

Untersuchungen zum elektrochemischen Verhalten des Indiums an der Quecksilbertropfelektrode in Gegenwart einiger Monocarbonsäuren

Von

O. N. Shrivastava, J. K. Gupta und C. M. Gupta

Department of Chemistry, Universität Rajasthan, Jaipur, Indien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 21. Oktober 1971)

Studies of the Electrochemical Behaviour of Indium at the Dropping-Mercury Electrode in the Presence of some Monocarboxylic Acids

In the presence of glycolic, pyruvic, butyric or laevulinic acid In^{3+} at the dropping-mercury electrode behaves in a manner typical of "quasi-reversible" electrode processes.

An der Quecksilber-Tropfenelektrode zeigt In^{3+} bei Gegenwart von Glykolsäure, Brenztraubensäure, Buttersäure oder Lävulinsäure das für „quasireversible“ Elektrodenprozesse typische Verhalten.

Die vorliegenden Untersuchungen befassen sich mit der Komplexbildung zwischen Indium und den Anionen des Glykokolls, der Brenztraubensäure, der Buttersäure und der Lävulinsäure in wäßrigen Lösungen. In der Literatur finden sich hierüber keine Angaben.

Gupta und Mitarb.¹⁻⁵ haben in mehreren Arbeiten das polarographische Verhalten einiger Übergangsmetalle in Gegenwart verschiedener organischer Säuren beschrieben. In einer kürzlich erschienenen Arbeit⁵ berichteten sie über Kupferkomplexe des Glykokolls und der Milchsäure in nichtwäßrigen Lösungen.

Das Halbstufenpotential des Indiums in Gegenwart der genannten Monocarbonsäuren erhält man, wenn man $\log i/i_a - i$ gegen das angelegte Potential aufträgt. Diese Darstellung ergibt im Bereich stark negativer Potentiale eine leicht gekrümmte Kurve, im Bereich geringerer Potentiale eine Gerade. Diese Art des Kurvenverlaufes gleicht dem typischen Schaubild „quasireversibler“ Elektrodenprozesse. Das reversible Halbstufenpotential $E'_{1/2}$ wurde nach der Methode von Gelling⁶ berechnet.

Experimenteller Teil

Es wurden durchwegs p. a. Reagentien, als In^{3+} -Salz InCl_3 verwendet. Alle Lösungen wurden mit doppelt destill. Wasser hergestellt. Als Leitsalz diente KNO_3 . Zur Komplexbildung verwendeten wir die Natriumsalze des

Glykokolls, der Brenztraubensäure, der Buttersäure und der Lävulinsäure. Die Ligandenkonzentration wurde von 0,0 bis 0,5M variiert. Die Polarogramme wurden mit einem handgesteuerten Polarographen aufgenommen. Zur Registrierung der Stromstärke diente ein Skalamp-Galvanometer. Alle Elektrodenpotentiale beziehen sich auf die wäfr. Kalomelektrode.

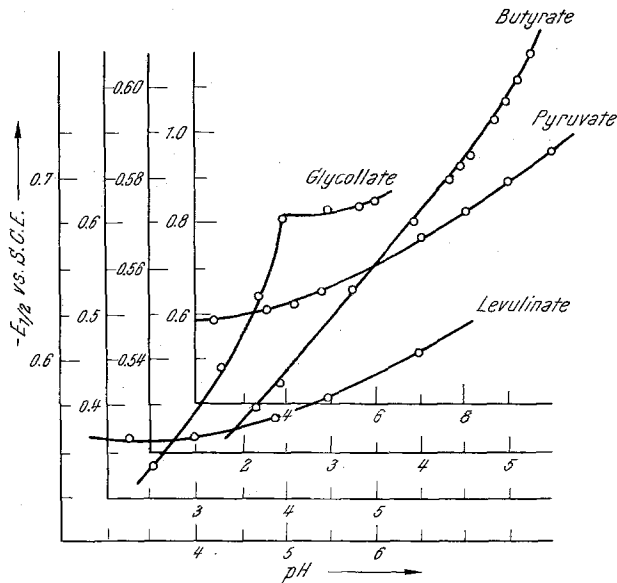


Abb. 1. Abhängigkeit von $-E_{1/2}$ vom pH. Indium mit Glykolat, Butyrat, Pyruvat und Lävulinat

Die Ionenstärke wurde konstant gehalten. Zur Entlüftung der Lösungen verwendeten wir gereinigten Wasserstoff. Die Temp. wurde auf 30 °C gehalten.

Die Quecksilbertropfelektrode ist durch folgende Werte charakterisiert:

$$m = 1,92 \text{ mg/sec}, t = 3,7 \text{ sec}, h = 55,26 \text{ cm.}$$

Ergebnisse und Diskussion

In allen Fällen wurde eine gut charakterisierte Kurve erhalten. Die Halbstufenpotentiale erhielten wir aus der Darstellung $\log i/i_d - i$ gegen E_{tr} .

Einfluß des pH-Wertes

Der pH-Wert hat starken Einfluß auf die Chelatstabilität. Die an der Quecksilbertropfelektrode stattfindende elektrochemische Reaktion wird beträchtlich durch die Wasserstoffionenkonzentration beeinflusst. Abb. 1 zeigt den drastischen Einfluß des pH-Wertes auf sowohl $E_{1/2}$ als auch den Diffusionsstrom.

Wie man aus den erhaltenen Werten erkennt, wird das Halbstufenpotential mit steigendem pH-Wert stärker kathodisch. Am Komplexbildungsprozeß sind also Wasserstoffionen beteiligt. Der Diffusionsstrom nimmt mit steigendem pH-Wert ab, die Reduktionsprozesse werden, wie man aus dem Anstieg der Kurve und den $E_{3/4}-E_{1/4}$ -Werten (22 bis 45 mV) erkennt, stärker quasireversibel; im Fall des Pyruvatmediums verschiebt sich der Reduktionsprozeß sogar von der Quasireversibilität zur Irreversibilität (Anstieg 40—83 mV).

Einfluß der Ligandenkonzentration

Indium-Lävulinat: Das Halbstufenpotential des freien Indiumions gegenüber einer gesätt. Kalomelektrode (*GKE*) beträgt $-0,5325$ V,

Tabelle 1. Indium-Lävulinat
Indiumkonzentration $0,63 \cdot 10^{-4}M$

$U = 1,0$		$\log i_M/i_C$	$F_0(x)$	$F_1(x)$	$F_2(x)$
Temperatur = $30^\circ C$	Liganden- konz. — $E_{1/2}$ gegen <i>GKE</i>				
0,00M	0,5325 V	—	—	—	—
0,02M	0,5560 V	0,2858	10,52	476,0	—
0,05M	0,5690 V	0,3032	29,81	576,2	—
0,08M	0,5700 V	0,3032	32,19	414,625	—
0,10M	0,5825 V	0,3167	38,00	370,0	—
0,12M	0,5847 V	0,3122	102,0	841,66	3930,5
0,18M	0,5925 V	0,3032	182,3	1012,77	3570,94
0,22M	0,5975 V	0,3306	285,3	1007,72	2896,45
0,26M	0,6025 V	0,3122	402,0	1542,30	4508,84
0,30M	0,6050 V	0,3032	477,3	1587,66	4058,66

das des mit einer 0,02M-Lävulinatlösung komplexierten Indiumions hingegen $-0,5560$ V (gegen *GKE*). Weitere Erhöhung der Ligandenkonzentration verschiebt $E_{1/2}$ zu noch stärker negativen Werten. Es tritt also Komplexbildung ein. Die Halbstufenpotentiale sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Der Anstieg der Kurve $\log i/i_d - i$ gegen E_{tr} nimmt mit steigender Ligandenkonzentration von 22 mV bis zu 33 mV zu. Das heißt, daß der Prozeß bei geringeren Ligandenkonzentrationen (0,0M—0,05M) reversibel, bei höheren Ligandenkonzentrationen (0,05M—0,5M) quasireversibel abläuft. Der Diffusionsstrom nimmt mit steigender Ligandenkonzentration ab.

Die Kurve $-E_{1/2}$ gegen $-\log C_x$ zeigt eine Krümmung und weist damit auf das Vorliegen von mehr als einer komplexierten Species hin.

Wir haben die Methode von *DeFord* und *Hume*⁷ in der verbesserten Form von *Irving*⁸ herangezogen, um die Stabilitätskonstanten der nacheinander gebildeten Komplexe zu berechnen.

Bei pH 4,5 und Ligandenkonzentrationen zwischen 0,3M und 0,15M ist die Zahl der Liganden $p = 2$, bei Konzentrationen unter 0,15M ist $p = 1$.

Tab. 1 zeigt die experimentell gefundenen Halbstenpotentiale und Diffusionsströme sowie die berechneten Werte von $F_j(x)$.

Tabelle 2. Indium-Pyruvat

$U = 1,0$					
Liganden- konz.	Temperatur = 30° C $-E_{1/2}$ gegen <i>GKE</i>	$\log i_M/i_C$	$F_0(x)$	$F_1(x)$	$F_2(x)$
0,00M	0,5325 V	—	—	—	—
0,02M	0,5560 V	0,1305	8,256	362,8	—
0,05M	0,5875 V	0,1582	98,91	—	—
0,08M	0,5900 V	0,1487	118,2	1465,0	13 937,5
0,12M	0,6025 V	0,1395	303,1	2517,5	18 063,33
0,15M	0,6100 V	0,0838	475,1	3160,6	18 737,33
0,18M	0,6150 V	0,0875	706,0	3916,6	19 814,44
0,22M	0,6200 V	0,0642	980,0	4450,0	18 671,71
0,26M	0,6250 V	0,0309	1333,0	5123,76	18 357,46

Die Gesamtstabilitätskonstanten ergeben sich zu $\beta_1 = 370$, $\beta_2 = 4 150$.

Indium-Pyruvat: Die Depolarisation des Indiums in einer 0,02M-Natriumpyruvatlösung ergibt eine gut ausgeprägte Stufe. Höhere Ligandenkonzentration verschiebt das Halbstenpotential zu negativeren Werten (Tab. 2). Es liegt also Komplexbildung vor.

Das Reversibilitätsverhalten erkennt man aus den Werten des Kurvenanstiegs, die von 25 auf 45 mV anwachsen. Mit wachsender Ligandenkonzentration wird die Stufe also allmählich quasireversibel. Die Krümmung der Kurve $-E_{1/2}$ gegen $-\log C_x$ weist auf das Vorliegen von mehr als einer komplexierten Species. Die Analyse der Kurve zeigt, daß sie sich aus zwei Geraden zusammensetzt und daß daher in diesem Konzentrationsbereich (0,02M—0,03M) nur zwei komplexierte Species vorliegen können. Im Konzentrationsbereich 0,02M bis 0,05M beträgt die Ligandenanzahl drei, über 0,05M findet man zwei Moleküle.

Die Gesamtstabilitätskonstanten ergeben sich zu: $\beta_1 = 360$, $\beta_2 = 18 750$.

Tab. 2 zeigt die entsprechenden Funktionen und Halbstenpotentiale.

Indium-Butyrat: Eine Butyratkonzentration von 0,05M ver-

Tabelle 3. Indium-Butyrat
Indiumkonzentration $0,65 \cdot 10^{-4}M$

Liganden- konz.	Temperatur = $30^{\circ}C$ $-E'_{1/2}$ gegen <i>GKE</i>	$\log i_M^{1/2}c$	$F_0(x)$	$F_1(x)$	$F_2(x)$	$F_3(x)$	$F_4(x)$
0,00M	0,5325 V	—	—	—	—	—	—
0,05M	0,5700 V	0,0502	32,22	624,4	—	—	—
0,10M	0,6150 V	0,0585	669,1	6 681,0	51 810,0	208 100,0	—
0,15M	0,6275 V	0,0669	1 786,0	11 900,0	69 333,33	255 533,33	—
0,20M	0,6375 V	0,0799	3 989,0	19 940,0	92 200,0	306 000,0	1 203 388,86
0,30M	0,6450 V	0,0887	1 566,0	52 196,66	168 986,66	459 955,53	1 155 000,0
0,40M	0,6450 V	0,0955	15 910,0	39 772,5	95 681,25	1 601 703,12	962 388,825
0,50M	0,6500 V	0,0935	1 115 000,0	2 229 998,0	—	—	—

schiebt das Halbstufenpotential des Indiumions von $-0,5325$ V (gegen GKE) auf $-0,5760$ V. Die Verschiebung von $E_{1/2}$ zu stärker negativen Werten mit steigender Ligandenkonzentration beweist Komplexbildung. Der Reduktionsvorgang ist in diesem System reversibel. $\log i/i_a - i$ gegen E_{tr} zeigt linearen Verlauf. Der Anstieg beträgt 25 mV. Auch im sehr stark negativen Potentialbereich findet man keine Krümmung.

Man kann vermuten, daß mehr als eine komplexierte Species vorliegt, da die Kurve $-E_{1/2}$ gegen $-\log C_x$ gekrümmt ist. Der Wert von p (Zahl der an das Zentralion gebundenen Ligandenmoleküle) beträgt

Tabelle 4. Indium-Glycolate

$U = 1,0$					
Temperatur = 30° C					
Liganden- konz.	$-E_{1/2}^r$ gegen GKE	$\log i_M/i_C$	$F_0(x)$	$F_1(x)$	$F_2(x)$
0,00M	0,5325 V	—	—	—	—
0,02M	0,5880 V	1,5056	32,03	1 551,5	—
0,05M	0,6062 V	2,4832	304,2	6 064,0	—
0,08M	0,6075 V	2,5262	335,9	4 186,25	—
0,12M	0,6275 V	3,2131	1633,0	13 600,0	76 000,0
0,15M	0,6345 V	3,4302	2693,0	17 946,66	—
0,18M	0,6370 V	3,5155	3252,0	18 061,11	79 228,38
0,22M	0,6400 V	3,6310	4276,0	19 431,818	71 053,68
0,28M	0,6462 V	3,8401	6920,0	26 611,53	80 044,34

in den Konzentrationsbereichen $0,05-0,15M$, $0,15-0,2M$, $0,2-0,4M$ und $0,4-0,5M$ nacheinander 5, 4, 2 und schließlich 1.

In Tab. 3 findet man die Werte von $F_j(x)$, die Halbstufenpotentiale und $\log I_M/I_C$.

Die Gesamtstabilitätskonstanten ergeben sich zu: $\beta_1 = 1 500$, $\beta_2 = 31 000$, $\beta_3 = 75 000$, $\beta_4 = 120 \cdot 10^4$.

Indium-Glykokollat: Man findet eine einzige, gutausgeprägte Stufe. Die Stufe ist reversibel, der Anstieg der Geraden $\log i/i_a - i$ beträgt 22 mV.

Erhöhte Ligandenkonzentration verschiebt das Halbstufenpotential zu stärker negativen Werten. Es wird also ein Komplex gebildet. Wie die Krümmung der Kurve $-E_{1/2}$ gegen $-\log C_x$ zeigt, liegen mehr als eine komplexierte Species vor. Die bevorzugten Existenzbereiche sind $0,02-0,05M$ bzw. über $0,05M$. Im ersten Bereich ist ein Molekül komplex gebunden, im zweiten Bereich zwei Moleküle. Die Zahl der bei einer bestimmten Ligandenkonzentration an der Komplexbildung beteiligten Ligandenmoleküle erhält man aus dem Anstieg der beiden Geraden.

Tab. 4 zeigt die Halbstufenpotentiale in Abhängigkeit von der Ligandenkonzentration und die Funktionswerte von $F_j(x)$.

Die Gesamtstabilitätskonstanten ergeben sich zu: $\beta_1 = 3\,800$,
 $\beta_2 = 79\,000$.

Wir danken Herrn Professor *R. C. Mehrotra*, dem Vorstand des Department of Chemistry der Universität Rajasthan, Jaipur, für die Förderung und die gezeigte Anteilnahme an dieser Arbeit. Einer von uns (*O.N.S.*) dankt der Universität Rajasthan, Jaipur, für ein U.G.C.-Scholarship.

Literatur

- ¹ *O. N. Shrivastava, J. K. Gupta und C. M. Gupta*, Indian J. Chem. **8**, 302 (1970).
- ² *J. K. Gupta und C. M. Gupta*, Mh. Chem. **99**, 2526 (1968).
- ³ *J. K. Gupta und C. M. Gupta*, Inorg. Chim. Acta **3**, 358 (1969).
- ⁴ *J. K. Gupta und C. M. Gupta*, Talanta **15**, 274 (1968).
- ⁵ *O. N. Shrivastava und C. M. Gupta*, Indian J. Chem. **8**, 1007 (1970).
- ⁶ *P. J. Gellings*, Z. Electrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **66**, 477, 481, 799 (1962); **67**, 167 (1963).
- ⁷ *D. D. De Ford und D. N. Hume*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5321 (1951).
- ⁸ *H. Irving*, Adv. Polarogr. **1**, 42 (1960).