

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XVI, 3

SECTIO AA

1961

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

Michalina DĄBKOWSKA

**Oscylopolarograficzne badania
w roztworach bezwodnego ciekłego amoniaku nadchloranu litu
Część II Jony Cr^{3+} oraz CrO_4^{2-} w ANL**

**Осциллополярографические исследования в безводных растворах
жидкого аммиаката перхлората лития.
Часть II. Ионы Cr^{3+} и CrO_4^{2-} в аммиакате перхлората лития.**

**Oszillopolarographische Untersuchungen
in wasserfreien Lösungen von flüssigem Lithiumperchloratammoniakat
Teil II Cr^{3+} und CrO_4^{2-} Ionen in Lithiumperchloratammoniakat**

Chrom może tworzyć, ze względu na swoje niesparowane elektrony d^5s , szereg przeróżnych kompleksów, które były i są badane rozmaitymi metodami przez licznych autorów.

Według chromatograficznych badań Laswicka i Plane'a [12] w rozcieńczonych roztworach wodnych najczęściej występuje jednorzeniowy akwokompleks o liczbie koordynacyjnej 6, który przy ogrzewaniu ulega hydrolitycznej polimeryzacji, przechodząc początkowo w kompleks dwurzeniowy. Linhard i Weigel omawiają szeroko w swojej pracy wiele kompleksów soli chromu(III) z amoniakiem w wodnym środowisku, zbadanych przez siebie, a także i odkrytych przez Jörgensena (rhodo- i erythro-związki), przez Wernera, Jensena i innych [16]. Optyczne badania kompleksów chromu (III) z aminokwasem przeprowadzili Jeżowska - Trzebiatowska, Pajdowski i Starosta [8]. Podobne kompleksy badał i Wolstein [22], który podkreślił skłonność Cr(III) do tworzenia polimerów wielordzeniowych w stężonych roztworach. Linhard i Berthold wśród badanych przez siebie azydo-, amozazydo- i amokompleksów wymieniają m. in. sześćcio-amonadchloran chromu(III) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$

jako jeden z łatwiejszych do otrzymania [15]. Pomiary polarograficzne badanego przeze mnie bezwodnego roztworu $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ w ciekłym amoniaku nadchloranu litu (skrót: ANL) [2] wykazały bardzo niewyraźną i niską falę przy potencjale bliższym dodatnich wartości potencjałów obok drugiej dobrze wykształconej fali dużo wyższej, której potencjał półfalowy wynosi $E_{1/2} = -1,6 \text{ V}$ w odniesieniu do wewnętrznej dennej elektrody rtęciowej; przy tym wartość potencjału półfalowego nie zmieniała się przy badaniach roztworów innych soli $\text{Cr}(\text{III})$ w ANL. Badania polarograficzne wodnych roztworów soli chromu (III) przeprowadzone przez Abubackera i Malika [1], Kalouska [9], Hama i Shulla [6] oraz innych wykazały, że wartości potencjałów półfalowych zależą od powstających w poszczególnych przypadkach różnych akwo-kompleksowych jonów chromu. Pamfiłow i Łopuszanska na podstawie swych polarograficznych badań kompleksów chromu (III) z trilonem B, wykazali tworzenie się przy katodzie kropłowej kompleksu chromu (III), który ulega odwracalnej redukcji $\text{Cr}(\text{III}) \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{II})$ przy $E_{1/2} = -1,02 \text{ V}$ względem nasyconej elektrody kalomelowej [17].

Mechanizmem zachodzących reakcji elektrodowych chlorkowych kompleksów chromu (III) w wodnych roztworach zajęli się Kemula i Rakowska, stosując metodę woltamperometrii cyklicznej z nieruchomą wiszącą elektrodą rtęciową [10]. Badacze ci otrzymali krzywe woltamperometryczne z zaznaczającym się jednym maksimum redukcji w pierwszym cyklu polaryzacji elektrody, wyjątkowo tylko roztwory z dużą ilością CaCl_2 w roli elektrolitu podstawowego wykazywały dwa maksima redukcji. Drugi i następne cykle redukcji we wszystkich roztworach wykazywały nowe (wtórne) maksima, które autorzy przypisali tworzeniu się jonów kompleksowych typu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^{1+}$ lub $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, powstających w cyklu anodowego utleniania jonów $\text{Cr}(\text{II})$ i jednocześnie wymiany ligandów H_2O na Cl^{1-} . Stężonym roztworom CaCl_2 autorzy przypisali własności dehydratacyjne.

Na otrzymanych przeze mnie krzywych woltamperometrycznych roztworów $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ w ANL [2], podobnie jak w stężonych wodnych roztworach z CaCl_2 , występują dwa bardzo wyraźne maksima w gałęzi katodowej, a obok jednego z nich obserwuje się niewielkie załamanie, mogące prowadzić do wniosku o istnieniu w roztworze jakiegoś kompleksu dwurdzeniowego w nieznaczej ilości. W gałęzi anodowej uzyskano w roztworach wodnych dwa wcięcia [10], w roztworach zaś ANL jedno wyraźne głębokie minimum [2].

Wiesedanger i Jones w swej pracy o metaloamminach w ciekłym amoniaku, między innymi, omawiają czas połowicznej wymiany ligandów (1500 min.) oraz stałą trwałości kompleksu $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ i klasyfikują go do kompleksów z wewnątrznie nieaktywną orbitalą („inert innerorbital” complex [21]). Wydaje się, że ze względu na brak jonów mogących uczestniczyć w wymianie ligandów procesy elektrodowe redukcji i utleniania w roztworach soli $\text{Cr}(\text{III})$ w ANL są mniej skomplikowane w porównaniu z procesami w roztworach wodnych wraz z elektrolitem.

Trudniejsze natomiast do wyjaśnienia będą reakcje elektrodowe w roztworach chromianów w bezwodnym środowisku amoniakatu, gdzie mimo wszystko można się spodziewać powstawania cząsteczek wody wskutek uwalniania tlenu podczas redukcji CrO_4^{2-} .

Wnikliwe dane dotyczące polarograficznych badań nad redukcją jonów chromianowych przy elektrodzie kroplowej rtęciowej w wodnych roztworach buforowanych i niebuforowanych o różnych pH zawdzięczamy Linganeowi i Kolthoffowi [14]. Autorzy ci otrzymali w 1 N NaOH krzywą polarograficzną z jedną dobrze wykształconą falą przy $E_{1/2} = -0,85 \text{ V}$ względem NEK, odpowiadającą redukcji $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ ewentualnie $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrO}_2^{1-}$ w silnie alkalicznym środowisku. W niebuforowanych roztworach obserwowali do 4 fal, z których jedna przy potencjale najbliższym dodatnich wartości nie przedstawia redukcji CrO_4^{2-} do jakiegoś określonego stopnia utlenienia pomiędzy +6 i +3, natomiast pozostałe fale przedstawiają kolejno redukcje CrO_4^{2-} do $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{II})$ i Cr metalicznego.

Badania oscylograficzne soli chromianowych w roztworach buforowanych przeprowadzili Green i Walkley [5], otrzymując dwie fale, których wysokość drugiej wzrastała kosztem pierwszej w miarę wzrostu pH; wykazali oni także, że redukcja CrO_4^{2-} w roztworach alkalicznych jest reakcją odwracalną.

Elektrolityczna redukcja kwasu chromowego była badana przez Weinera i Schiele'go [19], którzy wykazali duży wpływ metalu katody w tworzeniu się warstwy katodowej elektrodowej chromu, dochodzącej do grubości od 100 do 1000 Å. Sisler i Jirik [18] przeprowadzając reakcje w ciekłym amoniaku zwrócili uwagę na fakt, że $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oraz $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ nie ulegają całkowitej redukcji, przy tym procent zredukowanego Cr wzrasta w obecności NH_4NO_3 w ciekłym NH_3 , a obecność wody przeszkadza redukcji. Kraus i Gnatz w oparciu o szereg prób polarograficznych doszli do wniosku, że w wodnym lub wodopodobnym środowisku nie istnieje $\text{Cr}(\text{IV})$; jest tylko możliwość wewnętrznego dysproporcjonowania związków chromu [11]. Levin

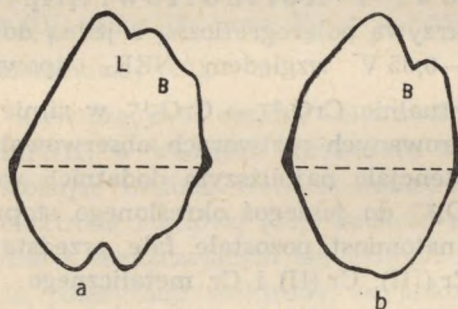
przypuszcza, że w elektrolizowanych roztworach chromianów tworzy się koloidalny $\text{Cr}(\text{OH})_3$ na katodzie [13].

W celu uzyskania dokładniejszych danych o kinetyce procesów elektrodowych podjęłam badania oscylopolarograficzne roztworów $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3](\text{ClO}_4)_3$ oraz Na_2CrO_4 w ciekłym amoniaku nadchloranu litu.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura oraz sposób przeprowadzania badań oscylopolarograficznych w roztworach bezwodnego ANL opisane są w części I pracy [3].

Na oscylopolarogramie przy zastosowaniu zwykłej elektrody rtęciowej (ryc. 1a) uzyskałam dwa wcięcia katodowe: L—wyraźne przy $Q_L=0,6$ i mniej wyraźne B przy $Q_B=0,85$ oraz dwa wcięcia anodowe: C—bardzo słabe wcięcie przy $Q_C=0,75$ i ostrzejsze R przy $Q_R=0,48$. Z pierwszego wejrzenia można by przyjąć następującą interpretację, że pierwsze wcięcia katodowe L i odpowiadające mu wcięcie anodowe R, dobrze



Ryc. 1. Krzywe oscylopolarograficzne $\frac{dE}{dt} = f(E)$

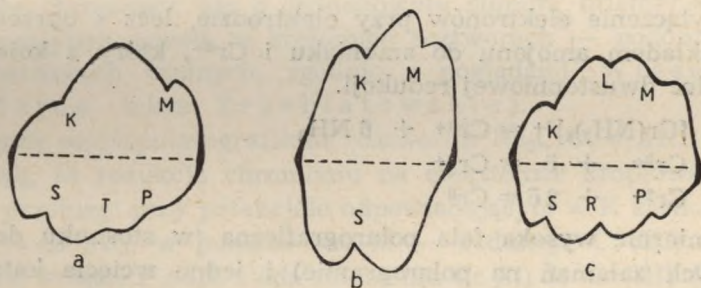
0,001 N roztworów $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ w ANL

- a) przy użyciu elektrody kroplowej rtęciowej
- b) przy użyciu elektrody strumieniowej

zaznaczane na oscylopolarogramie — mają swój odpowiednik w pierwszej małej, źle wykształconej fali na klasycznym polarogramie roztworów soli (III) w ANL; przy tym falę tę można by wytłumaczyć procesem redukcji $\text{Cr}(\text{III})$ do $\text{Cr}(\text{II})$, a jej źle wykształcenie — nietrwałością jonów Cr^{2+} w stosowanym przez mnie medium. Drugie wcięcie na oscylopolarogramie (któremu z kolei odpowiada wysoka i dobrze wykształcona fala na polarogramie) mogłoby odpowiadać redukcji $\text{Cr}(\text{II})$ do Cr metalicznego, który pozostaje w rtęci w formie suspensji (zawiesiny) bez tworzenia z rtęcią amalgamatu zgodnie z poglądami Von de Wet i Haula [20].

Jednakże wykonane dalsze pomiary oscylopolarograficzne przy zastosowaniu zmniejszonego przyłożonego napięcia (do takiej wartości, żeby drugie wcięcie redukcji nie pojawiło się) wykazały zanik i pierwszego wcięcia katodowego L wraz z odpowiadającym mu wcięciem R w gałęzi anodowej. Doprowadza to więc do wniosku, że proces odpowiadający pierwszemu wcięciu katodowemu L jest procesem wtórnym; musi on odpowiadać procesowi redukcji jakichś produktów kompleksowych, powstałych przy anodowym utlenieniu chromu. Zastosowanie elektrody strumieniowej, której użycie pozwala na eliminację produktów wtórnych na powierzchni elektrody, potwierdziło mój wniosek, gdyż otrzymałam na oscylopolarogramie krzywą o małym i tylko jednym wcięciu katodowym przy $Q_B = 0,85$, bez żadnych wcięć w gałęzi anodowej (ryc. 1b).

Sprawa jeszcze bardziej się komplikuje przy rozpatrywaniu oscylopolarogramu 0,002 N Na_2CrO_4 w ANL (ryc. 2a).

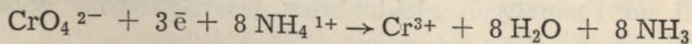


Ryc. 2. Krzywe oscylopolarograficzne $\frac{dE}{dt} = f(E)$

0,002 N roztworów Na_2CrO_4 w ANL

- a) przy zastosowaniu elektrody kroplącej
- b) przy zastosowaniu elektrody strumieniowej
- c) przy zastosowaniu elektrody kroplowej stałej

Redukcja jonów chromianowych w ANL na klasycznym polarogramie objawia się w postaci dwóch fal, z których jedna odpowiada redukcji:



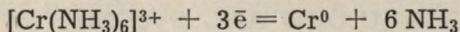
druga zaś odpowiada redukcji: $\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^0$.

Na oscylopolarogramie (ryc. 2a) roztworu Na_2CrO_4 w ANL przy użyciu elektrody kroplowej uzyskałam w części katodowej dwa niewielkie wcięcia przy $Q_K = 0,23$ i $Q_M = 0,82$; w części anodowej — trzy wcięcia przy $Q_S = 0,2$ (najwyraźniejsze), przy $Q_T = 0,45$ (słabe) i ledwie widoczne przy $Q_P = 0,75$.

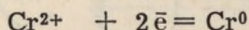
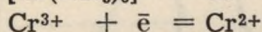
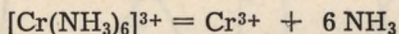
Stosując do badania tegoż roztworu elektrodę strumieniową uzyskałam dwa niewyraźne wcięcia w części katodowej i tylko jedno wcięcie w części anodowej, jak gdyby odpowiadające pierwszemu wcięciu katodowemu; inne wcięcia anodowe znikły (ryc. 2b).

OMÓWIENIE WYNIKÓW

W oparciu o podaną literaturę oraz znany fakt, że w żadnym polarnym rozpuszczalniku nie mogą istnieć wolne jony metalu, w przypadku przygotowanego roztworu 10^{-3} N $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ w ANL, należy się spodziewać amokompleksów Cr (III) o liczbie koordynacyjnej 6. W warunkach polarograficznych jony kompleksowe $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ na powierzchni elektrody wydzielają równocześnie i amoniak, powodując tym samym znaczne rozcieńczenie roztworu przy powierzchni elektrody:



Redukcja tegoż kompleksu zachodzić może nie od razu bezpośrednio przez przyłączenie elektronów przy elektrodzie, lecz z uprzednim najpierw rozkładem amojonu do amoniaku i Cr^{3+} , który z kolei dopiero mógłby ulec dwustopniowej redukcji.



Niewspółmiernie wysoka fala polarograficzna (w stosunku do źle wykształconych załamów na polarogramie) i jedno wcięcie katodowe na oscylopolarogramie $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ wskazują na redukcję trzeylektronową, która zaznacza się na krzywej oscylopolarograficznej (ryc. 1a) wcięciem B: $\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow \text{Cr}^0$.

W reakcji anodowego utlenienia chromu tworzy się jeden rodzaj kompleksu ze względu na utrzymanie się stałej wartości potencjału półfalowego wtórnego wcięcia. Mechanizm utlenienia Cr (II) do Cr (III) był badany przez Hunta i Early'ego, którzy wykazali, że elektroliza sprzyja powstawaniu faz przejściowych, a wcięcia są uzależnione od tworzących się kompleksów chromowych z różnymi ligandami pochodzącymi od rozmaitych elektrolitów podstawowych w roztworach wodnych [7].

W badanych przeze mnie warunkach sól nadchloranu chromu (III) w ANL ma możliwość przekształcania się w kompleks tylko z amoniakiem, gdyż jon nadchloranowy jako ligand nie może być brany w rachubę. Oscylopolarograficzne badania kompleksów chromu (III) w roztworach wodnych z etylenodwuaminą, przeprowadzone przez Fishero-
rovą i Fishera, wykazały tworzenie się zhydrolizowanych i trudno

rozpuszczalnych kompleksów chromu dwuwartościowego w odpowiednich warunkach [4]. Badany przeze mnie roztwór przez długi okres nie ulega zmętnieniu, czyli amonoliza może w tym przypadku co najwyżej sprzyjać powstawaniu li tylko rozpuszczalnych produktów. Dopiero po dwóch latach stania roztworów zaobserwowano w badanych różowych roztworach wytrącenie się osadu o barwie jasnożółtozielonej.

Biorąc pod uwagę istnienie wcięcia wtórnego L, anodowemu utlenieniu można przypisać następujący przebieg: w punkcie C zachodzi utlenienie $\text{Cr}^0 \rightarrow \text{Cr(III)}$ i następnie z obecnymi w roztworze jonami chromu powstaje jakiś łatwo utleniający się kompleks chromu o wartościowości wyższej niż +3, a niższej niż +6, który przy potencjale odpowiadającym punktowi L redukuje się do Cr(III) . Moje badania woltamperometryczne w bezwodnych roztworach soli chromowych w ANL wykazały dwa maksima katodowe podczas powolnej redukcji Cr(III) , wskazujące na jej dwustopniowość, z dodatkowym założeniem, że w miarę upływu czasu może się wytworzyć także dwurdzeniowy kompleks chromowy, ale o jednakowym stopniu utlenienia. Polimeryzacja następuje powoli, w stężonych roztworach — podobnie więc jak i w roztworach wodnych, zgodnie z poglądami Wiesedangera, Wolsteina, także Trzebiatowskiej.

Krzywe oscylopolarograficzne roztworów Na_2CrO_4 w ANL (ryc. 2a, b, c) wykazują, że redukcja chromianu na elektrodzie kroplowej ma następujący przebieg: przy potencjale odpowiadającym w K zachodzi redukcja $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$, w punkcie zaś M — redukcja $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr}^0$. Słabo widoczne wcięcie P odpowiada utlenieniu Cr(II) do Cr(III) . Do tworzenia się pośredniego związku, takiego jak w przypadku anodowego utlenienia Cr(III) , w tych warunkach nie dochodzi ze względu na małe stężenie jonów Cr^{3+} w roztworze; dowodzi o tym brak analogicznego wcięcia R. Reakcja utlenienia Cr(III) prowadzi do tworzenia się Cr(VI) .

Natomiast pomiary oscylopolarograficzne z zastosowaniem nieruchomej kropli wiszącej (ryc. 2c) wykazują, że proces ten zachodzi w powolnym tempie, inaczej niż przy kapiącej elektrodzie rtęciowej z tego względu, że na stałej elektrodzie zarówno produkty redukcji, jak i utlenienia nie są usuwane i może dojść do rekombinacji powstających jonów Cr^{3+} , czego wyrazem jest wcięcie L. Powstający pośredni dwurdzeniowy kompleks redukowany jest przy potencjale przypadającym w R do wartościowości pośredniej; tego rodzaju kompleksy łatwo utleniają się dalej do Cr(VI) .

Pomiary wykonane przy pomocy elektrody strumieniowej wykazują na oscylopolarogramach wcięcia: w K — odpowiadające redukcji $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$; w M — odpowiadające redukcji $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr}^0$; w S — odpowiadające reakcji utlenienia $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(VI)}$. Odpowiadających so-

bie wciąć L w gałęzi katodowej i R w gałęzi anodowej nie daje się zauważyć, gdyż przy elektrodzie strumieniowej nie może dojść na powierzchni rtęci do wytworzenia się takiego związku chromu o pośrednim stopniu utlenienia pomiędzy +3 i +6.

Wyjaśnienie charakteru budowy, jaką może posiadać ten suponowany dwurdzeniowy kompleks o pośrednim stopniu utlenienia pomiędzy +3 a +6, nie jest możliwe na drodze oscylopolarograficznej.

PIŚMIENICTWO

1. Abubacker K. M., Malik W. U.: J. Indian Chem. Soc. **36**, 459 (1959); Chem. Abs. **54**, 5294c (1960).
 2. Dąbkowska M.: Praca doktorska, Katedra Chemii Nieorganicznej Wydz. Mat.-Fiz.-Chem. UMCS, Lublin 1960.
 3. Dąbkowska M.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **XVI** (1961).
 4. Fisherova, Fisher: Chem. Zvesti **XVI**, 306 (1962).
 5. Green J. H., Walkley: Austr. J. Chem. **7**, 197 (1954); Chem. Abs. **49**, 9397a (1955).
 6. Hamm, Shull: J. Am. Chem. Soc. **73**, 1240 (1951).
 7. Hunt J. B., Early J. E.: J. Am. Chem. Soc. **82**, 5312 (1960).
 8. Jeżowska-Trzebiatowska B., Pajdowski L., Starosta: Roczniki Chem. **35**, 433 (1961).
 9. Kalousek M.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **11**, 592 (1939).
 10. Kemula W., Rakowska E.: Roczniki Chem. **36**, 203 (1962).
 11. Krauss H. L., Gnatz G.: Chem. Ber. **92**, 2110 (1959).
 12. Laswick J. A., Plane R. A.: J. Am. Chem. Soc. **81**, 3564 (1959).
 13. Levin A. J.: Woprosy Teorii Khromirovan. A. N. Litovskoj SSR. Inst. Ch. i Techn. **1959**, 137; Chem. Abst. **54**, 6355i (1960).
 14. Lingane J. J., Kolthoff I. M.: J. Am. Chem. Soc. **62**, 852 (1940).
 15. Linhard M., Berthold W.: Z. anorg. Chem. **279**, 173 (1955).
 16. Linhard M., Weigel M.: Z. anorg. Chem. **299**, 27 (1959).
 17. Pamfilov A. V., Lopusanskaja A. J.: Chem. Zentr. **130**, 5036 (1959).
 18. Sisler H. H., Jirik: J. Am. Chem. Soc. **66**, 1344 (1944).
 19. Weiner R., Schiele C.: Z. phys. Chem. **26**, 248 (1960).
 20. de Wet J. F., Haul R. A.: Z. anorg. Chem. **277**, 96 (1954).
 21. Wiesedanger H., Jones W.: J. Phys. Chem. **27**, 668 (1957).
 22. Wolstein L. M.: Izv. Sektora Platiny SSSR, **29**, 107 i 113 (1955).
-

РЕЗЮМЕ

В сопоставлении с литературными данными касающимися комплексов ионов Cr (III) и хромовокислого иона, учитывая их электродные процессы автор приводит результаты проведенных исследований над осциллополярграфическим поведением ионов $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, а также CrO_4^{2-} в безводном жидком аммиакате перхлората лития (польское сокращение в тексте работы ANL). Делается попытка объяснения отдельных изгибов на осциллополярграммах исследуемых растворов.

ZUSAMMENFASSUNG

Unter Bezugnahme auf die einschlägige Literatur über Cr (III) und Chromat Ionenkomplexe sowie ihrer Elektrodenprozesse stellt die Verfasserin die Ergebnisse ihrer experimentellen Untersuchungen über das oszillopolarographische Verhalten von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ sowie CrO_4^{2-} Ionen in wasserfreiem Lithiumperchloratammoniakat (ANL) dar.

Die Verfasserin verbindet damit den Versuch einer Interpretation der einzelnen Einschnitte in den Oszillopolarogrammen der untersuchten Lösungen.

