

POLAROGRAFIA COMPLEXONULUI III PE ELECTROD DE Pt FIR ROTATIV

I. Influența stării suprafeței electrodului asupra oxidării complexonului III. Aspecte analitice

Silvia Dușa, B. Tőkés

Studiul comportării complexonilor pe electrodul de Pt fir rotativ a
dus la concluzia (1), că unda anodică a acestor depolarizanți apare doar
pe un electrod redus, recomandîndu-se în acest scop înregistrarea curbe-
lor i-E de la potențiale negative spre potențiale pozitive și nu invers.

Datele puține și incomplete (2—6) privind comportarea electro-
chimică a acestor depolarizanți ne-au determinat să întreprindem un
studiu sistematic privind oxidarea complexonului III pe un electrod de
Pt pretratată diferit.

Partea experimentală

Aparatură și receptivi:

S-a folosit ca electrod rotativ un fir de Pt cu o suprafață geometrică
aparentă de 0,24 mm², aplicînd viteze de rotație diferite.

Înregistrarea polarogramelor am efectuat-o cu un aparat Radelkis
OH 102 (RPU), folosind ca electrod de referință un electrod saturat de
calomel (ESC). Drept electrolit de bază a servit sistemul tampon acid
monocloracetic 0,02M + amoniac, pH = 1,9¹, respectiv soluție de H₂SO₄
0,1 N + Na₂SO₄ 0,9 N, pH = 1,5², pH-ul a fost controlat potențiomtric.

Technica de lucru:

Complexonul III 0,05M l-am preparat din EDTA CARLO-ELBA. Pre-
tratamentele aplicate electrozilor au fost oxidative, reducătoare, sau ter-
mice, după metodele descrise în articolele noastre anterioare (10). Înain-
tea înregistrărilor s-a barbotat prin soluții, timp de 5', CH₄ spălat an-
terior.

Rezultate și discuții

1. Influența stării suprafeței electrodului asupra aspectului general
al polarogramei.

Înregistrînd curba electrolitului de bază, acid monoclor acetic + NH₃
(pH = 1,9), pe un electrod de Pt netratat, s-a constatat apariția unei unde
între 1,25—1,40 V, care a fost atribuită degajării oxigenului (fig. nr. 1,
curba a).

Adăugînd aceluiași electrolit, EDTA (2.10⁻⁴M), pe același electrod,
compusul nu prezintă undă polarografică în nici o direcție de înregistrare.

Aplicînd electrodului o reducere electrochimică de un minut la 0 V
și înregistrînd curba de polarizare de la 0 la +1,6 V, apare o undă între
0,85—1,25 V (fig. nr. 1, b), a cărei înălțime crește o dată cu creșterea

concentrației de EDTA (fig. nr. 1, c, d). Dezavantajul constă însă în aceea că această undă se suprapune peste unda de degajare a oxigenului (între 1,25—1,40 V).

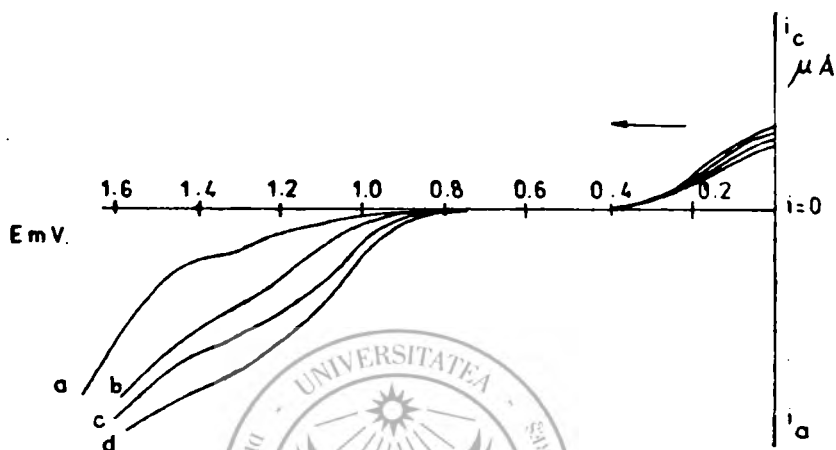


Fig. nr. 1: Curba anodică a EDTA în soluție de acid monoclor acetic 0,0M + amoniac pH = 1,9. a) electrolitul de bază; b) electrolitul de bază + EDTA $2.10^{-4}M$; c) EDTA $3.10^{-4}M$; d) EDTA $4.10^{-4}M$. Înregistrarea curbelor s-a făcut de la potențialul zero spre valori pozitive.

Pentru a înlătura acest inconvenient s-a recurs la un alt electrolit de bază și anume Na_2SO_4 0,9 N + H_2SO_4 0,1N, citat de Johnson și colab. (7). În acest electrolit curba de oxidare a EDTA se înregistrează între 0,85—1,05 V, iar unda de degajare a oxigenului în intervalul de 1,17—1,20 V (fig. nr. 2).

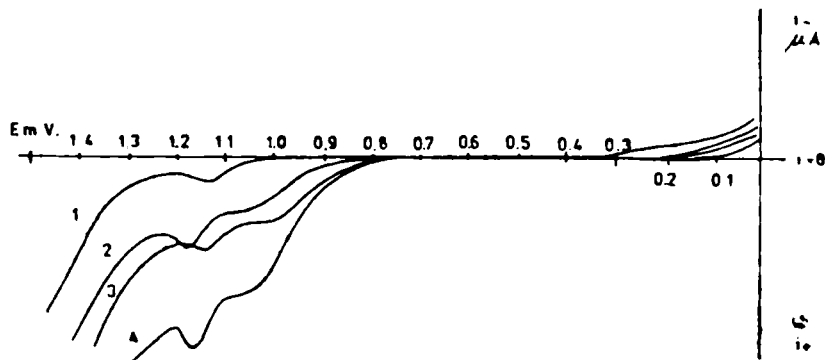


Fig. nr. 2: Curba anodică a EDTA în soluție Na_2SO_4 0,9 N + H_2SO_4 0,1 N; pH = 1,4. 1) electrolitul de bază; 2) EDTA $2.10^{-4}M$; 3) EDTA $4.10^{-4}M$; 4) EDTA $6.10^{-4}M$.

Și în acest caz s-a constatat că valoarea curentului limită crește o dată cu creșterea duratei procesului de reducere a suprafeței electrodului la o concentrație de $6 \cdot 10^{-4} M$, valoarea curentului limită a crescut de la $5,9 \mu A$ la $6,9 \mu A$ dacă durata pretratamentului a fost mărită de la 1 la 5 minute, iar în cazul unei concentrații de $8 \cdot 10^{-4} M$ se înregistrează o creștere de la $7,4$ la $9,2 \mu A$.

Reducerea chimică, cu $FeSO_4$ a suprafeței electrodului favorizează de asemenea apariția undei, dar efectul ei este de scurtă durată.

Pretratamentele oxidative cu HNO_3 , $KMnO_4$ și oxidarea electrochimică, împiedică apariția undei respective, având loc doar o deplasare a potențialului de degajare a oxigenului spre valori mai pozitive ($1,4-1,5$ V). Nici calcinarea electrodului nu favorizează oxidarea anodică a EDTA, dar în acest caz degajarea oxigenului are loc la valori mult mai puțin pozitive ($+0,80$ V). Înregistrarea curbelor pe suprafețe oxidate s-a efectuat de la $+0,5$ V spre $1,6$ V.

Din cele arătate mai sus reiese deci că oxidarea complexonului III are loc numai pe suprafețe reduse și de aceea se recomandă aplicarea asupra electrodului a unei reduceri electrochimice la un potențial de $0,0$ V. În cercetările noastre ulterioare am aplicat o reducere de $5'$.

2. Variația intensității curentului și a potențialului de semiundă cu concentrația de EDTA.

Dependența curentului limită de concentrația depolarizantului pentru un electrod de Pt fir rotativ este dată de ecuația lui Eisenberg și colab. (8).

$$\bar{i}_1 = n F A C D \cdot 0,64 V^{0,70} d^{-0,30} \nu^{-0,30} \quad (1)$$

în care:

\bar{i}_1 — curentul limită (A); A — aria electrodului (cm^2); D — coeficientul de difuziune ($cm^2 s^{-1}$); V — viteza periferică a electrodului rotativ ($cm s^{-1}$); $\nu = \frac{\omega}{\rho}$ — viscozitatea cinematică a mediului ($cm^2 s^{-1}$).

Viteza de rotație (ω) a electrodului a fost de 900 rot./min.

Studiind dependența curentului limită de concentrație se constată că valoarea curentului crește o dată cu creșterea concentrației depolarizantului (tabelul nr. 1).

Tabelul nr. 1
Intensitatea curentului, potențialul de semiundă al EDTA în funcție de concentrația lui și de compoziția electrolitului de bază în procesul de oxidare pe un electrod de Pt fir rotativ

Electrolit de bază	$C \cdot 10^4$ EDTA (M)	\bar{i}_1 (μA)	$E_{1/2}$ (V, ESC)
Acid monocolor acetic $0,02 M + NH_3$ pH = 1,9	1	1,50	1,010
	2	2,30	1,010
	3	3,40	1,020
	4	3,80	1,030
Sulfat de sodiu $0,9N + H_2SO_4$ 0,1N pH = 1,4	1	1,70	0,963
	2	2,40	0,973
	4	4,20	0,980
	6	5,90	0,980
	8	7,40	0,990

Reprezentind grafic această dependență se obțin drepte (fig. nr. 3) ale căror ecuații corelative sînt următoarele :

pentru curba a :

$$c = (1,20 \pm 0,17) \bar{i}_1 - (0,80 \pm 0,25) \cdot 10^{-4} M \quad (2)$$

$n = 4 \qquad r = 0,980 \qquad S_0 = \pm 0,31 \cdot 10^{-4} M$

pentru curba b :

$$C = (1,205 \pm 0,023) \bar{i}_1 - (1,007 \pm 0,012) \cdot 10^{-4} M \quad (3)$$

$n = 5 \qquad r = 0,9994 \qquad S_0 = \pm 0,110 \cdot 10^{-4} M$

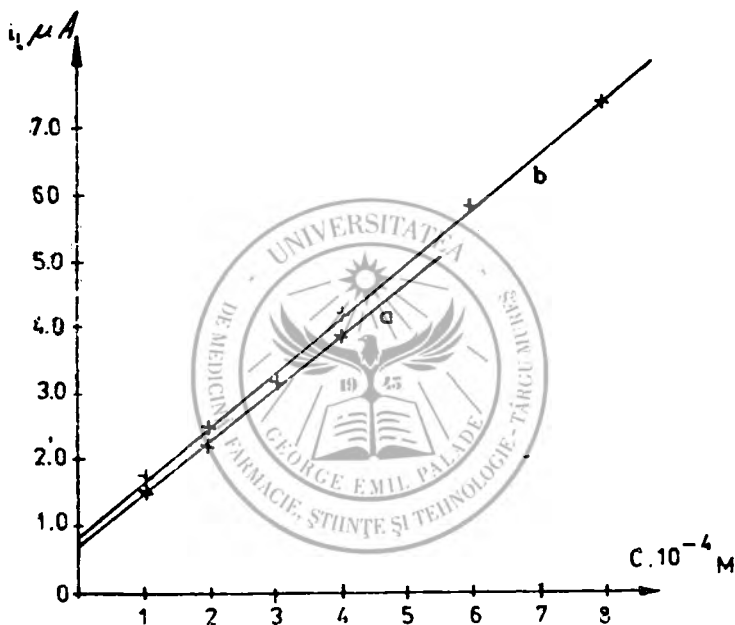


Fig. nr. 3: Variația intensității curentului limită cu concentrația de-polarizantului. Electrolit de bază (a) acid monoclor acetic 0,02 M + NH₃; (b) Na₂SO₄ 0,9 + H₂SO₄ 0,1 N

Coefficientul de corelație indică o dependență liniară între curent și concentrație. Aceasta denotă valabilitatea ecuației (1). Datorită caracterului hidrodinamic al electrodului, curentul înregistrat va avea un caracter de difuziune, cît și de convecție (9). În soluții apoase, în care coeficientul de difuziune este de ordinul de mărime $10^{-5} - 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, iar

viscozitatea cinematică de $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$, numărul lui Prandtl, $P_r = \frac{\nu}{D}$,

caracteristic sistemelor curgătoare este de ordinul de mărime 10^3 , ceea ce înseamnă că deja la un număr mic de turații contribuția convecției la transportul global de materie este însemnată (9).

Potențialele de semiundă măsurate față de E.S.C. prezintă o ușoară deplasare spre valori mai pozitive, în ambele soluții de bază, o dată cu creșterea concentrației, subliniind deci caracterul ireversibil al procesului de oxidare anodică a complexonului III.

Bibliografie

1. *Stulik K., Vydra F.*: J. Electroanal. Chem. (1968), 16, 385; 2. *Hadeev V. A., Kwascina M. N.*: Izv. vis. uceb. zav. Himia i him. tehnol. (1960), 3, 251; 3. *Terenteva E. A., Bernatscaia M. V.*: Zh. analit. Himii. (1964), 19, 876; 4. *Rosdenstvenaia Z. V., Songina O. A., Barinov V. G.*: Zavod. Lab. (1963), 29, 30; 5. *Kitwaga T., Tsushima S.*: Japan Analyst (1966) 15, 452; Z. Anal. Chem. (1967), 229, 370; 6. *Kopecka L.*: Chem. Listy (1956), 50, 1048; 7. *Johnson J. W., Jiang H. W., Hanna G. B., James W. I.*: Electrochem. Soc. (1972), 119, 574; 8. *Eisenberg M., Tobias C. W., Wilke C. R.*: J. Electrochem. Soc. (1954), 101, 306; 9. *Levics V. G.*: Fizikai-kémiai hidrodinamika, Akadémiai Kiadó, Budapest, (1958); 10. *Dusa S., Kékedy L.*: Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. (1973), 2, 65.

Silvia Duşa, B. Tőkés

POLAROGRAPHY OF COMPLEXON III Pt ELECTRODE OF ROTATIVE WIRE. I. INFLUENCE OF THE STATE OF ELECTRODE SURFACE UPON THE OXIDATION OF COMPLEXON III. ANALYTICAL ASPECTS

The authors made a systematic polarographic and detailed study on the anodic oxidation of EDTA on a platinum electrode of rotative wire, pretreated under various conditions. The first report contains the analytical aspects of the results obtained: optimal conditions of pretreatment with a view to utilize current-tension curves in the quantitative and qualitative chemical analysis of the investigated compound, correlative equations of the regression lines of concentration-current, as well as some conclusions regarding the nature of electrode process.