

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

Michalina DĄBKOWSKA

Polarograficzne oznaczanie Zn^{2+} w ciekłym amoniakacie $LiClO_4$

Полярографическое определение Zn^{2+} в жидком аммиакате $LiClO_4$

**The Polarographic Determination of Zn^{2+} in Liquid Ammoniate
of Lithium Perchlorate**

Amoniakat nadchloranu litu, jak wykazano w poprzednich pracach (1, 2), posiada niską prężność NH_3 i pod ciśnieniem 1 atm. NH_3 występuje w stanie ciekłym w zakresie temperatur od 20° do powyżej $200^\circ C$, przy czym w miarę podwyższania temperatury „n” (ilość drobin NH_3 przypadająca na 1 cząsteczkę $LiClO_4$) zmienia swą wartość od 4,3 do niższej niż 1. Równocześnie amoniakat ten posiada duże przewodnictwo własne i zdolności jonizacyjne; zastosowany jako roztwór podstawowy w badaniach polarograficznych odznacza się tym, że potencjał rozkładu $LiClO_4 \cdot nNH_3$ —1,7 V przy czułości galwanometru 1:100, mierzony wobec elektrody spoczynkowej rtęciowej, jest bardziej ujemny w porównaniu z potencjałami rozkładu innych zbadanych do tej pory amoniakatów. Dzięki temu, jak już wspomniano w pracy poprzedniej, można oznaczać polarograficznie w ciekłym amoniakacie $LiClO_4$ kationy Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} i Zn^{2+} w drugiej strefie potencjałów, wg podziału wprowadzonego przez E. Majera (3). W roztworach wodnych silnie kwaśnych oznaczanie cynku jest niemożliwe ze względu na koincydencję z falą wodoru, w roztworach soli obojętnej i niekompleksotwórczej otrzymuje się falę cynku przy potencjale —1,02 V względem normalnej elektrody kalomelowej; w mieszaninie zaś 1 N roztworów NH_3 i NH_4Cl — przy potencjale —1,38 V. Z. Paćka opracował metodę polarograficznego oznaczania Zn^{2+} w roztworach hydroksylaminy (4). Celem tej pracy było wykazanie zależności pomiędzy wartością prądu dyfuzyjnego a stężeniem polarografowanych roztworów soli cynku oraz stwierdzenie, czy Zn^{2+} może być ilościowo oznaczany w roztworach $LiClO_4 \cdot nNH_3$.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do pomiarów użyto mikropolarografu Heyrovskiego M 102, dwóch ołowianych akumulatorów 2-woltowych, normalnej kapilary szklanej o wydajności $m = 5,7 \text{ mg} \cdot \text{sek}^{-1}$ i czasie kroplenia w powietrzu $t_p = 2,7 \text{ sek.}$ a w ciekłym $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ $t_c = 1,32 \text{ sek}$ bez przyłożonego napięcia w temperaturze pomiaru 20° . Anodę stanowiła wewnętrzna elektroda rtęciowa.

$\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ otrzymano w sposób podany już w pracy poprzedniej (5); gęstość użytego amoniaku wynosiła w temp. 20°C $d = 1,21 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ a zawartość procentowa NH_3 odpowiadała prawie dokładnie wzorowi $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$. Przygotowano wodne roztwory 0,01 N i 0,1 N $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ z 62% kwasu HClO_4 firmy The British Drug Houses i ZnO firmy BOO Gliwice. Za pomocą mikrobiurety dozowano różne ilości tych roztworów do kolbek miarowych 25 ml, po czym kolbki z ich zawartością umieszczano w suszarce celem odparowania wody. Wysuszone w 120°C kolbki, po ochłodzeniu napełniano do kreski ciekłym $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$, uzyskując tym sposobem roztwory o znanym stężeniu w zakresie od 0,0005 N do 0,06 N $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$. Taki tok postępowania zachowano także przy przygotowywaniu oznaczonych roztworów innych związków cynku:

ZnSO_4 p.a. FOCh Gliwice

ZnCl_2 cz. BOO Gliwice

ZnCO_3 British Drug Houses

ZnC_2O_4 produkcji własnej

ZnO BOO Gliwice

$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ p.a. Merck

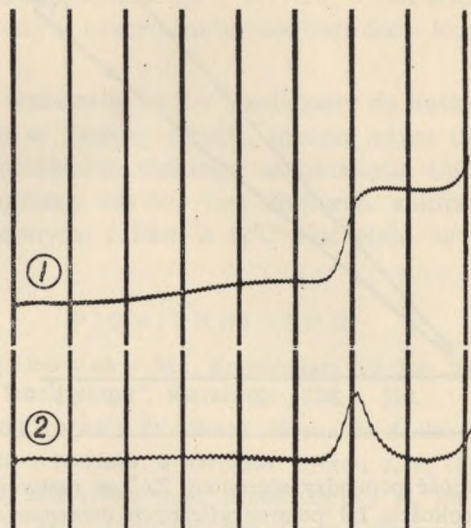
$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$ import b. f.

$\text{Zn}_2(\text{SiO}_3)_2$ prod. własnej

W celu wyeliminowania dostępu wody do amoniaku LiClO_4 wszelkie czynności związane ze sporządzaniem roztworów przeprowadzano w specjalnie skonstruowanej hermetycznej skrzyni, która zawiera wlepione w otwory w przedniej ścianie rękawice lateksowe, pozwalające na dość wygodne manipulacje wewnątrz skrzyni w atmosferze bezwodnego gazu NH_3 przy normalnym ciśnieniu.

Przygotowane oznaczone roztwory soli cynku w ciekłym $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ polarografowano w stosunkowo prostych naczyniach umożliwiających stały przepływ suchego NH_3 nad powierzchnią badanych roztworów. Każdy pomiar przeprowadzano 2—4-krotnie przy różnych czułościach; osiągnęto wyniki powtarzalne. Polarogramy były czyste, w zakresie potencjałów $-0,8\text{V}$ do $-0,1\text{V}$ względem spoczynkowej elektrody rtęciowej wykazywały niezdefiniowaną płaską falę (możliwe, że pochodzącą mimo wszelkich środków ostrożności od wody), która jednak nie wpływała na jakość pomiarów, gdyż fala redukcji jonów cynku jest stroma o potencjale półfalowym $-1,36\text{V}$ w odniesieniu do anody rtęciowej spoczynkowej jako porównawczej. Wykres 1 przedstawia polarogram redukcji Zn^{2+} w nasyconym roztworze ZnCO_3 w ciekłym $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ otrzymany w temperaturze 21°C przy czułości galwanometru 1 : 100 dla zwykłej krzywej pola-

rograficznej i przy czułości 1 : 20 dla pierwszej pochodnej krzywej polarograficznej. Małe dodatki wody (2—5 kropeł do 2 ml badanej próbki) nie wpływały ani na przesunięcie potencjału półfalowego, ani też na zmianę wysokości fali polarograficznej.

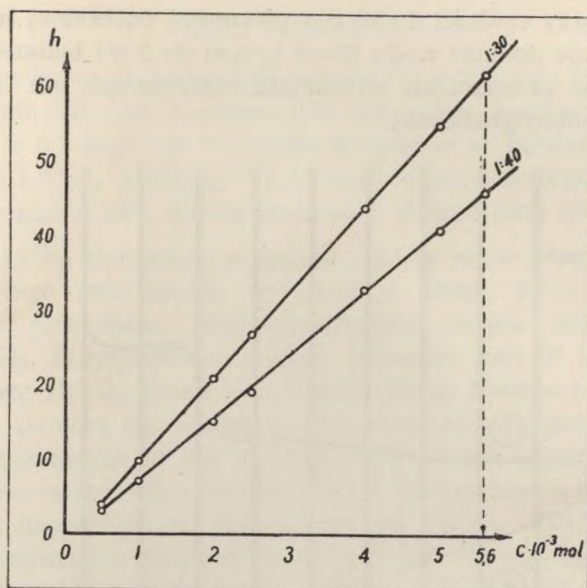


Wykres 1. Polarogramy redukcji Zn^{2+} .

1 — zwykła krzywa polarograficzna (czułość galwanometru 1 : 100), 2 — pierwsza pochodna krzywej polarograficznej (czułość galwanometru 1 : 20).

Stwierdzono linearną zależność pomiędzy wartością prądu dyfuzyjnego a stężeniem jonów Zn^{2+} ; jest ona wykazana na wykresie 2 i ujęta w tabeli 1. Wyliczone na podstawie otrzymanych wyników maksymalne wysycenie roztworu $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ nadchlorem cynku wynosi $5,6 \cdot 10^{-3}$ N w temperaturze pokojowej. Najlepiej wykształcone fale Zn^{2+} uzyskano z roztworów $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, ZnCO_3 , ZnSO_4 i ZnCl_2 w ciekłym $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ w zakresie temperatur 21° do 26°C . Redukcja polarograficzna cynku w $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ jest procesem nieodwracalnym, co wywnioskowano na podstawie obserwacji krzywych oscylpolarograficznych $\frac{dV}{dt} = f(V)$, które w części katodowej posiadały jedno wcięcie, w anodowej zaś części było ono przesunięte w kierunku potencjałów bardziej dodatnich; dodatek KJ ani NaJ nie wpływał na odwracalność procesu.

Badanie rozpuszczalności soli cynku w ciekłym $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ wykazało, że w temperaturze pokojowej rozpuszczają się także w pewnym stopniu ZnC_2O_4 oraz ZnO , natomiast $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_2(\text{SiO}_3)_2$ i $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$ są nierozpuszczalne w $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$. Jako sprawdzian rozpuszczalności przyjęto fakt, gdy roztwór daje falę polarograficzną czy też nie daje przy czuło-



Wykres 2. Zależność pomiędzy stężeniem Zn^{2+} w roztworach $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ w $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ a wysokością fal polarograficznych otrzymanych przy czułościach 1:30 i 1:40.

Tabela 1.

Czułość	1 : 40			1 : 30		
Stężenie $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ $c \cdot 10^{-3}$	Wysokość fali h mm	Natężenie prądu dyf. i_d μ A	$\frac{i_d}{C}$	Wysokość fali h mm	Natężenie prądu dyf. i_d μ A	$\frac{i_d}{C}$
1,0	7,3	1,869	1869	10	1,850	1850
2,0	15	3,840	1920	21	3,885	1940
2,5	19	4,864	1940	27	4,995	1998
4,0	32	8,195	2048	44	8,140	2035
5,0	41	10,496	2048	55	10,175	2004
5,6	45	11,520	2057	61	11,285	2033
Średnia wartość			1980	Średnia wartość		1977

ściach galwanometru 1 : 50 lub 1 : 30. Nasycone roztwory $ZnCO_3$ dawały falę polarograficzną, której wysokość odpowiadała stężeniu 0,0204 N, z czego by wynikało, że iloczyn rozpuszczalności $ZnCO_3$ w roztworze $LiClO_4 \cdot nNH_3$ w temp. $24^\circ C$ wynosi $I_A = 1,04 \cdot 10^{-4}$, gdy natomiast dla roztworu wodnego tej soli wynosi $I_W = 2,7 \cdot 10^{-8}$. Jak widać z tych danych $ZnCO_3$ jest w stosowanym przez mnie medium dużo lepiej rozpuszczalny niż w wodzie.

Wyniki powyższe wskazują, że Zn^{2+} , zaliczany do kationów o potencjale półfali występującym w drugiej strefie, można łatwo ilościowo oznaczać polarograficznie w roztworze ciekłego amoniaku $LiClO_4 \cdot nNH_3$, gdyż otrzymuje się polarogramy czyste, bez żadnych zakłóceń i maksimów z wyraźnie wykształconymi falami a i_d/C jest stałe w dużym zakresie stężeń.

P I S M I E N N I C T W O

1. Hubicki W., Dąbkowska M.: Komunikaty VI Jub. Zjazdu PTCh. Zeszyt Specjalny „Chemia Analityczna”, Warszawa 1959, s. 319.
2. Hubicki W., Dąbkowska M.: Praca oddana do druku. Anal. Chem. (1960).
3. Majer E.: Sbornik I Mezinar. Polarograf. Sjezdu 3, 32 (1952).
4. Pácal Z.: C. A. 52, 2638 (1958) Geol. Pracé, Zprawy 10, 180 (1957).
5. Dąbkowska M.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, XIII, 2 (1958).

Р Е З Ю М Е

Опытные полярографические исследования показали, что соли цинка: $Zn(ClO_4)_2$, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $ZnCO_3$, ZnC_2O_4 и ZnO растворяются в жидком $LiClO_4 \cdot nNH_3$, а кривые восстановления Zn^{2+} в этих растворах дают хорошо образованные волны. Потенциал полуволн относительно ртутного анода равен — 1,36 V. Кривая осциллополярографическая $\frac{dV}{dt} = f(V)$ показывает, что процесс полярографического восстановления Zn^{2+} является необратным.

Выказано линейную зависимость между величиной диффузионного тока а концентрацией ионов Zn^{2+} в растворе. Вычисленное произведение растворимости для $ZnCO_3$, в растворе $LiClO_4 \cdot nNH_3$ в temp. $24^\circ C$ составляет $K_A = 1,04 \cdot 10^{-4}$ в воде равняется $K_W = 2,7 \cdot 10^{-8}$. Из этого видно, что $ZnCO_3$ растворяется лучше в применяемом автором растворителе чем в воде.

Нерастворяемыми в жидком аммиакате $LiClO_4$ являются соли: $Zn_3(PO_4)_2$, $Zn_2(SiO_3)_2$ и $Zn_3(AsO_4)_2$.

SUMMARY

It is here shown that zinc-compounds, such as $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, ZnCl_2 , ZnCO_3 , ZnC_2O_4 and ZnO , are soluble in liquid ammoniate $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$; on the other hand, some salts, such as $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_2(\text{SiO}_3)_2$ and $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$, are insoluble in this medium. The polarographic curves for the reduction of Zn^{2+} in liquid $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ as a supporting electrolyte give quite distinct, well developed waves with the half-potential = $-1,36$ V in relation to the Hg anode electrode. The oscilopolarographic curves $\frac{dV}{dt} = f(V)$ indicated that the process of reduction $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^0$ is irreversible. The value of the diffusion current (i_d) is directly proportional to the concentration of Zn^{2+} in the range of concentrations 10^{-4} M to 10^{-2} M.

The calculated solubility-product constant of ZnCO_3 in a saturated solution of ammoniate $\text{LiClO}_4 \cdot n\text{NH}_3$ at a temperature of 24°C is rather high ($K'_s = 1.04 \cdot 10^{-4}$) in comparison with the solubility-product constant of ZnCO_3 in water ($K_s = 2,7 \cdot 10^{-8}$).