ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE - SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA
Vol. XIII, 2 SECTIO AA 1958

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

MICHALINA DĄBKOWSKA

Ciekły amoniakat $LiClO_4$ jako roztwór podstawowy w polarografii

Жидкий аммиакат $LiClO_4$ как основной раствор в полярографии

Liquid Ammoniate of Lithium Perchlorate as Solvent and Supporting Electrolyte in Polarography

Bezwodny ciekły amoniak jest dobrym rozpuszczalnikiem wielu substancji nieorganicznych i organicznych; reakcje redukcji i utleniania w tym rozpuszczalniku zachodzą w wielu wypadkach inaczej niż w wodzie. Duża zdolność jonizacyjna ciekłego NH_3, jego wysoka stała dielektryczna $D = 22$ w temp. —34°C oraz przewodnictwo właściwe $H = 3 \cdot 10^{-8}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ (1) zwróciły uwagę Laitinena i jego uczniów, którzy wykazali w swych pracach (2, 3, 4), że w środowisku ciekłego NH_3 można przeprowadzać przy zastosowaniu odpowiednich warunków eksperymentalnych pomiary polarograficzne. Jednak warunki te są dość kłopotliwe, gdyż większość operacji musi być przeprowadzana pod zwiększonym ciśnieniem albo też w specjalnej szklanej aparaturze w typie naczyń Dewara. W dużej mierze można ominąć tego rodzaju trudności eksperymentalne, stosując zamiast ciekłego amoniaku, tzw. ciekłe amoniakaty odpowiedniki ciekłych wodników. Zakres istnienia poszczególnych amoniakatów w stanie ciekłym jest charakterystyczny dla soli tworzącej amoniakat, a procent zawartego NH_3 w danym amoniakacie jest ponadto zależny, rzecz zrozumiała, od ciśnienia i temperatury; w związku z tym wzory ciekłych amoniakatów przyjęliśmy w naszej Katedrze oddawać symbolami danych soli tworzących amoniakat z zaznaczeniem przy nich ilości drobin amoniaku ogólnie przez **n**, np. $NH_4NO_3 \cdot nNH_3$.

Z ciekłych amoniakatów stosunkowo najlepiej poznany był ciekły $NH_4NO_3 \cdot nNH_3$ odkryty w roku 1873 przez Diversa, który wykazał, że substancja ta jest dobrym rozpuszczalnikiem wielu związków chemicznych (5). Ilościowych danych odnoszących się zdolności rozpuszcza-

nia innych ciekłych amoniakatów nie znajdujemy w dotychczasowej literaturze. Ciekłe amoniakaty zostały zastosowane jako ciecze podstawowe w badaniach polarograficznych przez Hubickiego i jego współpracowników: $NH_4NO_3 \cdot nNH_3$ badany przez Hubickiego i Matysika (6, 7, 8, 9, 10), $NH_4SCN \cdot nNH_3$ — Hubicki i Stasiewicz (6, 11), $LiNO_3 \cdot nNH_3$ — Hubicki oraz Zychiewicz (6, 12, 13, 14), $NH_4J \cdot nNH_3$ — Hubicki i Jusiak (15, 16), $NaSCN \cdot nNH_3$ — Hubicki (6, 17) oraz $LiClO_4 \cdot nNH_3$ — Hubicki i Dąbkowska (17, 18, 19, 20). Zupełnie niezależnie od nich włoscy badacze zajęli się amoniakatem NH_4NO_3 — Vecchi (21) oraz amoniakatem NH_4SCN — Curti i Locchi (22).

Ciekłe amoniakaty mają z jednej strony tę zaletę, że można przy ich użyciu przeprowadzać pomiary polarograficzne w ciekłym NH_3 pod normalnym ciśnieniem bez zastosowania skomplikowanej aparatury, ale z drugiej strony należy zaznaczyć, że jednak ustępują one ciekłemu NH_3 jako rozpuszczalnikowi tym, że zakres ich stosowania polarograficznego jest ograniczony rozkładem elektrolitu tworzącego dany ciekły amoniakat. Z dotychczas przebadanych w Katedrze Chemii Nieorganicznej UMCS ciekłych amoniakatów $LiClO_4 \cdot nNH_3$ odznacza się nie tylko największą trwałością, ale również i stosunkowo dużym zakresem możliwości stosowania go w polarografii; rozkłady elektrolityczne ciekłych amoniakatów NH_4NO_3, $LiNO_3$, NaSCN i NH_4J następują przy potencjałach od —1,0 do —1,3 V w odniesieniu do spoczynkowej elektrody rtęciowej jako porównawczej, natomiast ciekły $LiClO_4 \cdot nNH_3$ daje się stosować do potencjałów bardziej ujemnych.

Celem mojej pracy było wyznaczenie punktów półfalowych depolaryzatorów kationowych w ciekłym amoniakacie nadchloranu litu. Z punktu widzenia teorii rozpuszczalnikowej ciekły $LiClO_4 \cdot nNH_3$ można uważać za amoniakat obojętny i nie kompleksujący w odróżnieniu od amoniakatów soli amonowych o charakterze kwasowym i amoniakatów NH_4J lub NH_4SCN — kompleksujących.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

$LiClO_4 \cdot nNH_3$ otrzymywano z czystego Li_2CO_3 produkcji BOO Gliwice 60% cz. d. a. $HClO_4$ firmy Xenon Łódź i NH_3 z butli stalowej produkcji FZA Tarnów. 500 g Li_2CO_3 zmieszano z 1000 ml wody destylowanej i przepuszczano przezeń w ciągu 2 godzin gazowy CO_2 z butli celem przeprowadzenia węglanów wapnia i magnezu w rozpuszczalne wodorowęglany. Oddzielony przy pomocy szklanego sączka osad Li_2CO_3 po kilkakrotnym przemyciu wodą, zalewano w zlewce 5-litrowej z kwaśnego szkła 3 litrami wody i następnie przy ciągłym mieszaniu wprowadzano porcjami niedomiar 60% $HClO_4$ (1100 ml), ażeby pewna drobna część

Li_2CO_3 wraz z towarzyszącymi węglanami metali ciężkich i $KClO_4$ pozostała w osadzie. Roztwór $LiClO_4$ przesączano szybko przez sączek Schotta G3 i następnie zagęszczano na łaźni wodnej do pojawienia się kryształów $LiClO_4 \cdot 3H_2O$. Zagęszczony roztwór przelewano do kolb kwarcowych, odparowywano do momentu, gdy roztwór osiągał temperaturę 130°C. Do tak otrzymanego stopu jedno- i trójwodnika $LiClO_4$ wprowadzano strumień osuszonego NH_3 przy równoczesnym stopniowym podwyższaniu temperatury do 160°C. Pod wpływem NH_3 wodnik $LiClO_4$ przechodzi w amoniakato-wodnik, który z kolei przy dalszym działaniu gazowego NH_3 przechodzi w czysty amoniakat. $LiClO_4 \cdot nH_2O$ trudno oddaje wodę, ogrzewany nawet do 150°C jeszcze zawiera ślady wody, zastosowany zaś przez mnie sposób postępowania dawał praktycznie roztwory wolne od wody, co można było stwierdzić, przeprowadzając próbę z sodem metalicznym o świeżo oczyszczonej powierzchni. Wprowadzony do badanej cieczy $LiClO_4 \cdot nNH_3$ reagował on nadzwyczaj powoli. Po osiągnięciu temp. 160°C wygrzewano uzyskaną ciecz w ciągu około 2 godzin, następnie po usunięciu źródła ciepła przepuszczano nadal amoniak aż do ustalenia temp. 25°C. Reakcja łączenia się NH_3 z $LiClO_4$ jest reakcją silnie egzotermiczną.

Roztwory wodne $LiClO_4$ silnie nadgryzają szkło, tym silniej im ono jest bardziej alkaliczne, dlatego też we wszystkich operacjach mających na celu przygotowanie $LiClO_4 \cdot nNH_3$ starałam się w miarę możności stosować naczynia kwarcowe; niemniej jednak zauważyłam, że ogrzewanie w naczyniach kwarcowych amoniakatu $LiClO_4$ zawierającego jeszcze pewną ilość wodnika powoduje atakowanie również i kwarcu. Tę aktywność mieszaniny wodnika i amoniakatu $LiClO_4$ można tłumaczyć tylko reakcją:

$$LiClO_4 \cdot H_2O + NH_3 \rightleftarrows NH_4ClO_4 + LiOH$$

Pomimo tego, że ciecz będąca mieszaniną amoniakatu i wodnika nadchloranu litu nadgryza w pewnym stopniu kwarc, używałam naczynia kwarcowe a nie szklane, ażeby uniknąć przedostawania się ze szkła do amoniakatu $LiClO_4$ jonów metali, które mogłyby powodować na polarogramach niepożądane zakłócenia.

$LiClO_4 \cdot 4NH_3$ w temp. 20°C przedstawia gęstą, bezbarwną, opalizującą substancję o konsystencji galaretowatej. Amoniakat zawierający 4,3 drobiny NH_3 w tejże samej temperaturze jest białą substancją stałą, natomiast $LiClO_4 \cdot 3{,}5NH_3$ przedstawia klarowną, bezbarwną, ruchliwą ciecz. Amoniakat $LiClO_4$ ogrzewany w strumieniu NH_3 pod ciśnieniem 1 atm. przechodzi w $LiClO_4$ powyżej 200°C; ogrzany do tej temperatury i oziębiony — zestala się, ogrzany zaś ponownie — topi się wykazując zawartość NH_3 mniejszą niż $1NH_3 : 1LiClO_4$ (23, 24). Przewodnictwo właściwe $LiClO_4 \cdot 4NH_3$, mierzone za pomocą konduktometru model K-58

Nr 2, Zakłady Miern. Teleelektr. Pol. Warsz., w temp. 26°C wynosi $H = 58 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Gęstość czteroamoniakatu mierzona piknometrycznie w temp. 26°C wynosi $d = 1{,}21\ g \cdot ml^{-1}$.

Do pomiarów polarograficznych użyto mikropolarografu Heyrovskiego M 102, dwóch ołowianych akumulatorów 2 V, normalnej kapilary rtęciowej o wydajności $m = 5{,}7\ mg \cdot sek^{-1}$ i czasie kroplenia przy napięciu O V w powietrzu $t_p = 2{,}72$ sek a w ciekłym amoniakacie $LiClO_4$ $t_c = 1{,}32$ sek. oraz anody rtęciowej wewnętrznej spoczynkowej. Stosowano proste naczynka polarograficzne zatykane korkiem, pozwalające na przepuszczanie gazowego NH_3 nad roztworem badanego amoniakatu. Amoniak przepuszczany nad roztworami i używany do nasycania cieczy zawsze był uprzednio suszony w butlach stalowych metalicznym sodem.

Polarogramy cieczy podstawowej wykonane przy czułości 1 : 100 nie wykazywały żadnych zakłóceń; rozkład cieczy następował przy potencjale 1,7 V, mierzonym wobec elektrody anodowej spoczynkowej. Przy czułościach wyższych występowała niezdefiniowana płaska fala w zakresie potencjałów od —0,8 V do —1 V, szczególnie charakterystyczna dla amoniakatu nieświeżo przygotowanego; możliwe, że falę tę wywoływała zaadsorbowana woda.

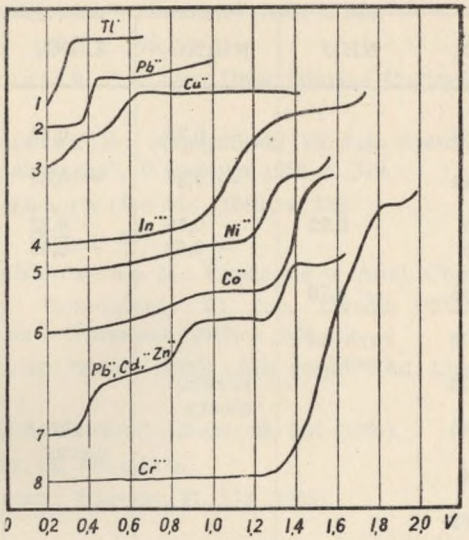
Do pomiarów polarograficznych używano roztworów o różnych stężeniach od 0,0005 N do 0,02 N następujących soli, które starano się przed użyciem odwodnić względnie spreparować w stanie bezwodnym:

$(BiO)_2CO_3$	$ZnCl_2$	$AlCl_3$	$Cd(ClO_4)_2$
$Ce(NO_3)_3$	$Zn(ClO_4)_2$	$Al_2(SO_4)_3$	$CdCO_3$
$CrCl_3$ uwodn.	$ZnCO_3$	In_2O_3	CdC_2O_4
$Cr(ClO_4)_3$	$ZnSO_4$	$In(ClO_4)_3$	$Cd(CH_3COO)_2$
$CrCO_3$	$Zn_3(PO_4)_3$	$InCl_3$	$CdSO_4$
$Cr_2(SO_4)_3$	$Zn_3(AsO_4)_2$	$CdCl_2$	
$CoCl_2$	$CuCl_2$	$NiCO_3$	Na_2CO_3
$Co(NH_3)_6Cl_2$	$CuSO_4$	$PbCl_2$	TlOH
$Co(NO_3)_2$	$CuCO_3$	$Pb(NO_3)_2$	$TlNO_3$
$CoCO_3$	$NiCl_2$	$PbCO_3$	$UO_2(CH_3COO)_2$
$MnCO_3$	$Ni(ClO_4)_2$	$PbSO_4$	$FeCl_3$
$MnCl_2$	$Ni(NO_3)_2$	$SbCl_3$	$Fe(NO_3)_3$

Większość tych soli były p.a. Mercka, część pochodziła z FOCh Gliwice, kilka zaś soli były mojej preparatyki (głównie nadchlorany i węglany); suszono je w odpowiednich temperaturach często przy zmniejszonych ciśnieniach i przechowywano w naczynkach polarograficznych otwartych nad stęż. H_2SO_4 w eksykatorze przez kilka dni. Niektóre z soli silnie hygroskopijnych z konieczności stosowano w stanie nieodwodnionym.

Pomiary polarograficzne przeprowadzano w temperaturze od 20° do 26°C. Dobrze wykształcone fale polarograficzne w roztworach ciekłego

$LiClO_4 \cdot nNH_3$ dają następujące jony: Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Tl^{1+}, In^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+} (z soli aminowych), Cr^{3+}, Zn^{2+}. Z jonów tych chrom daje tylko falę przy bardzo małych czułościach galwanometru ze stężonych roztworów, natomiast inne kationy dają polarogramy wyraźne i łatwe do interpretacji przy czułościach 1 : 30, 1 : 40, 1 : 50 i 1 : 100. Przykłady kilku polarogramów otrzymanych w roztworach ciekłego amoniakatu nadchloranu litu przedstawia wykres 1.



Wykres 1. Krzywe polarograficzne redukcji kationów w ciekłym $LiClO_4 \cdot nNH_3$ 1. $TlNO_3$ ca $4 \cdot 10^{-3}$ M czułość 1 : 50, 2. $PbCO_3$ ca $5 \cdot 10^{-3}$ M czułość 1 : 50, 3. $CuCl_2$ ca $3 \cdot 10^{-4}$ M czułość 1 : 100, 4. $In(ClO_4)_3$ ca 10^{-3} M czułość 1 : 40, 5. $Ni(ClO_4)_2$ ca $5 \cdot 10^{-3}$ M czułość 1 : 50, 6. $Co(NH_3)_6Cl_2$ czułość 1 : 30. 7. $5 \cdot 10^{-3}$ M, $Pb(NO_3)_2$. $Cd(CH_3COO)_2$ i $ZnCO_3$ czułość 1 : 30, 8. $Cr(NO_3)_3$ uwodniony czułość 1 : 500.

Nie otrzymano fal polarograficznych z rotworów soli Fe^{3+}, Sb^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Ce^{3+}, BiO^{1+}, UO_2^{2+}. Nie zauważono w żadnym wypadku, ażeby stężenie roztworu wpłynęło na przesunięcie potencjału półfalowego; dość znaczne dodatki wody przesuwały punkty półfalowe minimalnie w kierunku fal dodatnich.

Równocześnie stwierdziłam, że niektóre sole, trudno rozpuszczalne w wodzie, łatwiej rozpuszczają się w ciekłym $LiClO_4 \cdot nNH_3$; należą do nich między innymi: $CdCO_3$, CdC_2O_4, $PbSO_4$, $PbCO_3$ i $CuCO_3$. Wszystkie wyniki były powtarzalne.

Tabela 1 podaje wartości punktów półfalowych, mierzone w odniesieniu do spoczynkowej anody rtęciowej jako porównawczej, dla niektórych jonów metali w ciekłym amoniakacie $LiClO_4$ i innych ciekłych amoniakatach; te ostatnie są cytowane na podstawie publikacji (6, 8, 12, 13, 15, 22).

Tabela 1.

Depolaryzator	Amoniakaty					
	$LiClO_4$	NH_4J	NH_4NO_3	$LiNO_3$	NH_4SCN	NaSCN
Tl^{1+}	— 0.33		— 0,25	— 0,24	— 0,33	— 0,32
Pb^{2+}	— 0,41		— 0,37	— 0,37	— 0,35	— 0,34
Cu^{2+}	— 0,3 — 0.5	— 0,22	— 0,19 — 0,43	— 0,22 — 0,43		
Cd^{2+}	— 0,83	— 0,78				
In^{3+}	— 1,08	rozkład cieczy				
Ni^{2+}	— 1,28		rozkład cieczy			
Zn^{2+}	— 1,35			rozkład cieczy		
Co^{2+}	— 1,4				rozkład cieczy	
Cr^{3+}	— 1.62 rozkład cieczy					

Jak widać z tego zestawienia ciekły $LiClO_4 \cdot nNH_3$ daje o wiele większe możliwości w analizie polarograficznej ze względu na szerszy zakres stosowalności w porównaniu z innymi dotychczas stosowanymi amoniakatami w polarografii.

PIŚMIENNICTWO

1. Fredenhagen: Z. anorg. Ch, 186, 5 (1930).
2. Laitinen H. A., Nyman C. J.: J. Am. Soc. 70, 2241, 3002 (1948.
3. Nyman C. J.: J. Am. Soc. 71, 3914 (1949).
4. Laitinen H. A., Schoemaker C. E.: J. Am. Soc. 72, 663 (1950).
5. Divers E.: Phil. Trans. 163, 359 (1873).
6. Hubicki W.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sec. AA, X, 5 (1955).
7. Hubicki W., Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska. Sec. AA, IX, 1 (1954).

8. Hubicki W., Matysik J., Zychiewicz Z.: Univ. Mariae Curie Skłodowska, Sec. AA, **X**, 10 (1955).
9. Hubicki W., Matysik J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Sec. AA, **XI**, 5 (1956).
10. Matysik J.: Komunikaty VI Jub. Zjazdu PTCh, Zeszyt Specjalny „Chemia Analityczna", Warszawa 1959, s. 319.
11. Stasiewicz A.: ibid., s. 74.
12. Hubicki W., Zychiewicz Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sec. AA, **IX**, 7 (1954).
13. Hubicki W., Zychiewicz Z.: Komunikaty VI Jub. Zjazdu PTCh. Zesz. Specj. „Chemia Analityczna", Warszawa 1959, s. 320.
14. Zychiewicz Z.: ibid., s. 379.
15. Hubicki W., Jusiak S.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sec. AA, **XII**, 11 (1957).
16. Hubicki W., Jusiak S.: Komunikaty VI Jub. Zjazdu PTCh. Zeszyt Specjalny „Chemia Analityczna", Warszawa 1959, s. 319.
17. Hubicki W., Dąbkowska M.: ibid., s. 319.
18. Dąbkowska M.: ibid., s. 307.
19. Hubicki W., Dąbkowska M.: Ukaże się w Anal. Chem. **32**, grudzień 1960.
20. Dąbkowska M.: Komunikaty VI Jub. Zjazdu PTCh. Zeszyt Specjalny „Chemia Analityczna", Warszawa 1959, s. 308.
21. Vecchi E:. C. A. **47**, 7915f—i (1953) (Atti accad. nazl. Lincei, Rend. Ser. **8**, 14, 290, (1953)).
22. Curti R., Locchi S.: Anal. Chem. **29**, 534 (1957).
23. Ephraim F.: Ber. **52**, 236 (1919).
24. Smeets C.: Natuurv. Tijdschr. **17**, 213 (1935).

РЕЗЮМЕ

Полярографические исследования некоторых неорганических соединений в жидком аммиакате $LiClO_4 \cdot nNH_3$ выказывают, что хорошо образованные волны дают ионы: Tl^{1+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, In^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+} (при небольшой чувствительности гальванометра), а также ион Zn^{2+}. Прибавление довольно значительного количества воды передвигает потенциал полуволн в более положительную сторону.

Полярографические волны не наблюдались в случае растворов соли Fe^{3+}, Sb^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Ce^{3+}, BiO^{1+} и UO_2^{2+}.

Величины потенциала полуволн относительно ртутного анода приведены в таб. I.

Из сравнения потенциалов разложения основных растворов, жидкий аммиакат $LiClO_4$ имеет гораздо больший предел применения в полярографии чем другие аммониные соли.

SUMMARY

The authoress carried out polarographic measurements of some solutions of inorganic salts in the anhydrous liquid $LiClO_4 \cdot nNH_3$ ammoniate at temp. 24°—26°C. The results obtained show that Tl^{1+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, In^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+} (only when a galvanometr of great sensitivity is used) and Zn^{2+} give waves of cathodic reduction that are well developed and reproducible. The solutions of Fe^{3+}, Sb^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Ce^{3+}, BiO^{1+} and UO_2^{2+} salts in liquid $LiClO_4 \cdot nNH_3$ do not give polarographic waves. The values of half-potential ($\pi_{1/2}$) measured against the pool mercury anode are given in table I. It was shown that the small quantities of water, contained in the solution investigated, had no influence on the $\pi_{1/2}$

Table I shows that $LiClO_4 \cdot nNH_3$, as the solvent and supportting electrolyte in polarographic measurements, has a wider range (—0.2 V to —1.7 V) than the other liquid ammoniates so far used for this purpose.

Papier druk. sat. III kl. 80 g Format 70x100 Druku 8 stron
Annales UMCS. Lublin 1960 Lub. Druk. Prasowa — Lublin, Unicka 4 Zam. 3012 1.VIII. 1960 r.
600 + 125 egz. S-4 Data otrzymania manuskryptu 1.VIII.1960 r. Data ukończenia druku 20.XII.1960 r.