roztworu. Przesunięcie potencjału półfalowego nie jest proporcjonalne do wzrostu temperatury, zależy od zakresu temperatur. Ponadto jest wiadome, że ze wzrostem temperatury ulegają też zmianie potencjały obu elektrod rtęciowych, których pomiar w środowisku ciekłego NH_3 lub amoniaków nie jest prosty.

Wyznaczone przeze mnie współczynniki temperaturowe $\frac{dE_{1/2}}{dT}$ potencjału półfalowego dla kilku jonów w ciekłym amoniaku nadchloranu litu mają na celu tylko zorientowanie co do rzędu wielkości i kierunku przesunięć potencjałów półfalowych; są one zebrane w tab. 6 — wskazują wyraźnie na zależność ich wartości od rodzaju depolaryzatora i zakresu temperatury pomiaru. W przypadku jonów talawych następuje przesunięcie potencjału półfalowego w ciekłym amoniaku nadchloranu litu w kierunku potencjałów niższych, stąd wpływa i ujemna wartość współczynnika temperaturowego potencjału półfalowego Tl^{1+} w ANL. Pozostałe wartości współczynników temperaturowych są dodatnie, z wyjątkiem przypadku jonu Cd^{2+} , ale tylko w zakresie temp. od 22° do 55° C.

Ujemna wartość współczynnika temperaturowego potencjału półfalowego dla Tl^{1+} znaleziona została także i w roztworach wodnych oznaczanej soli talawej w 0,1 n KCl przez Kerlingera (12). Również Nejedly (20), który oznaczył współczynniki temperaturowe redukcji jonów w 0,1 n KCl, we wszystkich badanych przez siebie przypadkach otrzymał dodatnie $\frac{dE}{dT}$ z wyjątkiem Tl^{1+} .

IV. Krzywe woltamperometryczne $i = f(V)$ z zastosowaniem wiążącej elektrody kroplowej, przedstawione na ryc. 3 do 7, wskazują, że procesy wydzielania metali na elektrodzie kroplowej mają charakter odwracalny w przypadku badanych roztworów soli talawych, ołowia-

wych i kadmowych. Procesy redukcji innych badanych jonów, a więc: Zn^{2+} , Cr^{3+} , In^{3+} , Ni^{2+} i Co^{2+} są nieodwracalne.

Badania woltamperometryczne z zastosowaniem wiszącej kroplowej elektrody w roztworach niewodnych dotychczas nie są rozpowszechnione. Metodę tę zastosowali Hubicki i Jusiak (7) do badania roztworów soli antymonu w ciekłym amoniakacie jodku amonu oraz Matysik (13) — do badania roztworów soli ołowiu, kadmu i cynku w ciekłym amoniakacie azotanu amonu. Wyniki Matysika pokrywają się z moimi; otrzymane przez nas woltamperogramy dla danych soli mają podobne kształty niezależnie od różnych soli macierzystych tworzących ciekłe amoniakaty ($LiClO_4$ oraz NH_4NO_3) oraz różnych temperatur pomiarów ($22^\circ C$ oraz ok. $8^\circ C$).

Woltamperometria cykliczna z zastosowaniem wiszącej kroplowej elektrody rtęciowej stanowi bardzo dogodną metodę określania odwracalności lub nieodwracalności procesów elektrodowych w ciekłych amoniakatach.

V. W oparciu o uzyskane oscylopolarogramy badanych soli w ciekłym amoniakacie nadchloranu litu, biorąc pod uwagę symetryczność wcięć na tych krzywych (tab. 7), łatwo można potwierdzić odwracalność procesów redukcji jonów Tl^{1+} i Pb^{2+} . W pozostałych badanych przypadkach procesy katodowej redukcji i anodowego utleniania miedzi, indu, cynku i chromu nie zachodzą w sposób odwracalny.

Interpretacja oscylopolarogramów, uzyskanych w roztworach ciekłego amoniakatu nadchloranu litu, umożliwiła w kilku przypadkach wysnuć wnioski, których nie nasuwały pomiary poprzednie; sięgają one jednak poza ramy omawianego zagadnienia, będą przedstawione w oddzielnej publikacji.

PIŚMIENNICTWO

1. Dąbkowska M.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XIII**, 13 (1958).
2. Dąbkowska M.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA **XV**, 44 (1960).
3. Forss B.: Acta Academiae Aboensis, Math. et Phys., **17**, nr 3, 1 (1951).
4. Fournier M.: J. chim. phys., **49**, C 183 (1952).
5. Heyrovsky J., Ilkovic D.: Collection Czechoslov. Chem. Commun., **7**, 198 (1935).
6. Heyrovsky J., Kalvoda R.: Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom, Akad. Verlag, Berlin 1960.
7. Hubicki W., Jusiak S.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin sectio AA, **XIII**, 97 (1958).
8. Kamecki J., Suski L.: Roczniki Chem., **28**, 601 (1954).
9. Kemula W., Kublik Z.: Roczniki Chem., **30**, 1005 (1956).

10. Kemula W., Kublik Z.: Anal. Chim. Acta, **18**, 104 (1958).
11. Kemula W., Kublik Z.: Roczniki Chem., **32**, 941 (1958).
12. Kolthoff I. M., Lingane J. J.: Polarography, New York 1946.
13. Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XIII**, 43 (1958).
14. Meites L.: Polarographic Techniques, New York 1955.
15. Laitinen H. A., Nyman C. J.: J. Am. Chem. Soc., **70**, 2241 (1948).
16. Laitinen H. A., Shoemaker C. E.: J. Am. Chem. Soc., **72**, 663 (1950).
17. Laitinen H. A., Shoemaker C. E.: J. Am. Chem. Soc., **72**, 4975 (1950).
18. Leonard G. W., Sellers D. E.: J. Electrochem. Soc., **102**, 95 (1955).
19. Mc Elroy A. D., Laitinen H. A.: J. Phys. Chem., **57**, 564 (1953).
20. Nejedly V.: Collection Czechoslov. Chem. Communs, **3**, 223 (1931).
21. Nyman C. J.: J. Am. Chem. Soc., **71**, 3914 (1949).
22. Tomes J.: Collection Czechoslov. Chem. Communs, **9**, 12, 82, 150 (1937).

РЕЗЮМЕ

На основе пяти критериев обратимости автор провела исследования обратимости электродных процессов в безводном растворе жидкого аммиака перхлората лития (ANL).

1. Автор вычислила величины функции $f(E) = \lg \frac{i}{i_a - i}$. На основании построенных графиков представленных на рисунке 1 и 2, найден наклон этой функции для определенных деполяризаторов (табл. 3). Полученные результаты автор сравнивает с результатами полученными Лейтиненом в растворе жидкого NH_3 и с результатами Леонарда и Селлера в растворе жидкого $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$.

2. Автор определила величины критерия Томеса для определенных деполяризаторов в исследованной среде (табл. 4); полученные результаты сравнивает с полярографическими исследованиями Форса в расплавленных солях $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiClO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

3. Метод Мейтса определения температурных коэффициентов полуволнового потенциала оказался неприменим в случае жидких растворов сольво-систем. Полученные температурные коэффициенты $\frac{dE_{1/2}}{dT}$ приведены в таблице 6.

4. Автор использовала циклический вольтамперометрический метод с неподвижным капельным ртутным электродом (согласно Кеммули и Кублика). Вольтамперограммы приведены на рисунках от 3 до 7.

5. Приведены осциллополярограммы нескольких деполяризаторов в жидком аммиаке перхлората лития (рис. 8—13) и характерные для них величины Q .

Проведенные измерения разными методами кроме определения $\frac{dE_{1/2}}{dT}$ дали хорошее совпадение результатов. Восстановительные процессы ионов Tl^{1+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} в растворах жидкого аммиака перхлората лития протекают обратимо. Восстановление других исследованных ионов как Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , In^{3+} и Cr^{3+} идет необратимо.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasserin hat die Reversibilität der Elektrodenprozesse in wasserfreien Lösungen von flüssigem Lithiumperchloratammoniakat (ANL) untersucht, wobei sie sich grundsätzlich auf die fünf folgenden Kriterien der Reversibilität stützte. Die Verfasserin:

1. berechnete den Wert der Funktion $f(E) = \lg \frac{i}{i_d - i}$ auf Grund der von ihr gefertigten graphischen Darstellungen, die in Fig. 1 und 2 wiedergegeben sind, und fand die Neigung dieser Funktion für die verschiedenen Depolarisatoren (Taf. III). Diese Ergebnisse wurden von der Verfasserin mit den Resultaten verglichen, die Laitinen für Lösungen in flüssigem NH_3 , sowie Leonard und Sellers für Lösungen in flüssigem $NH_4NO_3 \cdot nNH_3$ gefunden hat.

2. bestimmte den Wert des Tomeschen Kriteriums für verschiedene Depolarisatoren in dem von ihr untersuchten Medium (Taf. IV) — die von ihr erhaltenen Ergebnisse verglich sie mit den polarographischen Untersuchungen von Forss in geschmolzenen $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ und $LiClO_4 \cdot H_2O$.

3. stellte fest, dass die Methode von Meites zur Bestimmung der Temperaturkoeffizienten des Halbstufenpotential in Lösungen flüssiger Solvate nicht anwendbar ist. Die von der Verfasserin bestimmten Temperaturkoeffizienten $\frac{dE_{1/2}}{dT}$ sind in Taf. VI zusammengestellt.

4. benutzte die Methode der zyklischen Voltampereometrie mit hängender Quecksilber-Tropfenelektrode (nach Kemula und Kublik). Die Voltampereogramme sind in Fig. 3 bis 7 dargestellt.

5. nahm die Oszilopolarogramme einiger Depolarisatoren in flüssigem Lithiumperchloratammoniakat auf und fand die Werte Q , welche die einzelnen Einschnitte charakterisieren (Taf. VII).

Alle Methoden, die Bestimmung von $\frac{dE_{1/2}}{dT}$ ausgenommen, führten

zu übereinstimmenden Ergebnissen: Die Reduktionsprozesse der Ionen Tl^{1+} , Pb^{2+} und Cd^{2+} in Lösungen von flüssigem Lithiumperchloratammoniakat sind typisch reversibel; die Reduktionsprozesse der anderen untersuchten Ionen, nämlich von Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , In^{3+} und Cr^{3+} verlaufen dagegen irreversibel.

