ANNALES

UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA LUBLIN – POLONIA

VOL. XX, 1

SECTIO AA

1965

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

Kazimierz SYKUT

Oscylopolarograficzne oznaczanie samaru obok innych pierwiastków ziem rzadkich

Осциллополярографическое определение самария в присутствии других редкоземельных элементов

Oszillopolarographische Bestimmung von Samarium neben anderen Elementen der seltenen Erden

Lantanowce nie są wdzięcznym obiektem badań polarograficznych [1] ze względu na wysoce ujemną wartość potencjałów półfalowych. Wyjątek stanowią Eu i Yb (zwane lantanowcami(II), których jony na +2 stopniu utlenienia cechuje dużo większa stabilność w porównaniu z pozostałymi lantanowcami.

Normalny potencjał redoks układu Eu⁺³/Eu⁺² wyznaczony przez Mc Coy'a [2], wynosi $E^{\circ} = -0.43$ V. Dla iterbu podawane są w literaturze dwie wartości potencjału normalnego: wg Waltersa i Pearce'a [3] $E^{\circ} = -0.578$ V, zaś wg Laitinena [4] $E^{\circ} = -1.15$ V. Zdaniem Onstotta [5] ta druga wartość jest bliższa prawdy. Proces redukcji (Ln⁺³ \rightarrow Ln⁺²) przebiega dla europu [6, 7] i iterbu [7, 8] na elektrodzie kroplowej prawie odwracalnie, a dobrze zdefiniowane fale $E_{Eu} = -1.17$ V $E_{Yb} = -0.67$ V (w roztworze podstawowym 0.1 n NH4Cl) są wykorzystywane do oznaczania tych pierwiastków w mieszaninie ziem rzadkich [6, 9, 10, 11, 12, 13].

Lantanowce (III) redukują się na elektrodzie kroplowej w roztworze podstawowym 0,1 n LiCl przy potencjale bliskim -2 V, przy czym na polarogramie obserwuje się dwie blisko siebie położone (0,15 V) i źle wykształcone fale. Wartość potencjałów półfalowych zależy od *pH* roztworu. Zależność wysokości fali od stężenia depolaryzatora jest źle wyrażona i obserwowana tylko w wąskim zakresie małych stężeń.

Według Kolthoffa i Lingane'a [14] redukcja lantanowców(III), z wyjątkiem samaru, przebiega jednostopniowo, pierwsza fala odpowiada wydzielaniu wodoru, druga bezpośredniej redukcji $Ln^{+3} \rightarrow Ln^{\circ}$.

W nowszych pracach [15, 16] przyjmuje się dwustopniowy przebieg redukcji, co potwierdzają także wyniki badań nad tworzeniem się amalgamatów lantanowców(III) [17].

Reasumując, należy stwierdzić, że wyniki dotychczasowych badań polarograficznych nie dały w efekcie metody pozwalającej na rozróżnienie jakościowe poszczególnych lantanowców(III) (z samarem włącznie), która by mogła znaleźć zastosowanie analityczne.

Lantanowce(III) wykazują także identyczny obraz oscylopolarograficzny. W roztworze podstawowym 0,2—1 m KJ o pH 6,4—6,8 przy użyciu elektrody kroplowej uzyskuje się odwracalne wcięcie przy Q = 0,66 [18]. Wcięcie nie pojawia się przy użyciu elektrody strumieniowej. W roztworze 0,6 m KSCN pojawia się odwracalne wcięcie przy potencjale -1,4 V [19]. Europ w odróżnieniu od innych lantanowców daje w roztworze 1 m KNO₃ dwa wcięcia katodowe przy potencjale -0,6 i -0,8 V, oraz jedno anodowe przy -0,6 V [19].

W roztworach chlorków i chloranów uzyskuje się dla Eu wcięcie katodowe przy potencjale -0.8 V i dwa anodowe przy -0.40i -0.85 V [20]. Dyskusję nad przebiegiem procesów elektrodowych, zachodzących przy redukcji europu, podaje V l č e k [20]. Y a s u s h i [21] otrzymał na krzywej oscylopolarograficznej europu w 0.5 m KCl dwa wcięcia katodowe przy potencjale -0.95 i -1.4 V, oraz anodowe przy potencjale -0.23. Metoda oscylopolarograficzna została wykorzystana do ilościowego oznaczania europu [19, 22].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Oscylopolarograficzna charakterystyka iterbu i samaru, o ile mi wiadomo, nie była dotychczas zbadana. Iterb w roztworze $0.2 \text{ n NH}_4\text{Cl}$, jak należało się spodziewać, daje odwracalne wcięcie przy Q = 0.76. W roztworze 0.2 n KAc (Ac = CH₃COO') odwracalne wcięcie występuje przy potencjale -1.7 V, przy stężeniach Yb -10^{-2} m i maksymalnej polaryzacji elektrody pojawia się drugie wcięcie anodowe przy potencjale -1.2 V.

Samar jest trzecim z kolei lantanowcem po Eu i Yb, u którego dwustopniowość redukcji stwierdzili już Timnick i Glockler [23]. W roztworach niewodnych stwierdzono także wyraźną dwustopniowość redukcji samaru [24, 25]. Dalsze podobieństwo samarú do Eu i Yb, wyrażające się stosunkową łatwością w uzyskiwaniu amalgamatu, pozwalało przypuszczać, że samar powinien posiadać charakterystyczny obraz oscylopolarograficzny. Obraz ten przedstawia ryc. 1.



Ryc. 1. Krzywe dE/dt - f(E) samaru rejestrowane podczas wzrostu kropli w 0.2 n SmAc₃ bez elektrolitu podstawowego

Bezpośrednio po momencie oderwania się kropli (maksymalna gęstość prądu) pojawia się głębokie wcięcie anodowe, które szybko maleje w miarę wzrostu kropli.

Zastosowanie rtęciowej elektrody stacjonarnej (elektroda kielichowa) pozwala na zwiększenie stopnia katodowej polaryzacji elektrody i wcięcie anodowe uzyskuje się znacznie łatwiej. (ryc. 2a).



Ryc. 2. a — oscylopolarogram samaru uzyskany przy użyciu rtęciowej elektrody stacjonarnej z roztworu 0,2 n KAc, 0,14 n SmAc₃, 0,002 n TlNO₃, b — rozkład potencjałów

Na krzywej widoczne jest odwracalne wcięcie talu i anodowe wcięcie samaru. Rozkład potencjałów, jeżeli założymy, że wcięcie talu pojawia się przy potencjale -0.5 V względem EKN (elektr. kalomel. nasyc.), jest uwidoczniony na ryc. 2 b. Wcięcie anodowe samaru pojawia się przy potencjale -0.96 V. Na gałęzi katodowej przy potencjale -1.8 V widać załamanie, odpowiadające momentowi rozpoczęcia się procesów prowadzących do utworzenia amalgamatu samaru:

 $Sm^{+3} \rightarrow Sm^{+2} \rightarrow Sm^0, 2H^+ \rightarrow H_2, K^+ \rightarrow K$ Przy użyciu rtęciowej elektrody strumieniowej nie uzyskuje się na krzywej wcięcia samarowego, pojawia się zaś ono przy zastosowaniu w miejsce rtęci rozcieńczonego (0,01 %) amalgamatu potasu (ryc. 3).



Ryc. 3. Oscylopolarogram uzyskany przy użyciu strumieniowej elektrody amalgamatowej; roztwór podstawowy 0,2 n SmAc₃, polaryzacja anodowa AC — 0,8 m A, DC — 2,5

Badanie oscylopolarograficzne amalgamatu samaru (i amalgamatów Sm-K), które stało się możliwe dzięki opracowaniu elektrolitycznej metody otrzymywania amalgamatów oraz skonstruowaniu specjalnej elektrody strumieniowej, dostarcza ciekawych informacji o przebiegu procesów redukcji samaru. Główną trudność, polegającą na zatykaniu się kapilary przez produkty powstające z rozkładu amalgamatu, oraz problem dostarczania amalgamatu do kapilary rozwiązano dzięki opracowaniu nowego typu elektrody strumieniowej.

Charakterystyczne cechy tego nowego rozwiązania konstrukcyjnego są następujące: a) amalgamat doprowadzony jest do naczyńka pomiarowego wprost z elektrolizera pionową kapilarą uzbrojoną w wymienną końcówkę wtryskową, b) wytrysk amalgamatu następuje dzięki zastosowaniu podciśnienia w naczyńku pomiarowym. Szczegóły konstrukcyjne elektrody uwidocznione są na ryc. 4, a sposób posługiwania się elektrodą jest następujący:



Ryc. 4. Elektroda strumieniowa do badania amalgamatów; A — naczyńko elektrodowe, B — naczynie poziomujące, C — manostat, D — końcówka wytryskowa, E — kapilara doprowadzająca amalgamat, F — ekran, G — rurka poziomująca, H_{1-4} — krany, $K_{1,2}$ — korki gumowe, L — elektroda pomocnicza

Do opuszczonego naczynia poziomowego B wprowadza się elektrolit podstawowy. Naczynie zamyka się, zamyka się także krany H_1 , H_2 , H_4 . Po uregulowaniu manostatu C na żądane podciśnienie włącza się pompę próżniową i otwiera kran H_4 . Z chwilą uzyskania podciśnienia w aparaturze strumień amalgamatu wytryskujący z końcówki D odbija się od ekranu F i opada na dno naczyńka. Po ustabilizowaniu się szybkości strumienia i pokrycia elektrody pomocniczej L warstwą rtęci wprowadza się elektrolit podstawowy do wnętrzą naczynia A przez otwarcie kranu H_1 i podniesienie naczynia poziomowego *B*. Gdy poziom elektrolitu osiągnie wylot rurki *G*, zamyka się kran H_1 i kran H_3 . Przez rurkę poziomującą *G* odsysany jest nadmiar elektrolitu w miarę podwyższania się poziomu rtęci w naczyniu *A*, tak że odległość wylotu kapilary wtryskowej od poziomu cieczy jest stała, co pozwala na uzyskanie całkowicie powtarzalnych wyników pomiarów (przez otwory w korku K_2 można wprowadzać dodatkowe elementy do wnętrza naczynia *A*: termoparę do pomiaru temperatury elektrolitu, EKN do pomiaru potencjału elektrody itp.).

Oprowadzenia elektrod łączy się z zaciskami elektrodowymi oscylopolaroskopu. Aby skompensować wpływ potencjału anody amalgamatowej, konieczne jest włączenie w szereg z elektrodami ogniwa o napięciu 1,5 V w sposób uwidoczniony na ryc. 4. Czas trwania pomiarów określa poziom rtęci w naczyniu A, który nie może przekroczyć wtopienia bocznej rurki dopływowej. Czas ten jest wystarczający do kilkukrotnego ustalenia warunków polaryzacji elektrody i wykonania serii zdjęć fotograficznych. Po ukończeniu pomiaru opróżnia się naczynie A z elektrolitu przez otwarcie kranu H_1 i obniżenie naczynia poziomowego B. Kran H_1 zamyka się i redukuje podciśnienie w naczyńku pomiarowym przez otwarcie kranu H_4 . Rtęć usuwa się z naczynia przez otwarcie kranu H_2 . W wypadku zatkania się końcówki wtryskowej D zdejmuje się ją z kapilary wraz z korkiem K_2 . Po wymyciu w HNO₃ i wysuszeniu montuje się ją ponownie do aparatury. We wnętrzu kapilary doprowadzającej znajduje się drut platynowy (ϕ 0,2 mm, dług. 24 cm), zabezpieczający kontakt elektryczny w wypadku przerwania się słupa amalgamatu. Działanie elektrody okazało się niezawodne w ciągu 2-letniego jej użytkowania.

Charakterystyka elektrody strumieniowej:

Promień kapilary doprowadzającej	r = 0,5 mm
Promień kapilarny wtryskowej D	$r = 0,06 \mathrm{mm}$
Ciśnienie ssące	p = 500 mm sł. Hg
Wysokość słupa Hg w kapilarze	245 mm.
Rzeczywiste ciśnienie ssące	p = 255 mm sł. Hg
Wydajność kapilary (zależnie od składu	
amalgamatu)	m = 0,33 - 0,36 g Hg/sek.
Czas kontaktu z roztworem	$t = ca - 10^{-3}$ sek.
Powierzchnia elektrody przy	$l = 3 \text{ mm } A = 1 \text{ mm}^2$
Średnia gęstość prądu polaryzacji	$0,1 - 0,2 \text{ A/cm}^2$

Wszystkie oscylopolarogramy amalgamatów, przytoczone w niniejszej pracy, uzyskano używając opisanej wyżej elektrody.

Oscylopolarograficzne oznaczanie samaru obok innych pierwiastków...



Ryc. 5. Oscylopolarogram amalgamatu potasu w roztworze podstawowym 0,2 n LiCyt (LiCyt = Li₃C₆H₅O₇) pH = 9, AC = 0,5 mA, DC = 3



Ryc. 6. Oscylopolarogram czystego amalgamatu samaru (uzyskanego przez elektrolizę octanu samaru sporządzonego ze spektralnie czystego Sm_2O_3) w roztworze podstawowym 0,2 n LiCyt, pH = 9, AC = 0,5 mA, DC = 4,5



Ryc, 7. Oscylopolarogramy amalgamatów samarowo-potasowych uzyskane przy identycznych warunkach polaryzacji elektrody; stężenie Sm w amalgamacie: a — 2.10⁻³ % Sm, b — 6.10⁻³ % Sm, c — 10.10⁻³ % Sm



Ryc. 8. Oscylopolarogram amalgamatu Sm — K w 0,2 n Li₃C₆H₅O₇, pH 9; a — z dodatkiem 0,05 % żelatyny, b — bez dodatku żelatyny; krzywe uzyskane przy prądzie polaryzacji AC = 0,2, 0,5, 0,8 mA



Ryc. 9. Oscylopolarogram amalgamatu Sm — K; zależność temperaturowa głębokości wcięcia anodowego; roztwór podstawowy 0,2 n LiCyt, stężenie samaru w amalgamacie 3,5.10⁻³ %

Oscylopolarograficzne oznaczanie samaru obok innych pierwiastków...

Interpretację oscylopolarogramów należy rozpocząć stwierdzeniem, że anodowe wcięcie samaru uzyskiwane na krzywych o. s. p. przy użyciu elektrody kroplowej i stacjonarnej związane jest ściśle z procesami przebiegającymi w tzw. prawym punkcie w momencie maksymalnej katodowej polaryzacji elektrody. Świadczy o tym dodatkowo brak wcięć przy użyciu elektrody strumieniowej. Wcięcie anodowe samaru nie pojawia się także, gdy nie istnieją warunki, w których może powstawać amalgamat samaru. Oscylopolarogram amalgamatu potasu w 0,2 n cytrynianie litu (elektroda strumieniowa) nie wykazuje żadnych charakterystycznych wcięć (ryc. 5).

Rozkład amalgamatu odbywa się wzdłuż całej krzywej i jest częścią procesów elektrodowych powodowanych prądem polaryzującym elektrodę. Aby uzyskać prawidłowe rozwinięcie krzywej (lewy punkt), prąd polaryzacji musi być odpowiednio duży, i tym większy, im bardziej stężony jest amalgamat. Obecność samaru w amalgamacie powoduje początkowo pojawienie się wcięcia anodowego, które pogłębia się w miarę wzrostu zawartości samaru. Na katodowej części krzywej przy małych stężeniach samaru w amalgamacie nie występuje wcięcie, pojawia się ono dopiero przy większych stężeniach samaru, a gdy stężenie Sm wzrośnie do 10^{-2} % wcięcie jest tak głębokie, że krzywą można "uciąć" definiując jej lewy punkt tym procesem (ryc. 7).

Pozwala to z całą pewnością twierdzić, że przebiegający na elektrodzie proces ma charakter oksydacyjno-redukcyjny i jest w zasadzie odwracalny. Dodatek żelatyny do roztworu podstawowego nie wpływa na kształt wcięć. Odwracalność procesu zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia amalgamatu, a w momencie bliskim "ucięciu" krzywej można przyjąć dobrą odwracalność jego przebiegu. Procesem przebiegającym na elektrodzie może być w tych warunkach utlenianie samaru w myśl równania:

$Sm^{+2} \rightarrow Sm^{+3} + e$

Przebieg procesu elektrodowego, powodującego wcięcie anodowe na krzywych oscylopolarograficznych uzyskiwanych przy użyciu elektrody kroplowej z roztworów zawierających Sm⁺³ i elektrody amalgamatowej jest identyczny (z 0,2 n cytrynianu litu zawierającego Sm⁺³ nie można uzyskać amalgamatu samaru w warunkach oscylopolarograficznych). Koniecznym warunkiem pojawienia się wcięcia anodowego jest utworzenie się amalgamatu samaru.

Tworzenie się amalgamatu samaru następuje (z roztworów $SmAc_3 + KAc$) przy maksymalnej gęstości prądu polaryzującego elektrodę. Warunki takie istnieją w momencie tworzenia się nowej kropli. Jednocześnie z samarem redukcji ulega woda i jony potasowe. Wydzie-

9

lone metale gromadzą się w warstwie powierzchniowej kropli w postaci amalgamatu.

Rozwinięcie lewego i prawego punktu oscylopolarogramu uzyskać można dzięki wykorzystaniu zależności funkcjonalnej pomiędzy prądem polaryzującym elektrodę a jej potencjałem. Krzywa dE/dt = f(E) nie pozwala na śledzenie przebiegu polaryzacji elektrody i procesów elektrodowych w obszarze lewego i prawego punktu; krzywe E-t są mało czytelne ze względu na sinusoidalny przebieg prądu polaryzacji. Krzywe i = f(V) wykorzystywane są w oscylopolarografach przy polaryzacji napięciowej prądem o przebiegu trójkątnym. Zależność E = f(i) nie była dotychczas, o ile mi wiadomo, stosowana w oscylopolarografii zmiennoprądowej (przy stosowaniu polaryzacji prądem o przebiegu sinusoidalnym). Ponieważ oś rzędnych tradycyjnie jest osią prądu — krzywe obrazujące zależność E = f(i) kreślone są przy odwróconym charakterze zmiennych i oznaczone dalej jako i-E.

Prawidłowy obraz tej zależności funkcjonalnej uzyskuje się dzięki zastosowaniu oscyloskopu (OK-15 "Radiotechnika" — Wrocław) ze wzmacniaczami X, Y prądu stałego, o dużym wzmocnieniu (1 mVpp/1 cm). Jako źródła prądu polaryzującego elektrodę użyto oscylopolaroskopu P-576, na którego ekranie ogląda się jednocześnie normalną krzywą oscylopolarograficzną (ryc. 10).



Ryc. 10. Schemat układu do uzyskiwania krzywych i-E

Krzywe i-E — pozwalają na: śledzenie przebiegu procesów przy maksymalnej polaryzacji elektrody, pomiar potencjału i prądu elektrody w dowolnym punkcie krzywej, wyznaczenie wielkości składowej stałej itp.

Przebieg krzywych i-E dla elektrody kroplowej w roztworze 1 n KAc — 0,02 m Sm Ac₃ o pH 6,7 przedstawia ryc. 11 a, b. Na anodowej części krzywej widoczna jest fala odpowiadająca wcięciu na krzywych dE/dt = f(E). Po przebiegu 4—5 cykli fala samaru zanika, gdyż zmniejsza się wartość ujemnej polaryzacji elektrody. Tworzenie się amalgamatu (ryc. 11 b) następuje przy potencjale — 1,85 V, potencjał



Ryc. 11. Krzywe i - E; rtęciowa elektroda kroplowa w roztworze 1 n KAc 0,02 m SmAc₃; a — przebieg w czasie wzrostu kropli, b — rozkład potencjałów przy optymalnych warunkach polaryzacji

półfalowy (anodowy) samaru wynosi -0,93 V, maksymalna polaryzacja anodowa +0,15 V (względem EKN). Wysokość fali samaru odpowiada przyrostowi natężenia prądu o 3.10^{-5} A. Kształtowanie się fali Sm⁺²/Sm⁺³ trwa 4.10^{-4} sek., a doprowadzony w tym czasie ładunek wynosi $Q = \frac{1}{2}$ i $t = 6.10^{-9}$ coul. Ładunek ten zużywa się na wytworzenie w warstwie przyelektrodowej odpowiedniego stężenia Sm⁺³, które z kolei jest zdefiniowane warunkami określającymi równowagę procesów (znajdujące się w roztworze jony [Sm(H₂O)_n]⁺³ nie biorą udziału w kształtowaniu się tej równowagi, gdyż przeszkadza temu ich hydratacja). Zakładając, że wytworzone jony Sm⁺³ nie zdołają w czasie trwania wzrostu fali opuścić warstwy przyelektrodowej o grubości 100-molekularnej ($h = 10^{-6}$ cm), można oszacować ich średnie stężenie w tej warstwie C_{sm}° ⁺ Doprowadzony ładunek $Q = 6.10^{-9}$ coul.

Ilość wytw. równoważników (moli) $e = Q/F = 6.15 \cdot 10^{-14}$.

Objętość warstwy przyelektrodowej = $A \cdot h = 0.01 \cdot 10^{-6} = 10^{-8} \text{ cm}^3$.

Stężenie samaru C^0 w warstwie przyelektrodowej $C_{\rm Sm}^{\circ}^{+3} = 6,15 \cdot 10^{-3}$ m.

Biorąc pod uwagę, że na drodze elektrolitycznej można uzyskać amalgamaty samarowo-potasowe o maksymalnej zawartości Sm równej 10^{-2} %, co odpowiada 8 milimoli/l, można stwierdzić, iż na elektrodzie kroplowej istnieją dobre warunki redukcji. Rozkład amalgamatu (powstałego w prawym punkcie) przy maksymalnej polaryzacji anodowej kropli (+0,15 V) jest kompletny, wskutek czego na gałęzi katodowej nie pojawia się fala odpowiadająca fali anodowej. Redukcja zhydratyzowanego jonu $[Sm(H_2O)_x(Ac)_y]^{3-y}$ zachodzi przy potencjale bliskim $-1,8 \div -1,85$ V, bezpośrednio przed momentem tworzenia się amalgamatu (Sm⁺² \rightarrow Sm⁰).

Krzywa oscylopolarograficzna amalgamatu Sm-K (elektroda strumieniowa) posiada przy stężeniu samaru $1 \div 3.10^{-3}$ % tylko wcięcie anodowe. Opóźnione pojawianie się wcięcia katodowego powodowane jest, jak się okazało, ilościowym przebiegiem procesów utleniania potasu

11

Kazimierz Sykut

i samaru, których wydajności prądowe zmieniają się wraz ze składem amalgamatu, oraz pewną specyfiką transportu depolaryzatorów w przypadku elektrody amalgamatowej.

Istotną różnicę w zachowaniu się elektrody kroplowej i strumieniowej uwidaczniają doskonale krzywe i-E. Porównawczy przebieg krzywych i-E oraz E-t dla elektrody strumieniowej i kroplowej w roztworze 1 n KAc podaje ryc. 12, a, b.



Ryc. 12. Porównanie przebiegu polaryzacji elektrody kroplowej i strumieniowej w 1 n KAc przy pomocy krzywych: a) i-E, b) E-t

Zmiana potencjału elektrody kroplowej w przedziale od 0 do -1,8 V wymaga nieznacznego wzrostu prądu polaryzacji, a gros ładunku zużywa się na przebieg procesów elektrolitycznych ograniczających zasięg potencjałów elektrody. Zupełnie inaczej przebiega formowanie się potencjału elektrody strumieniowej. Przy czasie kontaktu strumienia z roztworem $t = 10^{-3}$ sek., tj. 0,1 długości cyklu, warstwa podwójna jest jak gdyby 10-krotnie na nowo formowana i wydatek ładunku musi być odpowiednio większy. Uwidacznia się to w bardziej stromym przebiegu krzywej.

Kształtowanie się równowag stężeniowych depolaryzatorów przebiega na powierzchni elektrody strumieniowej w dość złożony sposób i komplikuje się jeszcze bardziej w przypadku elektrody amalgamatowej. Według przyjętego schematu, warstwa powierzchniowa rtęć-roztwór jest nieruchoma i przesuwa się z szybkością powierzchniową strumienia. Depolaryzatory osiągają (opuszczają) z obydwu stron powierzchnię elektrody poprzez nieruchomą bardzo cienką warstewkę dyfuzyjną (dyfuzja konwekcyjna). Procesy depolaryzacji amalgamatowej elektrody kroplowej i strumieniowej przebiegają w odmienny sposób.

W przypadku elektrody kroplowej dla odwracalnych procesów elektrodowych otrzymuje się tę samą krzywą oscylopolarograficzną, niezależnie od tego, czy depolaryzator znajduje się w roztworze w postaci jonów, czy w postaci amalgamatu [27, 28]. Należy tu dodać, że procesem pierwotnym jest proces redukcji (roztwór) lub utleniania (amalgamat) depolaryzatora. W przypadku amalgamatowej elektrody strumieniowej Sm i K z chwilą osiągnięcia powierzchni elektrody są utleniane w ciągu trwania całego cyklu anodowego i katodowego, z wyjątkiem niewielkiego obszaru, w którym potencjał elektrody jest dostatecznie ujemny. Potas utlenia się wzdłuż całej krzywej do jonu K⁺, samar w zakresie potencjałów -2 do -0.9 V do jonu Sm⁺², zaś przy potencjałach bardziej dodatnich do jonu Sm⁺³. Roztwór podstawowy (0,2 n Li₃ Cytr o pH = 9) jest tak dobrany, że nie zachodzi w nim tworzenie się amalgamatu samarowego ani też redukcja jonu samarowego do samarawego.

Uzyskanie do badań czystego amalgamatu samaru na drodze elektrolitycznej jest możliwe, niemniej jednak bardzo kłopotliwe. Otrzymywanie amalgamatów samarowo-potasowych nie nastręcza specjalnych trudności, ale ponieważ amalgamat potasu nie daje wcięć na krzywej oscylopolarograficznej, obecność jego w amalgamatach, jak przypuszczano, nie mogła wywierać większego wpływu na obraz oscylopolarograficzny samaru. Stwierdzenie to nie jest jednak słuszne w wypadku rozcieńczonych amalgamatów samarowych (10^{-3} %) o stosunku Sm : K = ok. 5 : 1.

Depolaryzacja amalgamatu o takim składzie w czasie cyklu katodowego odbywa się głównie kosztem potasu ze względu na jego bardziej ujemny potencjał normalny. Proces utleniania samaru, przebiegający z małą wydajnością prądową, nie może w tych warunkach definiować potencjału elektrody i wcięcie katodowe nie pojawia się. W amalgamatach bardziej stężonych (10^{-2} % Sm) stosunek równoważnikowy Sm : K wynosi 60—100 i zawartość potasu w amalgamacie nie wpływa na zachowanie się samaru. Zdaniem autora, procesem elektrodowym powodującym powstawanie wcięć jest odwracalny proces utleniania Sm⁺² do Sm⁺³.

Sm⁺²

Wyznaczenie potencjału półfalowego Sm+3 pozwala po przyjęciu pew-

nych założeń na dokładniejsze określenie rzeczywistej wartości potencjału redoks tego układu. Wartość ta nie jest dotychczas definitywnie ustalona i podawana jest w granicach od -0.9 do -2 V.

Różnice pomiędzy wartościami E^0 i $E^{1/2}$ wyznaczonymi dla danego układu redoks, wynikają z zahamowania szybkości przeniesienia elektronu z elektrody do depolaryzatora. Jeżeli szybkość ta jest dostatecznie duża, potencjał półfali jest prawie identyczny z normalnym potencjałem oksydacyjno-redukcyjnym. W warunkach takich proces elektrodowy przebiega szybko i odwracalnie [29]. Główną przyczyną utrudniającą redukcję trójwartościowych jonów lantanowców jest trwałość warstwy hydrata-

13

cyjnej. W przypadku samaru potencjał półfali, odpowiadający redukcji $Sm^{+3} \rightarrow Sm^{+2}$, różni się tylko ok. 0,2 V od potencjału redukcji $Sm^{+2} \rightarrow Sm^{o}_{Hg}$. Można przytoczyć kilka dowodów wskazujących, że potencjał redukcji $\frac{Sm^{+3}}{Sm^{+2}}$ jest przesunięty znacznie w obszar ujemnych potencjałów w porównaniu z rzeczywistym (nie znanym dotąd) potencjałem redoks tego układu.

1. Potencjał półfalowy red. Sm^{+3}/Sm^{+2} zależy od pH roztworu, co wskazuje na złożony przebieg procesu redukcji.

2. Źle wykształcona fala świadczy o całkowitej nieodwracalności procesu elektrodowego.

3. Podczas elektrolizy roztworów SmAc₃ w KAc przy pH = 8-8,5obserwuje się brunatnienie roztworu świadczące o powstawaniu jonów Sm⁺². Zabarwienie znika poniżej pH 7,5. Odwracalny potencjał wydzielania wodoru przy pH = 8,5 wynosi ca -0,5 V. Jest bardzo mało prawdopodobne, aby jony Sm⁺², którym należałoby przypisać silne własności redukujące, wynikające z lokalizacji potencjału normalnego w granicach -1,2 do -2 V, mogły istnieć w tych warunkach i to w dość znacznym stężeniu.

4. Latimer [30] podaje przybliżoną wartość potencjału normalnego $\text{Sm}^{+3}/\text{Sm}^{+2} E^0 = -0.9 \text{ V}$, określoną z własności chemicznych (siarczan samarawy nie jest gwałtownie utleniany wodą, SmCl_2 otrzymuje się przez redukcję SmCl_3 wodorem w podwyższonej temperaturze).

W procesie utleniania amalgamatu samarowego utlenianie $\text{Sm}^{+2} \rightarrow \text{Sm}^{+3}$ przebiega z pominięciem bariery energetycznej powodowanej hydratacją jonów. Dzięki temu potencjał elektrody, określony równowagą wyżej wymienionego procesu, powinien być bliski rzeczywistej wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego tego układu. Nie wydaje się, aby szybkość przeniesienia elektronu była w tych warunkach czymkolwiek hamowana, na co wskazuje także odwracalność procesu. Określony na tej drodze normalny potencjał oksydacyjno-redukcyjny samaru wynosiłby $E^0 = -0.7 \text{ V}.$

Porównawcze zestawienie potencjałów półfalowych, potencjałów wcięć odpowiadających redukcji i utlenianiu amalgamatów w warunkach oscylopolarograficznych oraz wyznaczonych potencjałów normalnych odpowiednich układów redoks przedstawia tab. 1.

W przypadku europu $E^{1/2}$ i E^0 różnią się zaledwie o 0,1 V, dla iterbu należałoby zatem przyjąć wartość wyznaczoną przez Laitinena, tj. -1,15 V, a dla samaru wartość zbliżoną do -0,9 V. Badania przebiegu utleniania amalgamatów Eu i Yb, które mam zamiar przeprowadzić

Proces elektrodowy	$E^{rac{1}{2}}, E$ $V_{ m EKN}$	$E^{rac{1}{2}},E$ $V_{ m H_2}$	E°
Odwracalna redukcja polarograf. Eu^{+3}/Eu^{+2} odwracalnia red. oscylopol.	—0,578 — 0,Ğ	-0,34 -0,36	-0,43
Odwracalna redukcja polarograf. Yb ⁺³ /Yb ⁺² utlenianie amalgamatu	-1,17 -1,2	-0,93 -0,96	0,57 1,15
utlenianie amalgamatu Sm ⁺³ /Sm ⁺²	-0,96	-0,72	0,9 od -1,2 do -2

Tabela 1

w najbliższym czasie, pozwolą, być może, na pełniejsze uzasadnienie postawionej hipotezy.

ZASTOSOWANIA ANALITYCZNE

Do przeprowadzenia pomiarów użyto oscylopolaroskopu Křižik-P-576. Roztwory chlorków Sm, Eu, Yb sporządzono ze spektralnie czystych preparatów. Zawartość samaru w amalgamatach oznaczana była spektrofotometrycznie, przy wykorzystaniu kompleksów samaru z oranżem ksylenolowym.

1. Oznaczanie samaru w roztworze i amalgamacie

Oscylopolarograficzne zachowanie się samaru pozwala na wykrywanie i oznaczanie samaru, zarówno w czystym roztworze, jak i w mieszaninie z innymi lantanowcami, może być także wykorzystane do ilościowego oznaczenia zawartości samaru w amalgamacie (ryc. 13). Miarą stężenia samaru jest maksymalna głębokość wcięcia anodowego, uzyskiwanego w momencie tworzenia się nowej kropli. Warunki polaryzacji elektrody dobiera się tak, aby przed momentem oderwania się kropli uzyskać obraz uwidoczniony grubą linią na ryc. 13 a (np. AC = 0,05-0,1 m A, DC – 3). Fotografowanie krzywej (film 22 DIN; f 1:2,8 — pełna jasność obrazu) wykonuje się otwierając migawkę (B) w momencie poprzedzającym oderwanie się kropli i zamykając po zniknięciu wcięcia samarowego. (ekran oscylografu, ze względu na długi czas ekspozycji 0,5—1 sek. nie może być oświetlony z zewnątrz). Na wcięciu anodowym przy prawidłowym dobraniu polaryzacji widoczny jest wyraźnie przebieg kolejnych 6—10 cykli. Granica wykrywalności samaru wynosi 2.10⁻³ m/l.



Zestawienie oscylopolarogramów amalgamatów Sm-K w 0,2 n cytrynianie litu, otrzymanych przy użyciu uprzednio opisanej elektrody strumieniowej podaje ryc. 14. Metoda pozwala na szybkie oznaczanie samaru w amalgamacie przy zawartościach samaru od 6.10^{-4} do 10^{-2} %.



Ryc. 14. Oznaczanie ilościowe zawartości samaru w amalgamacie; elektroda strumieniowa w 0,2 n Li₃C₆H₅O₇

2. Identyfikacja Sm, Eu i Yb

W roztworze podstawowym 0,2 n NH₄Cl uzyskuje się wcięcia na krzywej oscylopolarograficznej wyłącznie dla Eu i Yb. Oscylopolarogram iterbu w 0,2 n NH₄Cl przy stężeniu Yb 1.10^{-3} m/l przedstawia ryc. 15 a. Charakterystyczne odwracalne wcięcie występuje przy Q = 0,76. Europ daje w tych warunkach wcięcie katodowe przy Q = 0,49 (i słabo zaznaczone anodowe przy Q=0,2), pozwalające odróżnić go od iterbu (rys. 15b). Podobny obraz oscylopolarograficzny uzyskuje się dla tych pierwiastków w roztworze 0,2 n KAc. Wcięcia przesunięte są w kierunku bardziej ujemnych potencjałów ze względu na tworzące się kompleksy octanowe (ryc. 15c).

W roztworze octanowym otrzymuje się także wcięcie anodowe samaru, co umożliwia jednoczesną identyfikację tych trzech pierwiastków.

Odpowiednia polaryzacja elektrody kroplowej (np. AC — 0,15, DC — 1,5, wzmocnienie 4) w roztworze 0,2 n KAc zawierającym



 5.10^{-3} m/l Sm, 2.10^{-3} m/l Yb i 1.10^{-3} m/l Eu pozwala uzyskać obraz uwidoczniony na ryc. 16. Na kolejnych krzywych otrzymanych w miarę



Ryc. 16. Wykrywanie samaru obok europu i iterbu; roztwór podstawowy 0,2 n KAc, 5 · 10⁻³ m Sm, 2 · 10⁻³ m Yb 1 · 10⁻³ m Eu; elektroda kroplowa; krzywe rejestrowane od momentu tworzenia się kropli

wzrostu kropli widać głębokie anodowe wcięcie samaru, odwracalne wcięcie iterbu oraz katodowe wcięcie europu. Wszystkie te wcięcia widoczne są wyraźnie także na pierwszej krzywej. Stosunek stężeń depolaryzatorów jest tak dobrany, że odpowiada średniemu stosunkowi zawartości tych pierwiastków w minerałach wg G o l d s c h m i d t a [31] stosunek Sm : Eu : Yb = 6,5:1,0:2,6. Dla stężeń Yb mniejszych od 8.10^{-3} m/l nie pojawia się anodowe wcięcie Yb co nie utrudnia wykrywania małych ilości samaru. Tok analizy jest bardzo prosty. Badaną próbkę tlenków rozpuszcza się w kwasie octowym lub solnym, usuwa całkowicie nadmiar kwasu, rozpuszcza w wodzie i rozcieńcza roztworem 0,2 n KAc tak, aby uzyskać stężenia Sm, Eu, Yb w granicach od 2.10^{-3} do 10^{-2} m/l.

Przedstawione wyżej wyniki badań pozwalają na:

a) szybką identyfikację Sm, Eu i Yb w roztworze obok siebie i w obecności innych lantanowców;

b) oznaczanie ilościowe samaru oraz europu i iterbu w oparciu o odpowiednie wzorce;

c) szybkie oznaczanie ilościowe samaru (Eu, Yb) w amalgamacie, umożliwiające np. kontrolę procesu ekstrakcji Sm, Eu, Yb z roztworów przy pomocy amalgamatów, co na drodze polaro- i oscylopolarograficznej było do tej pory nieosiągalne.

Opracowana nowa konstrukcja elektrody strumieniowej umożliwia

podjęcie badań nad zachowaniem się i własnościami amalgamatów, dotychczas systematycznie nie prowadzonych ze względu na trudności eksperymentalne. Zastosowanie elektrody stwarza także dodatkowe możliwości oznaczania pewnych jonów metalicznych, których redukcja zachodzi w obszarze potencjału rozkładowego elektrolitu podstawowego.

Zastosowanie do pomiarów oscyloskopu z cechowanymi wzmacniaczami X, Y prądu stałego o dużym wzmocnieniu i dużej oporności wejściowej pozwoliło uzyskać zapis podstawowej zależności funkcjonalnej E = f(i) pomiędzy prądem polaryzującym elektrodę a jej potencjałem. Zależność ta nie była dotychczas w oscylopolarografii zmiennoprądowej stosowana. Przytoczone w niniejszej pracy przykłady, np. porównanie przebiegu polaryzacji elektrody kroplowej i strumieniowej, możliwość bezpośredniego pomiaru prądu i potencjału w dowolnym punkcie krzywej, wskazują na użyteczność tej podstawowej zależności także i w oscylopolarografii zmiennoprądowej.

PIŚMIENNICTWO

- 1. Reynolds G. F.: Progress in Polarography. Int. Publ. J. Willey N. York--London, vol. 1, s. 243 (1962).
- 2. Mc Coy H. N.: J. Am. Chem., Soc., 58, 1579 (1936).
- 3. Walters G. C., Pearce D. W.: J. Am. Chem. Soc., 62, 3331 (1940).
- 4. Laitinen H. A.: J. Am. Chem. Soc., 64, 1133 (1942).
- 5. Onstott E. I.: Rare Earth Research, Macmillan Comp. N. Y. 1961, s. 51-57.
- 6. Holleck L.: Z. anal. Chem., 116, 161 (1939), Z. Elektrochem., 46, 69 (1940).
- 7. Laitinen H. A., Taebel W. A.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 13, 825 (1941).
- 8. Barton G. B., Kurbaton J. D.: J. Phys. and Colloid Chem., 53, 683 (1949).
- 9. Holleck L.: Z. anal. Chem., 126, 1 (1943).
- 10. Iwase Akio: J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sec., 81, 1, 95-98, A 6 (1960).
- Hohstein P., Kutyrewa A.: Žurn. analit. chimii, 14, 6, 691 (1959), Ref. Žurn. 61049 (15-16) (1960).
- Athavale V. T., Dhaneshwar R. G., Padmannabha Iyer: J. Electroanal. Chem., 11, 4, 291 (1966), Chem. Abst., 64, 12, 6, 16613 b (1966).
- 13. Cokal E. J., Wise E. N.: J. Electronal. Chem., 12, (2) 13, 136-147 (1966).
- Kolthoff I. M., Lingane J. J.: Polarography, Int. Publ. N. Y. London, s. 436-441 (1952).
- 15. Zarinskij B. A.: Żurn. fiz. chim., XXIV, 6 (1950).
- Purushottam A., Raghava Rao Bh. S. V.: Anal. Chim. Acta, 12, 6, s. 589-599 (1955).
- 17. David F., Bouissieres G.: Bull. Soc. Chim. Franc., 4, 1001-7 (1965).
- 18. Treindl L.: Chem. Listy, 50, 154 (1956).
- 19. Doleżal J., Janăček K.: Coll., 24, 3790 (1959).
- 20. Vlček A. A.: Coll., 24, 181 (1959).
- 21. Yasuschi J.: Ref. Żurn., 11, B, 944 (1965).
- 22. Kapłan B., Sorokowskaja J.: Zaw. lab., 28, 1188-91 (1962).
- 23. Timnick A., Glockler G.: J. Am. Chem. Soc., 70, 1347 (1948).

Oscylopolarograficzne oznaczanie samaru obok innych pierwiastków...

- Gritzner G., Gutmann V., Schoeber G.: Monats. Chem., 96, (3), 1056-64 (1965).
- 25. Cokal E. J., Wise E. N.: J. Electronal. Chem., 12, (2), 136-147 (1966).
- 26. Coetzce J. F., Siao Wei-San: Inorg. Chem. 2, 1, 14-19 (1963).
- 27. Heyrovsky J., Kalvoda R.: Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom, Akad. Verlag, Berlin 1960, s. 113.
- 28. Kalvoda R.: Technika oscilopolarografických měřeni, Praha 1963.
- Vlček A. A.: Progr. in Polarography, Int. Publ. N. Y. London 1962, vol. 1, s. 273.
- Latimer W. M.: Oxidation Potentials, II ed., Prentice Hall Inc (1956), ss. 294-295.
- 31. Goldschmidt V. M.: J. chem. Soc., 655 (1937).

РЕЗЮМЕ

В результате проведенных исследований осциллополярографического поведения самария и итербия был разработан метод определения самария, европия и итербия в присутствии других лантанидов.

Этот метод позволяет обнаружить содержание $2 \cdot 10^{-3}$ м/л самария. Подробно описывается струйчатый ртутный электрод, применяемый для определения самария в амальгаме при его содержании $6 \cdot 10^{-4}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ %. Всесторонне рассматривается течение процессов, дается способ проведения определений, схема записи кривых E = f(i) и обсуждаются возможности их использования.

ZUSAMMENFASSUNG

Von den Elementen der seltenen Erden können nur Europium und Ytterbium polarographisch bestimmt werden, da ihre dreiwertigen Ionen leicht zur zweiwertigen Stufe reduziert werden können. Die Reduktion von dreiwertigen Ionen der übrigen Lanthanide verläuft sehr schwer und bei fast gleichen Potentialen, so dass sie zur Identifizierung derselben nicht gebraucht werden kann.

Unter oszillopolarographischen Bedingungen geben alle Lanthanide in der KJ-Lösung einen reversiblen Einschnitt bei Q = 0,66 und bei Anwendung einer Tropfelektrode. Europium zeigt ein charakteristisches Verhalten und liefert anodische und kathodische Einschnitte. Das oszillopolarographische Verhalten von Samarium und Ytterbium wurde bisher noch nicht untersucht. Ytterbium gibt, wie zu erwarten ist, in 0,2 n NH₄Cl auf der oszillopolarographischen Kurve (OSP-Kurve) einen reversiblen Einschnitt bei Q 0,76. In 0,2 n KAc (Ac' = CH₃COO') erscheint ein reversibler Einschnitt bei einem Potential von -1,7 V, ferner erscheint bei einer Konzentration über 10^{-2} M und bei maximaler Polarisation der Elektrode ein anodischer Einschnitt bei ca. -1,2 V (gegen GKE).

21

Samarium ist das dritte Lanthanid, dessen Ionen auf der 2. Oxydationsstufe in wässrigen Lösungen relativ stabil sind und die Bildung von Amalgamen erleichtern.

Diese Tatsachen liessen annehmen, dass Samarium das charakteristische OSP-Bild haben sollte. Abb. 1 gibt die Kurve dE/dt = f(E) während der ganzen Lebensdauer eines Tropfens wieder, die in der 0,2 n SmAc3-Lösung erhalten wurde. Unmittelbar nach Abfall des Tropfens erscheint ein tiefer anodischer Einschnitt, der mit dem Wachsen des Tropfens kleiner wird. Dieser Einschnitt erscheint bei -0.96 V (Abb. 2) und hängt eng mit der Bildung des Samariumamalgams zusammen. Die OSP-Untersuchungen des Samariumamalgams konnten vorgenommen werden dank Anwendung einer speziell konstruierten strömenden Elektrode (Abb. 4). Die Hauptschwierigkeit, mit welcher wir beim Untersuchen von Amalgamen zu tun haben und die im Verstopfen der Kapillare mit Zersetzungsprodukten des Amalgams liegt, wurde dadurch behoben, dass eine Kapillare E von 1 mm Durchmesser angewandt wurde, welche das Amalgam direkt aus dem elektrolytischen Gefäss zuführt und mit einer austauschbaren Düse D versehen ist. Das Ausströmen des Amalgams wird durch Anwendung des Unterdrucks bewirkt. Die Handhabung der Elektrode ist einfach: In das herabgelassene Niveau--Gefäss B wird der Grundelektrolyt eingeführt (Hähne H_1 , H_2 , H_4 sind geschlossen). Nach Einstellen des Manostaten C auf entsprechenden Unterdruck wird das Vakuum eingeschaltet und der Hahn H_4 geöffnet. Der aus der Düse kommende Amalgamstrom prallt vom Schirm F ab und fällt auf den Gefässboden. Wird die Geschwindigkeit des Stroms konstant, so öffnet man den Hahn H_1 und führt die Grundlösung ins Gefäss A ein. Sobald das Niveau des Elektrolyten die Mündung des das Niveau festhaltenden Röhrchens G erreicht, werden die Hähne H_1 und H_3 geschlossen. Durch das Röhrchen G wird der Grundelektrolyt abgesaugt; infolgedessen bleibt die Entfernung von der Kapillarmündung zur Oberfläche der Lösung konstant. Die Elektroden werden dem Polaroskop angeschlossen und die Messungen vorgenommen. Nach Beendigung der Messungen wird der Elektrolyt aus dem Gefäss A entfernt, der Unterdruck durch öffnen des Hahnes H4 reduziert und das Quecksilber durch Öffnen des Hahnes H_2 entfernt. Sollte die Düse verstopft sein, so wird sie samt dem Stöpsel K_2 herausgenommen, mit HNO₃ gespült und wiederum in die Apparatur eingesetzt. Die Elektrode arbeitete während einer zweijährigen Gebrauchszeit vollkommen zuverlässig. Alle in dieser Arbeit angegebenen Oszillopolarogramme der Amalgame wurden bei Anwendung der oben beschriebenen Elektrode und des Oszilloskops Křižyk P-576 erhalten.

Abb. 5 gibt wieder das Oszillopolarogramm des Kaliumamalgams in $0.2 \text{ n Li}_3C_6H_5O_7$ (LiCyt), Abb. 7 a b c die Oszillopolarogramme der

Sm-K-Amalgame bei einem Samariumgehalt von $2 \cdot 10^{-3}$ %, $6 \cdot 10^{-3}$ %, $1 \cdot 10^{-2}$ %. Abb. 8 zeigt den Einfluss des Gelatinezusatzes auf die Gestalt der OSP-Kurven, Abb. 9 die Abhängigkeit des anodischen Einschnittes von der Temperatur. Vergleichen wir die Oszillopolarogramme in Abb. 1 und 6, so stellen wir fest, dass die anodischen, an der Tropfelektrode erhaltenen Samariumeinschnitte und die anodischen Einschnitte auf der Amalgamkurve durch denselben Prozess verursacht worden sind. Dieser Prozess (Abb. 7 b c) ist ein Oxydations-Reduktionsprozess und verläuft reversibel. Der Autor meint, es sei die Oxydation von Samarium nach der Gleichung:

$\mathrm{Sm^{+2} \rightarrow Sm^{+3} + e}$

Das Samariumamalgam wird an der Tropfelektrode bei maximaler kathodischer Elektrodenpolarisation gebildet. Diese Bedingungen sind vorhanden im Moment der Bildung eines neuen Tropfens .Mit Samarium werden zugleich das Wasser und die Kaliumionen reduziert. Die ausgeschiedenen Metalle lösen sich in der Oberflächenschicht des Tropfens.

Die Anwendung einer funktionalen Abhängigkeit zwischen dem Strom und dem Elektrodenpotential in der Wechselstrom-Oszillopolarographie gibt neue Möglichkeiten. Man kann z. B. die Prozesse bei maximaler Elektrodenpolarisation verfolgen, sowie die Messung des Potentials und des Stromes in beliebiger Stelle der Kurve durchführen, die Bestimmung der Gleichstromkomponente, der Differentialkapazität u. a. m. Der Verlauf der i-E-Kurve für eine Tropfelektrode in 1 n KAc + 0,02 M SmAc₃ bei pH 6,7 ist in Abb. 11 a, b dargestellt. Die Kurven wurden bei Anwendung des Oszilloskops OK-15 (Hersteller: "Radiotechnika" --- Wrocław) mit kalibrierten Gleichstromverstärkern X, Y von maximaler Verstärkung 1 m V/1 cm Ablenkung und bei Anwendung der in Abb. 10 dargestellten Schaltung erhalten. Die Bildung des Amalgams (Abb. 11 b) findet bei -1,85 V statt, der anodische Einschnitt erscheint bei -0,93 V. Die Zersetzung des Amalgams ist bei anodischer Polarisation von + 0,15 V vollkommen und deshalb zeigt sich auf der Kurve kein reversibler kathodischer Einschnitt [Stufe].

Die in der Lösung von 1 n KAc erhaltenen *i*-*E*-Kurven (Abb. 12 a) weisen einen wesentlichen Unterschied im Verhalten der Tropf- und der strömenden Elektrode auf. Der Potentialanstieg der Tropfelektrode von 0 bis -1,8 V erfordert einen geringen Anstieg des Polarisationsstromes, während das Potential der strömenden Elektrode proportional zur Stromgrösse ist. Die entsprechenden *E*-*t*-Kurven zeigt Abb. 12 b.

Die Einstellung des Konzentrationsgleichgewichts der Depolarisatoren geht bei der strömenden Amalgamelektrode ziemlich kompliziert vor sich. Die Depolarisatoren erreichen (verlassen) die Elektrodenoberfläche infolge Konvektionsdiffusion. Sobald das im Amalgam enthaltene Samarium und

Kazimierz Sykut

Kalium die Elektrodenoberfläche erreichen, werden sie während des ganzen anodischen und kathodischen Zyklus oxydiert, mit Ausnahme eines kleinen Bereichs, in dem das Potential genügend negativ sein kann. Kalium wird während des ganzen Zyklus zum K+ oxydiert, Samarium dagegen im Potentialbereich von -2 V bis -0.9 V zum Sm⁺², bei positiveren Potentialen bis zum Sm+3 (in der Grundlösung von 0,2 n LiCyt findet keine Reduktion des dreiwertigen Samarium statt). Das verspätete Erscheinen des kathodischen Einschnittes wird bei verdünnten Sm-K-Amalgamen durch den quantitativen Verlauf der Elektrodenvorgänge hervorgerufen. Die Depolarisation der Elektrode während des kathodischen Zyklus geht hauptsächlich auf Kosten des Kalium vor sich, und die Oxydation des Samarium, welche gleichzeitig aber mit geringer Stromausbeute verläuft, kann das Elektrodenpotential nicht bestimmen. Die Bestimmung des Halbstufenpotentials des Prozesses $Sm^{+2} \rightarrow Sm^{+3} + e$ lässt bei Berücksichtigung gewisser Voraussetzungen das Redoxpotential dieses Systems näher bestimmen. Der E° -Wert für Samarium wird in der Literatur im Bereich von -0.9 V bis -2 V angegeben. In Tabelle 1 sind Halbstufenpotentiale und Potentiale von Einschnitten reversibler Vorgänge für Europium, Ytterbium, Samarium sowie die im Schrifttum angegebenen Werte der Oxydations-Reduktionspotentiale zusammengestellt. Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass für Ytterbium das Potential nach Laitinen, d. i. -1,15 V anzunehmen ist, und für Samarium der Wert von ca. -0,9 V. Untersuchungen des Oxydationsprozesses der Europium- und Ytterbiumamalgame, die demnächst veröffentlicht werden, werden wohl diese Hypothese näher begründen können.

ANALYTISCHE ANWENDUNG

Das oszillopolarographische Verhalten des Samarium ermöglicht Nachweis und Bestimmung von Samarium sowohl in reiner Lösung als auch in Anwesenheit anderer Lanthanide. Es kann auch zur schnellen Bestimmung des Samariumgehalts im Amalgam verwendet werden. Abb. 13 stellt das Oszillopolarogramm des Samarium, das in 0,2 n KAc für die Konzentrationen: $1 \cdot 10^{-2}$ M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, $1 \cdot 10^{-3}$ M gewonnen wurde, dar. Die Nachweisgrenze für Samarium beträgt $2 \cdot 10^{-3}$ M.

In Abb. 14 sind die Oszillopolarogramme der Sm-K-Amalgame für den Samariumgehalt von $6 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ % zu sehen. Abb. 15 a, b zeigt die Oszillopolarogramme von Europium und Ytterbium in 0,2 n NH₄Cl sowie Abb. 15 c in 0,2 n KAc. In der KAc-Lösung werden auch für Samarium charakteristische Einschnitte gewonnen, daher kann man darin gleichzeitig die Identifizierung von Sm, Eu, Yb durchführen. Bei einer entsprechenden Polarisation der Elektrode gewinnt man aus 0,2 n KAc-Lösung, die $5 \cdot 10^{-3}$ M Sm, $2 \cdot 10^{-3}$ M Yb und $1 \cdot 10^{-3}$ M Eu enthält, ein in Abb. 16 dargestelltes OSP-Bild. Auf den nacheinander folgenden, in der Zeit des Tropfenwachstums registrierten Kurven sind für diese Elemente charakteristische Einschnitte zu sehen. Zur Identifizierung wird die zu untersuchende Probe der Lanthanidoxyde in HCl oder CH₃COOH gelöst, bis zum Trockenen abgedampft und in einer entsprechenden Menge von 0,2 n KAc gelöst. Die Konzentration der Depolarisatoren sollte 2—10 $\cdot 10^{-3}$ M betragen.

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen ermöglichen: a) eine schnelle Identifizierung von Samarium, Europium und Ytterbium nebeneinander und in Anwesenheit anderer Lanthanide; b) die quantitative Bestimmung von Sm (Eu, Yb) im Amalgam, was z. B. die Kontrolle des Extraktionsvorgangs dieser Elemente aus Lösungen bei Anwendung von Amalgamen zulässt; c) dank des neuen Typus der strömenden Elektrode können Untersuchungen über die Eigenschaften von Amalgamen durchgeführt werden, die bisher nicht systematisch wegen experimenteller Schwierigkeiten vorgenommen werden konnten. Die Anwendung dieser Elektrode gibt zusätzliche Bestimmungsmöglichkeiten mancher Metallionen, deren Reduktion im Gebiet des Zersetzungspotentials des Grundelektrolyten stattfindet; d) die Anwendung der *i-E-*Kurven in der Oszillopolarographie mit Wechselstrom gibt neue Möglichkeiten beim Studium der Elektrodenprozesse.

Papier druk. sat. III kl. 80 gFormationAnnales UMCS Lublin 1966LZGraf. im. PKV600 + 100 egz. P-6Manuskrypt o

Format 70 × 100 LZGraf. im. PKWN, Lublin, Unicka 4 Manuskrypt otrzymano 16:III.67. Druku str. 25 Zam. 1079. 16.III.67 Data ukończenia 30.IX.67 ingitaling and a substitution of a substitution of the substitute.

celles, daß, eine Einenkanen Schweitenste and die zeiten beitigen Machten The second state of the second s