

Polarographie von Indium(III) in Alkali- und Erdalkalinitratlösungen

Von

P. S. Jain

J. K. Synthetic Works, Kota, Rajasthan (India),

und

S. Lal*

Chemistry Department, University of Kentucky, Lexington, KY 40506, USA

(Eingegangen am 26. April 1971)

Polarography of Indium(III) in Alkali and Alkaline Earth Nitrates

Polarographic behavior of Indium(III) in several nitrates of varying concentrations has been studied and results interpreted in the light of factors viscosity, diffusion coefficients and ion solvation. The apparent rate constants were determined by *Delahay's* treatment which revealed its quasireversible behavior.

Es wurde das polarographische Verhalten von Indium(III) in verschiedenen Nitraten in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht. Die Ergebnisse wurden unter besonderer Beachtung der Faktoren Viskosität, Diffusionskoeffizienten und Ionensolvatation interpretiert. Die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten wurden nach dem Verfahren von *Delahay* bestimmt und ein quasireversibles Verhalten festgestellt.

Über diffusionskontrollierte Polarographie von Indium(III) in komplexbildenden⁷⁻¹² und nicht komplexbildenden¹⁻⁶ Medien liegen ausgedehnte Untersuchungen vor. Man beobachtete eine irreversible Reduktion des Aquoindiumions in HClO₄-saurer Lösung mit einem Halbstufenpotential $E_{1/2} = -0,95$ V gegen eine gesättigte Kalomel-elektrode. Mehrere Forscher¹³⁻¹⁵ nahmen Polarisationskurven in Gegenwart von KSCN auf. *Kvaeck* und *Khun*¹⁶ haben $E_{1/2}$ von Indium(III) in 2*m*-HCl und -HBr gemessen. *Jain*, *Zutshi* und *Gaur*¹⁷⁻¹⁹ untersuchten die polarographischen Stufen bei der Reduktion von Indium in verschiedenen Elektrolyten, nämlich LiCl, NH₄Br, NaJ, KH-phthalat, NaNO₃ und NaClO₄. *Grenier* und *Meites*²⁰ bestimmten $E_{1/2}$ von Indium(III) in KSCN, NH₄Cl-NH₃, NaOH und Hydrazin in Abhängigkeit von

* An den allfällige Korrespondenz zu richten ist.

deren Konzentration. *Brainino*²¹ untersuchte die Reduktion von Indium in Li-, Na-, K-, Rb- und Cs-chlorid und stellte eine Zunahme der Reduktion von Na nach Cs fest.

Obwohl man in der Literatur *c-V*-Kurven von Indium in Gegenwart einer großen Anzahl von Leitelektrolyten findet, gibt es dennoch keine eingehende Untersuchung, die sich mit dem Elektrodenprozeß in diesen Elektrolyten befaßt. In der vorliegenden Veröffentlichung beschäftigen wir uns mit dem Verhalten von Indium(III) bei der Elektroreduktion in NH_4NO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ bei verschiedenen Konzentrationen. Bei der Untersuchung der Änderung von $E_{1/2}$ und i_a mit steigender Leitsalzkonzentration befaßten wir uns im besonderen mit dem Einfluß von Ionenstärke, Diffusionskoeffizienten und Viskosität. Wir prüften die Reversibilität des Elektrodenprozesses und werteten die scheinbaren Geschwindigkeitkonstanten des Prozesses aus.

Experimenteller Teil

Indiumnitrat (E. Merck) wurde in mit HNO_3 angesäuertem Leitfähigkeitswasser gelöst. Die verwendeten Salze stammten von B. D. H. und waren p. a. Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erfolgte nach der Methode von *McBain* und *Dawson*²². Die Werte für die Viskosität erhielten wir nach der Methode von *Farrow*²³. Wir verwendeten eine Sargent Kapillare ($m\%t/l_s = 2,37 \text{ mg}\% \text{sec}^{-1/2}$) in einem offenen Meßkreis.

Die Depolarisatorkonzentration war in jedem Fall 1 mm. Die Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt. Zur Entfernung der Luft leiteten wir ständig gereinigten Wasserstoff durch die Lösungen.

Resultate und Diskussion

In den Tab. 1—3 sind die Änderungen von i_a , $E_{1/2}$, des Diffusionskoeffizienten (D) und der Viskosität (η) mit steigender Leitsalzkonzentration zusammengestellt. Aus Tab. 1 geht hervor, daß die Diffusionsströme in der Reihenfolge

$$i_{a_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} > i_{a_{\text{KNO}_3}} > i_{a_{\text{NaNO}_3}}$$

abnehmen. $E_{1/2}$ unterliegt keiner merklichen Änderung und ist von der Natur des Leitsalzes kaum abhängig. Die Diffusionsströme hängen von der Viskosität des Mediums ab. Eine Zunahme der Viskosität bewirkt eine Verminderung der Diffusionskoeffizienten. Das bedeutet also, daß η und D einen kumulativen Einfluß auf die i_a -Werte ausüben.

In Anwesenheit von Na-, K- und NH_4 -nitrat ergibt Indium eine zweite Stufe, die bei einem Potential von $-0,6 \text{ V}$ gegen eine gesätt. Kalomelektrode beginnt. In $0,01\text{M-NaNO}_3$ zeigt die zweite Stufe ein scharfes Maximum bei $-1,12 \text{ V}$ gegen eine gesätt. Kalomelektrode. Bei

Tabelle 1. Polarographisches Verhalten in Alkalinitratlösungen bei verschiedenen Konzentrationen

	Konzentration, M	$i_d \cdot \mu_a$	$-E_{1/2}$, V	$D \cdot 10^6$, cm ² /sec	η , cP	$i_d \cdot \eta^{1/2}$	$r \cdot 10^{10}$, cm
NH ₄ NO ₃	0,01	8,7	0,54	5,757	0,840	8,00	4,50
	0,10	8,2	0,54	5,700	0,837	7,24	4,56
	0,50	7,8	0,55	5,483	0,832	6,58	4,77
	1,00	7,5	0,55	5,253	0,821	6,84	5,05
	2,00	7,1	0,56	5,203	0,830	6,55	5,05
KNO ₃	0,01	7,8	0,51	5,750	0,812	7,05	4,66
	0,10	7,6	0,51	5,656	0,818	6,92	4,71
	0,50	7,2	0,52	5,504	0,820	6,52	4,82
	1,00	7,1	0,52	5,203	0,831	6,51	5,03
	2,00	6,5	0,52	5,026	0,856	6,02	5,06
NaNO ₃	0,01	7,5	0,52	6,096	0,806	6,71	4,43
	0,10	7,3	0,51	5,400	0,814	6,59	4,95
	0,50	6,9	0,51	5,208	0,835	6,35	5,01
	1,00	6,8	0,51	5,118	0,848	6,25	5,02
	2,00	6,4	0,51	4,752	0,900	5,76	5,09

einer Konzentration von 0,1M verlagert sich das Maximum nach — 1,0 V und verliert beträchtlich an Höhe. Nakatam²⁴ beobachtete die zweite Stufe in 0,12M-HCl und 0,2M-NH₄OAc und stellte fest, daß ihr Auftreten in Anwesenheit eines oberflächenaktiven Stoffes ausgeprägter wird. Ähnliche Ergebnisse wurden in Gegenwart von Kalium- und von Ammoniumnitrat erhalten. Bei einer Leitsalzkonzentration über 0,5M erhält man eine klar umrissene einzelne Stufe.

In Gegenwart von Calcium-, Strontium- und Bariumnitrat (Tab. 2) zeigt sich deutlich, daß die Diffusionsströme hauptsächlich von der Viskosität abhängen, welche wiederum die Diffusionskoeffizienten des Depolarisators beeinflußt. Die Diffusionsströme nehmen in der Reihenfolge

$$i_{d\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} > i_{d\text{Sr}(\text{NO}_3)_2} > i_{d\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$$

ab. Die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ zeigen eine Verschiebung in Richtung positiver Potentiale und liegen zwischen — 0,510 und — 0,480 V.

In Gegenwart von Aluminiumnitrat (Tab. 3) hat i_d den geringsten Wert, was aus den η - und D -Werten verständlich ist. In 0,01M-Al(NO₃)₃ beobachtet man einen kleinen Reststrom, der mit steigender Konzentration von Aluminiumnitrat zunimmt und sich schließlich zu einer vorgelagerten Stufe entwickelt. Das mag auf Hydrolyseeffekten beruhen, bedarf aber einer weiteren Untersuchung.

Tabelle 2. Polarographisches Verhalten in Erdalkalinitrat-lösungen bei verschiedenen Konzentrationen

	Konzentration, M	$i_d \cdot \mu_a$	$-\frac{E_{1/2}}{V}$	$D \cdot 10^6$, cm/sec	η , cP	$i_d \cdot \eta^{1/2}$	$r \cdot 10^{10}$, cm
Ca(NO ₃) ₂	0,01	8,6	0,516	8,005	0,798	7,66	3,41
	0,10	7,4	0,510	6,245	0,807	6,63	4,32
	0,50	6,7	0,505	5,432	0,871	6,30	4,60
	1,00	6,0	0,495	4,594	0,972	5,90	4,88
	2,00	5,8	0,480	3,218	1,261	6,61	5,36
Sr(NO ₃) ₂	0,01	8,5	0,510	7,885	0,801	7,62	3,44
	0,10	7,3	0,510	5,298	0,811	6,57	5,07
	0,50	6,5	0,505	4,275	0,872	6,06	5,84
	1,00	5,9	0,500	3,719	0,974	5,80	6,35
	2,00	5,1	0,485	2,575	1,334	5,91	6,35
Ba(NO ₃) ₂	0,01	8,4	0,505	7,831	0,805	7,57	3,45
	0,10	7,2	0,505	6,740	0,814	6,50	3,96

Tabelle 3. Polarographische Parameter bei Anwesenheit von Aluminiumnitrat

Konzentration, M	$i_d \cdot \mu_a$	$-\frac{E_{1/2}}{V}$	$D \cdot 10^6$, cm ² /sec	η , cP	$i_d \cdot \eta^{1/2}$	$r \cdot 10^{10}$	$K_a \cdot 10^3$ cm/sec
0,01	7,7	0,50	5,37	0,812	6,95	5,00	0,34
0,10	4,3	0,50	4,40	0,824	3,92	6,01	0,20
0,50	2,1	0,50	2,27	0,923	2,07	10,60	0,13

In allen hier verwendeten Leitsalzen waren die polarographischen Schritte diffusionskontrolliert. Diagramme i_d gegen c und i_d gegen $h_{\text{eff}}^{1/2}$ zeigten lineare Abhängigkeiten.

Die Inkonzanz der $i_d \eta^{1/2}$ -Werte steht nicht in Einklang mit der *Stoke—Einstein*-Gleichung, welche besagt, daß die Solvation zusätzlich zu den Viskositätsänderungen eine bedeutende Rolle spielt. Die Grenzströme stehen in einer einfachen Beziehung zur Viskosität; es treten jedoch Abweichungen auf, die sich auf eine Änderung des Solvationsgrades des Ions²⁵ zurückführen lassen. Änderungen in $E_{1/2}$ werden wahrscheinlich durch Lösungsmittelmoleküle, die in die primäre Solvationsschicht des Kations eindringen, und durch Ion—Dipol-Wechselwirkungen hervorgerufen. Die Diffusionsströme hingen nur in einigen Fällen linear von der Ionenstärke ab. Obwohl mehrere Forscher den Einfluß einer großen Zahl von Faktoren diskutierten, wie Komplexbildung²⁶, Rühreffekte, Viskosität, Grenzflächenspannung^{27, 28}, Aktivitätskoeffizienten⁴ und Ionenstärken²⁹, weisen die Ergebnisse der vor-

liegenden Untersuchung darauf hin, daß Viskositätseffekte und Solvation vorherrschen. Auch die Abhängigkeit von den verschiedenen Ionenradien unterstützt die Annahmen über die möglicherweise auftretende Solvation.

Tabelle 4. Scheinbare Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Alkalinitratkonzentrationen

Konzentration M	$K_a \cdot 10^3$ cm/sec	$K_a \cdot 10^3$ cm/sec	$K_a \cdot 10^3$ cm/sec
	NH ₄ NO ₃ bei — 0,52 V	KNO ₃ bei — 0,52 V	NaNO ₃ bei — 0,50 V
0,01	0,57	0,59	0,74
0,10	0,39	0,54	0,59
0,50	0,17	0,23	0,52
1,00	0,12	0,21	0,49
2,00	0,06	0,19	0,47

Tabelle 5. Scheinbare Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Erdalkalnitratkonzentrationen bei — 0,48 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode

Konzentration M	$K_a \cdot 10^3$ cm/sec	$K_a \cdot 10^3$ cm/sec	$K_a \cdot 10^3$ cm/sec
	Ca(NO ₃) ₂	Sr(NO ₂) ₂	Ba(NO ₃) ₂
0,01	0,23	0,35	0,37
0,10	0,14	0,22	0,26
0,50	0,12	0,17	0,21
1,00	0,35	0,36	—
2,00	0,88	0,69	—

Die c — V -Kurven wurden als $\log i/i_d$ - i - gegen E -Diagramme ausgewertet; die Steigungswerte stimmen nicht mit den reversiblen Werten überein. Die Analyse der Stufen erfolgte nach dem Verfahren von *Delahay*³⁰. Wir untersuchten die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten K_a bei verschiedenen Potentialen und ihre Änderung mit steigender Leitsalzkonzentration. Die Ergebnisse sind in den Tab. 4 und 5 zusammengestellt. In Alkalinitraten nehmen die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Konzentration dieser Salze ab, und der Elektrodenprozeß wird weniger reversibel. Die Reversibilität des Prozesses scheint in NaNO₃ am größten und in NH₄NO₃ am geringsten zu sein. In Ca- und Sr-nitrat sinken die Geschwindigkeitskonstanten bis zu einer Konzentration von 0,5M und steigen bei 1,0M und 2,0M wieder an. Das gleiche Verhalten beobachtet man in Aluminiumnitrat. Messungen bei höheren Konzentrationen von Bariumnitrat konnten wir wegen der begrenzten Löslichkeit nicht durchführen. Da die Stufen in Gegenwart von Magnesiumnitrat nur schlecht ausgebildet waren, konnten sie nicht

zur Analyse herangezogen werden. Die scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten liegen in Gegenwart dieser Elektrolyte in einem Bereich von $0,06 \cdot 10^{-3}$ bis $5,6 \cdot 10^{-3}$ cm/sec; das zeigt einen quasireversiblen Prozeß an³¹.

Literatur

- ¹ J. Heyrovsky, Chem. Listy **19**, 168 (1925).
- ² S. Takagi, J. Chem. Soc. [London], Part I, 301 (1928).
- ³ J. Tomes, Collect. Czech. Chem. Commun. **9**, 12 (1937).
- ⁴ J. J. Lingane, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2099 (1939).
- ⁵ D. I. Kurbatov und M. S. Rusakova, Izv. Sibir. Otdel. Akad. Nauk SSSR, Nr. 7, 67 (1960).
- ⁶ N. V. Aksel'rud, Ukr. Khim. J. **21**, 457 (1955).
- ⁷ J. Adam, J. Dolezal und J. Zyka, J. Anal. Khim. **16**, 395 (1960).
- ⁸ G. V. Lavrova, V. A. Tsianmergak und I. A. Sheka, Ukr. Khim. J. **29**, 604 (1963).
- ⁹ I. A. Sheka und G. V. Lavrova, Ukr. Khim. J. **29**, 819 (1963).
- ¹⁰ H. Nakatani, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A, **19**, 183 (1955).
- ¹¹ I. Bergman und J. C. James, Trans. Faraday Soc. **48**, 956 (1952).
- ¹² E. N. Vinogradova und Ching-Juang, Vestnik Moscow Univ. Ser. II, Khim. **15**, 652 (1960).
- ¹³ T. Takabashi und Hidekoshirari, Rev. Polarog. [Kyoto] **11** (3/4), 155 (1963).
- ¹⁴ N. Tanaka, T. Takeuchi und R. Tamamushi, Bull. Chem. Soc. Japan **37**, 1435 (1964).
- ¹⁵ T. P. Radhakrishnan und A. K. Sundram, J. Electroanal. Chem. **5**, 124 (1963).
- ¹⁶ M. Kvaeck und P. Khun, Chem. Listy **55**, 1296 (1961).
- ¹⁷ D. S. Jain und K. Zutshi, J. Less Common Metals **8**, 120 (1965).
- ¹⁸ J. N. Gaur und D. S. Jain, Electrochim. Acta **11**, 1661 (1966).
- ¹⁹ D. S. Jain und J. N. Gaur, ibid. **12**, 413 (1967).
- ²⁰ J. W. Grenier und L. Meites, Anal. Chim. Acta **14**, 482 (1956).
- ²¹ Kh. Z. Brainino, Dokl. Akad. Nauk SSSR. **130**, 797 (1960).
- ²² J. W. McBain und C. R. Dawson, Proc. Roy. Soc. [London] A **152**, 32 (1935).
- ²³ F. D. Farrow, J. Chem. Soc. **100**, 347 (1912).
- ²⁴ H. Nakatani, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A **20**, 49 (1956).
- ²⁵ J. M. Hale und R. Parsons, Advances in Polarography, Vol. 3, 2nd ed., p. 829. New York: Interscience. 1959.
- ²⁶ S. N. Mukerjee und A. Chakravarty, J. Indian Chem. Soc. **38**, 995 (1961); **39**, 149 (1962).
- ²⁷ A. Nath und A. K. Bhattacharya, J. Indian Chem. Soc. **40**, 253 (1963).
- ²⁸ P. S. Jain und S. N. Srivastava, Ind. J. Chem. **6**, 467 (1968).
- ²⁹ D. D. Deford und D. L. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3918 (1950).
- ³⁰ P. Delahay, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4944 (1951).
- ³¹ L. Meites, Polarographic Techniques, p. 236. New York: Interscience. 1965.