

Mechanismus der Elektroreduktion von V(+V)

Von

Ana Medved

Institut für Anorganische Chemie, Technologische Fakultät, Universität Zagreb, Jugoslawien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. Mai 1977)

Mechanism of V(+V) Electroreduction

In papers containing data about electrode reactions of oxo-ions there are great differences concerning the mechanisms of the electrode reactions. In this work the electrode reaction of VO_3^- is described and interpreted. All effects observed at the reduction of VO_3^- are in accord with the proposed theory.

Experimentelles

Die Interpretation des Reaktionsmechanismus der Elektroreduktion von V(+ V) beruht auf polarographischen Messungen, die mit dem Polaro-graphen der Firma „Radiometer“ Kopenhagen ausgeführt waren. Die Kapillare hatte die folgenden Daten: Ausflußgeschwindigkeit $m = 1,939 \text{ mg sek}^{-1}$, Tropfzeit $t = 3,83 \text{ sek}$; $h_{\text{Hg}} = 450 \text{ mm}$, Potential 1,115 V gegen die gesättigte Kalomelektrode (GKE).

Die Lösung, in der die Polarogramme aufgenommen wurden, enthielt $10^{-1} \text{ Mol/l NaH}_2\text{PO}_4 + 4 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/l NaF} + 10^{-3} \text{ Mol/l NH}_4\text{VO}_3$.

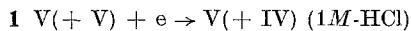
Die polarographischen Messungen wurden mit Quecksilber, das chemisch und durch zweimalige Destillation gereinigt worden war, mit dreifach destilliertem Wasser und p. a.-Chemikalien durchgeführt.

Das pH der Meßlösungen wurde durch H_3PO_4 auf den gewünschten Wert ($\pm 6,01 \text{ pH}$) gebracht (pH-meter 4 der Firma „Radiometer“).

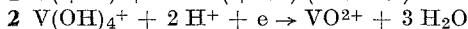
Die Basis der Diskussion bilden neue Messungen, teilweise auch die aus unserer zitierten⁴ Arbeit.

Diskussion des Reaktionsmechanismus

Die Elektroreduktion von V(+ V) erfolgt durch stufenweise Aufnahme mehrerer Elektronen bei Potentialen, die von der Acidität der Lösung bestimmt sind. Die Lit.^{3, 6} gibt folgende Potentiale E_0 an:



$$E_0 = + 0,78 \text{ V vs. GKE}$$



$$E_0 = + 0,76 \text{ V vs. GKE}$$

3	$V(+ V) + e \rightarrow V(+ IV)$ (1M-NaOH)	$E_0 = -0,98$ V vs. GKE
4	$VO^{2+} + 2 H^+ + e \rightarrow V^{3+} + H_2O$	$E_0 = +0,09$ V vs. GKE
5	$2 VO^{2+} \rightarrow V^{3+} + VO_2^{+}$	$E_0 = -0,69$ V vs. GKE
6	$V^{3+} + VO_2^{+} \rightarrow 2 VO^{2+}$	$E_0 = +0,69$ V vs. GKE
7	$V^{3+} + e \rightarrow V^{2+}$	$E_0 = -0,49$ V vs. GKE
8	$V^{2+} + 2 e \rightarrow V_0$	$E_0 = -1,44$ V vs. GKE
9	$V^{3+} + 3 e \rightarrow V_0$	$E_0 = -1,12$ V vs. GKE
10	$3 V^0 + 2 VO_2^{+} + 8 H^+ \rightarrow 5 V^{2+} + 4 H_2O$	$E_0 = +1,60$ V vs. GKE
11	$3 V^0 + 2 HVO_4^{2-} + 6 H_2O \rightarrow 5 V^{2+} + 14 OH^-$	$E_0 = +0,98$ V vs. GKE

Die stufenförmige polarographische Welle (Diagramm a) ist charakteristisch für Reduktionsprozesse mehrwertiger Metalle, die in dem Hg unlöslich sind. Die Besonderheit ist die niedrige Stromintensität oder die kleine Menge der Ladung, die in dem ganzen Potentialbereich der Reduktion (von etwa + 0,2 V bis - 2,0 V vs. GKE) auf der Elektrodenoberfläche übertragen wird. Die Reduktion von V(+ V) zum Metall benötigt 5 Elektronen, wohingegen die gemessene Stromstärke der polarographischen Welle der Aufnahme von 2,4 Elektronen entspricht. Die Oxidationsstufen zwischen V(+ V) und V(0) sind demnach durch Proportionierungsreaktionen ermöglicht, die die eigentümliche Form der Polarogramme bewirken. Den Ausdruck Proportionierungsreaktion verwenden wir für die der Disproportionierung entgegengesetzte Reaktion.

In Übereinstimmung mit solchen experimentellen Tatsachen ist es möglich, den Reaktionsmechanismus mit folgenden Stufen zu erklären.

a) Saure Lösungen

Von den zwei polarographischen Wellen der nichtgestrichelten Linie im Diagramm a entspricht die zweite Welle der Bildung von V(0) nach der zweielektronigen Reaktion 8, welche den Schluß der ganzen fünf elektronigen Reduktion darstellt. Die erste Welle, die als Vorwelle bezeichnet werden kann, und die mit der Oxidationswelle des Quecksilbers zusammenfällt, ist durch die Proportionierungsreaktion 10 verursacht.

Da solche Reaktionen bei positiveren Potentialen erfolgen, wird dabei Energie frei.

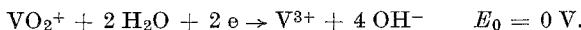
Die gleichen Höhen der Vor- und Hauptwelle können folgendermaßen erklärt werden. Die Reduktion $VO_2^{+} \rightarrow V^{2+}$ braucht theoretisch 3 Elektronen, aber sie erfolgt nicht auf der ganzen Elektrodenoberfläche, sondern auf zwei Fünftel der Oberfläche, wodurch die wahre Stromstärke $3 \cdot \frac{2}{5} = 1,2$ Elektronen entspricht.

Die restlichen drei Fünftel der Elektrodenoberfläche sind mit V(0) besetzt, die entstanden sind durch die äquivalente Stromstärke, die

nach dem zweielektronigen Prozeß 8 reagierte, was im Effekt auch $2 \cdot \frac{3}{5} = 1,2$ Elektronen entspricht.

b) *Neutrale Lösungen*

Das Strom—Spannungs-Diagramm des $10^{-3} M$ - NH_4VO_3 in neutralen Lösungen (Abb. 1a, Linie ABC) ist von besonderer Form. Da die Reduktion bei negativeren Potentialen erfolgt als die Reaktion 4, der das Potential $+ 0,09$ V entspricht, wird $\text{V}(+ \text{V})$ direkt zu der (+ III)-Form reduziert:



Die entsprechende Welle ist in Abb. 1a mit **B** bezeichnet.

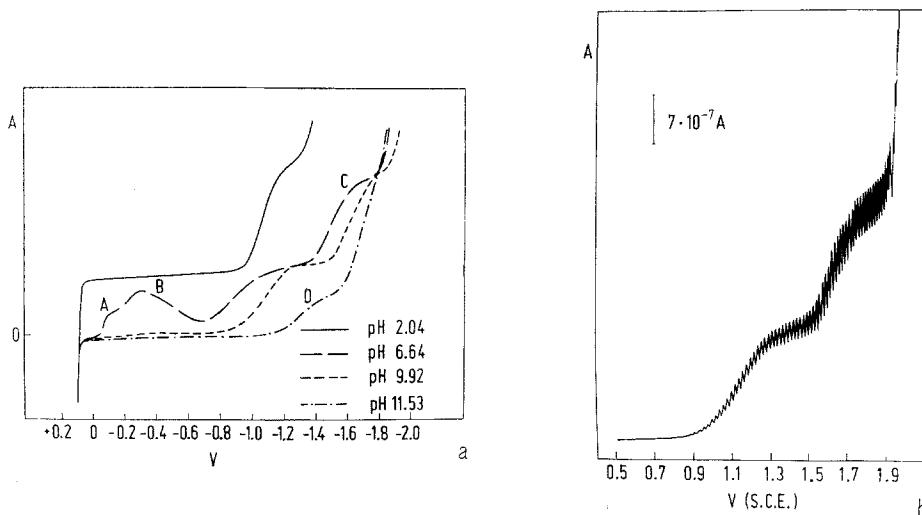


Abb. 1. a) Die polarographische Welle von $10^{-3} M$ - NH_4VO_3 in $0,2 M$ -Phosphatpufferlösung (aus ⁴, V gegen die gesättigte Kalomelelektrode).
b) Die polarographische Welle von $10^{-3} M$ - NH_4VO_3 in einer Lösung von $0,2 \text{ Mol/l}$ Phosphatpuffer und $0,7 \text{ Mol/l}$ NaF ($\text{pH} = 9,5$)

Das $\text{V}(+ \text{III})$ reagiert dann durch die Proportionierungsreaktion 6, $E_0 = + 0,69$ V.

Die Energie, die bei dieser Reaktion frei wird, ermöglicht die Vorwelle (in Abb. 1a mit A bezeichnet). Wenn das Potential der Reaktion 5 erreicht wird (die der Disproportionierung, bei $- 0,69$ V) ist die Proportionierung nicht mehr möglich und auf der polarographischen Welle entsteht das Minimum. Der nächste Stromanstieg ist durch die Proportionierungsreaktion 11 verursacht, $E_0 = + 0,98$ V.

Das elementare V^0 , das an dieser Reaktion teilnimmt, ist das Produkt der 2-elektronigen Reaktion **8**, die bei dem Potential von $-1,44$ V verläuft (Welle **C** auf dem Diagramm a).

c) Basische Lösungen

Die dritte Kurve in Abb. 1 a (pH = 9,92) zeigt zwei Stufen. Die zweite Stufe, bei Potentialen, die negativer sind als $-1,44$ V, ist durch die Reaktion **8** verursacht. Die Überspannung ist die Folge der Alkalinität der Lösung. Das Produkt dieser Reaktion ist V^0 , das die Proportionierungsreaktion ermöglicht, und demzufolge die Vorwelle nach **11**.

Aus Abb. 1 b ist ersichtlich, daß die Reduktionsstufe und die Vorstufe von gleicher Höhe sind, was durch die der Reaktion zugänglichen Plätze an der Elektrodenoberfläche bedingt ist. Das in Hg unlösliche V^0 besetzt drei Fünftel der Elektrodenoberfläche, während an zwei Fünftel der Oberfläche die HVO_4^{2-} -Ionen 3 Elektronen pro Ion aufnehmen, wobei die Stromstärke $3 \cdot \frac{2}{5} = 1,2$ Elektronen entspricht. Für die Reduktion des V^{2+} zu elementarem V^0 gilt ähnliches: die Stromstärke entspricht nämlich $2 \cdot \frac{3}{5} = 1,2$ Elektronen.

Die vierte Linie in der Abb. 1 a mit der Welle **D** wurde in viel stärker alkalischer Lösung aufgenommen. Die Stufe **D** entspricht wieder der Reaktion **11**, aber die Stromstärke ist kleiner als in den schwach alkalischen Lösungen. Diese Verkleinerung der Vorstufe ist von der Hauptreaktion bzw. Hauptstufe abhängig. Wenn kleinere Mengen von V^0 an der Elektrode durch die Reaktion **8** abgeschieden werden, nimmt weniger V^0 an der Proportionierung teil. Da die Reaktion $V^{2+} \rightarrow V^0$ in alkalischer Lösung nahe bei $-1,6$ V erfolgt, wird das V^0 simultan mit dem Grundeletrolyten abgeschieden. Bei diesem Potential überdeckt die Stufe der Na^+ -Ionen die Stufe der V^{2+} -Ionen. Als Folge ist die Menge des V^0 vermindert und die Höhe der Vorstufe nimmt ab.

Das Prinzip, das in der vorliegenden Arbeit für die Reaktion $V(+ V) \rightarrow V^0$ erläutert wird, kann verallgemeinert werden und als Vorbild dienen für Elektrodenreaktionen, bei denen mehrwertige Ionen reduziert werden bei Potentialen, die negativer sind als das E_0 der Proportionierungsreaktion. Dann kann das Produkt der Reduktion mit dem Reaktanten in Reaktion treten und mittlere Oxydationsstufen verursachen, wobei durch die freigesetzte Energie die Vorstufe entsteht. Dieses Prinzip ermöglicht das Verständnis der meisten Effekte, die in der Polarographie beobachtet wurden.

Literatur

¹ J. Green und A. Walkley, Austral. J. Chem. **8**, 52 (1955).

² R. J. Miller, J. Electroanal. Chem. **15**, 49 (1967).

- ³ *C. N. Reilley und W. Stumm*, in: *Progress in Polarography* (*P. Zuman und I. M. Kolthoff*, Hrsg.), S. 114. New York: Interscience. 1962.
- ⁴ *I. Filipovic, A. Medved, D. J. Kosovac und Lj. Bokic*: *Croat. Chem. Acta* **42**, 33 (1970).
- ⁵ *Ch. D. Hodgman, R. C. Weast und S. M. Selby*, *Handbook of Chemistry and Physics*. Cleveland, Ohio: Chemical Rubber Publ. 1958.
- ⁶ *W. M. Latimer*, *The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions*. New York: Prentice-Hall. 1953.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. Ana Medved
Institut für Anorganische Chemie
Technologische Fakultät
Universität Zagreb
Pierotti-eva 6
Zagreb
Jugoslawien