

Rutenyum Elektrotla Hidrokinonun Anodik Oksidasyonunun İncelenmesi

Investigation of Anodic Oxidation of Hydroquinone Using Ruthenium Electrode.

İnci BİRYOL*

GİRİŞ

Platin grubu metallere olan rutenyumun elektrokimyasal özellikleri ile ilgili araştırmalar oldukça yakın zamanlarda başlamış ve bu tip çalışmalar ilerledikçe bu metal, elektrot olarak önem kazanmıştır.

Soy metallere elektrot olaylarında katalitik etkisinin incelenmesi sonucunda Platin-Rutenyum alaşımlarında bu etkinin Platine oranla daha fazla olduğu saptanmıştır (1) Ayrıca Pt grubu metalleri arasında hidrojen adsorpsiyon ısısının, 6, yüzeyin hidrojenle kaplanma oranına bağlılığı incelenerek (2) Pd, Pt ve Ir için 0'nın küçük değerlerinde adsorpsiyonun kuvvetli, 0'nın büyük değerlerinde ise zayıf olduğu; Rh ve Ru için ise adsorpsiyon şiddetinin 6 arttıkça sürekli azaldığı yani hidrojenin, bütün yüzey kaplanma oranları için yüzeye zayıf bağlarla bağlandığı saptanmıştır.

Hidrojen adsorpsiyonunda elektrot-elektrolit faz sınırında $H_{ads} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + e$ dengesinin kurulduğu kanıtlanmıştır (3). Kinonik yapılu bileşiklerin redoks mekanizmasında elektron geçişimi ile birlikte hidrojenasyon ve dehidrojenasyon da olduğundan bu çalışmanın 1. bölümünde Rutenyum elektrotun kinonik

Redaksiyona verildiği tarih: 20 Ekim 1982.

* Analitik Kimya Bilim Dalı Eczacılık Fakültesi Ankara Üniversitesi.

yapılı bileşiklerin redoks mekanizmasındaki rolünü incelemek üzere ilk kez rutenyum elektrot kullanılarak hidrokinonun oksidasyonu araştırılmış ve hidrokinonun miktar tayini koşulları saptanmıştır.

MATERYAL ve YÖNTEM

Bu araştırmada sürekli değişen potansiyelde voltametri yöntemi uygulanmış (4) ve yavaş süpürme hızlarında çalışılmıştır. Yavaş süpürme yöntemi 1-100 mV/sn lik potansiyel değişme hızlarını kapsayan yarı kararlı hal yöntemi olup süpürme hızının kararlı hal kinetiğinin kurulmasına yetecek kadar yavaş, safsızlıkların elektrot yüzeyinde toplanıp akım-potansiyel ilgisini etkilemesini önleyecek kadar da hızlı olduğu varsayılır. Buradan çıkarılacak sonuçlar kinetik parametrelerin hıza bağlı olmadığı süpürme hızı aralığında çalışıldığında geçerlidir (5). Uygun potansiyel değişme hızı, çalışılan sistemin tipine ve saflık durumuna da bağlıdır. Bu çalışmada ikizkenar üçgen dalgası şeklinde ve zamanla lineer değişen potansiyeller uygulanmıştır. Eğriler Tacussel PRG-3 potansiyostatik polarograf ile elde edilmiştir.

Deneylerde kullanılan Ru çalışma elektrodu Engelhard (Sutton-Surrey) firmasından getirtilen 1 mm çapındaki rutenyum telden, yardımcı elektrot ise Johnson Matthey Co. Ltd. firmasından sağlanan 0,5 mm çapında platin telden kendimiz tarafından yapılmıştır. Referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır.

Tekrar edilebilirliğin ve deneye uygun bir yüzey halinin saptanabilmesi için katı elektrotlarla yapılan çalışmalarda elektroda uygulanacak ön işlemin önemi büyüktür ve bu işlem her metalin kendine özgü olmaktadır. Rutenyum elektrot 1 N H₂SO₄ içerisinde potansiyostattan -20 mV luk bir gerilim 5 dakika uygulanarak redüklenmiş ve sonra yıkanıp kurularak değişik deneylerde değişik potansiyellerde (örneğin 300, 500, 1200 ve 1350 mV.) oksitlenmiştir. Bu tip işlem görmüş elektrotlar çeşitli süpürme hızları ile yapılan deneylerde kullanılmıştır. Miktar tayini için potansiyel 6 mV/dk hızla değiştirilmiş ve elektrot -20 mV da 5 dakika redüklendikten sonra deney çözeltisine alınmış ve sistemin denge potansiyeli değerine ulaşıncaya deneye başlanmıştır.

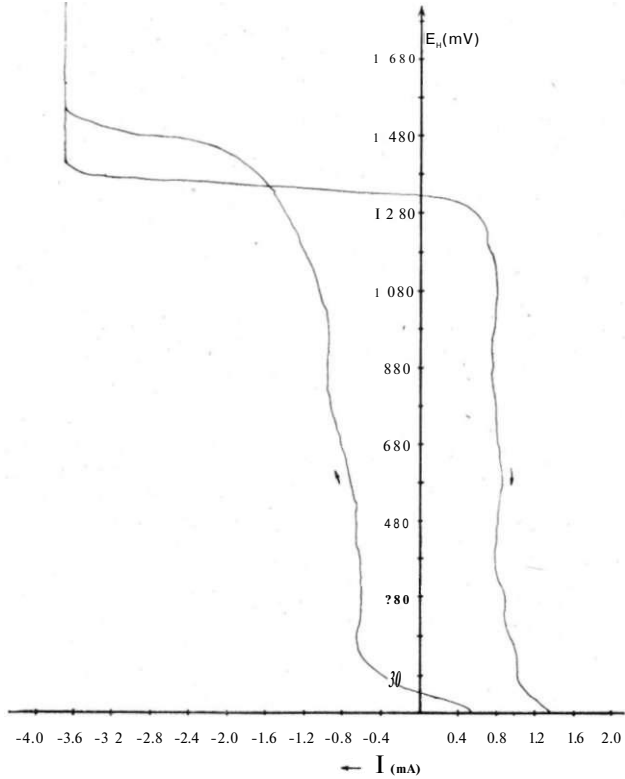
Deneyler ve ön işlemler 3 kollu, pyrex camdan yapılmış deney hücrelerinde yapılmıştır. Deneylerde kullanılan H_2SO_4 , $HClO_4$ ve Hidrokinon B.D.H (analar) dir. KCl Merck'dir. (İletkenlik suyundan kristallendirilerek saflaştırılmıştır).

CH_3COOH B. D. H (analar) ; $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ B. D. H (analar) Na_2HPO_4 Merck (pure) ; NaH_2PO_4 Merck (pure) dir.

BULGULAR

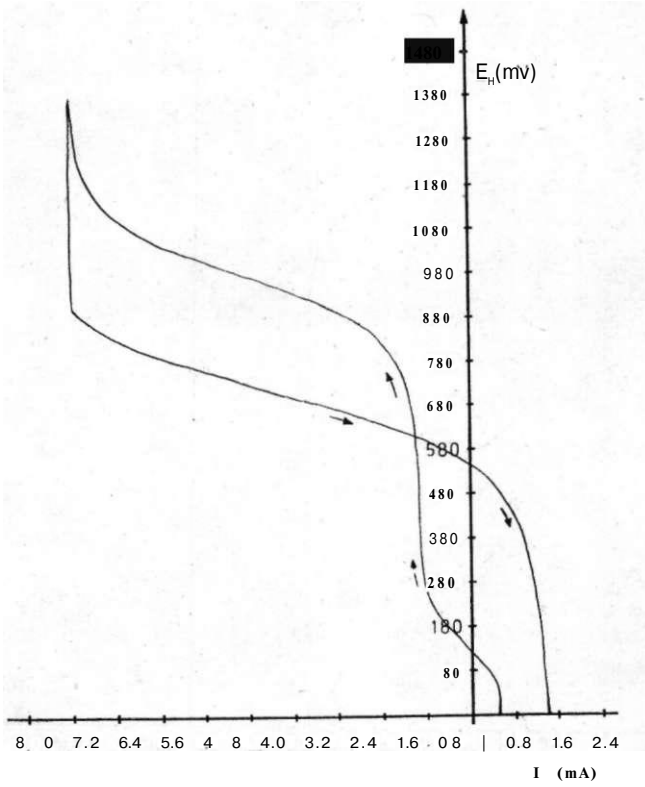
Rutenyum elektrodun platine oranla hidrojen adsorplama kapasitesinin büyük ve adsorpsiyon enerjisinin küçük olduğu (6,7) bulgusuna ve her iki elektrodun da değişik potansiyelerde değişik nitelikte oksitlerle kaplı olduğu gerçeğine dayanılarak bu iki metalin hidrokinon oksidasyonundaki davranışları karşılaştırılmıştır.

Şek. 1.a da -20 mV da 5 dak. redüklenmiş rutenyum elektrotla 1 N H_2SO_4 içerisinde 100 mV/sn süpürme hızı ile elde edilmiş eğri görülmektedir. Burada oksidasyon dalında 550, 1050, 1350 mV da basamaklar belirmiş olup bunlar önceki çalışmalarımızdaki (8) bulgulara uymaktadır. Şek. 1.b deki eğri -20 mV da 5 dak. redüklenmiş rutenyum elektrotla 10^{-2} M hidrokinon içeren 1 N H_2SO_4 içerisinde 100 mV/sn potansiyel değişme hızı ile elde edilmiştir. Burada ilk oksitlenme basamağı 750 mV dolayından başlamakta ve 1100 mV yakınlarında sınır akımına ulaşılmaktadır. Eğrinin geri dönüşünde redüksiyon hemen dönüş potansiyelinden başlamayıp bir süre daha oksidasyon gözlenmektedir. Redüksiyon bu dalda 550 mV dan sonra görülmektedir. Bunun nedeni çözeltiye daldırılan elektrot yüzeyinin hidrokinon molekülleri ile örtülmesi, oksidasyon ilerledikçe açılan yüzeyin de oksitlenmeye başlaması olarak düşünülebilir. Şek. 1.a da 780 mV a kadar olan oksidasyon dalındaki sınır akımı 0.8-1 mA dolayında, şek. 1.b. de ise aynı potansiyel bölgedeki sınır akımı değeri yine aynı olup 750 mV dan sonra önemli bir akım artışı olmaktadır. Bu da 750 mV da başlayan basamağın hidrokinonun oksidasyon basamağı olduğunu göstermektedir. Eğrilerin redüksiyon dalları karşılaştırıldığında 550 mV da başlayan sınır akımı değerinin 1 N H_2SO_4 içerisinde 0.8-1.0 mA dolayında olduğu 10^{-2} M hidrokinon içerisinde ise aynı bölgedeki sınır akımının 1.2-1.4 mA olduğu görülüyor. Aradaki fark bu basamakta elektrodun yüzey



Şek. 1a) 1 N H_2SO_4 içerisinde Rutenyum elektrotla 100 mV / sn süpürme hızında elde edilmiş eğri.

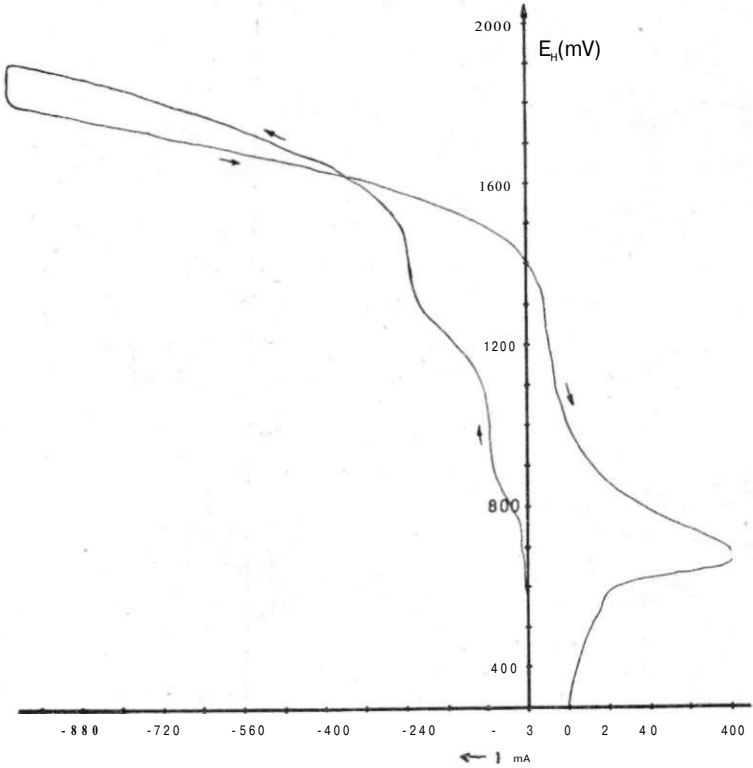
oksidi ile birlikte hidrokinonun oksidasyon ürününün de redüklediğini göstermektedir. Şek. 2(a) 1 N H_2SO_4 içerisinde 5 dakika 4450 mV da oksitlenmiş ve 15 dakika 350 mV da redüklenmiş Pt elektrotla 100 mV/sn potansiyel değişme hızı ile elde edilmiş eğriyi göstermektedir. 750 m ve 1100 mV daki iki basamak platinin yüzey oksitleri ile ilgili olup 1500 mV daki akım artışı oksijen çıkışına karşı gelmektedir. (9) Şek. 2.b yine aynı ön işlem uygulanmış Pt elektrotla 1 N H_2SO_4 içeren 10^{-2} M hidrokinon çözeltisi içerisinde elde edilmiştir. Potansiyel değişme hızı 100 mV / sn dir. Burada 750 mV da tek bir basamak görülmektedir. Ve şek. 2. a da bu basamağın sınır akımı değeri 0.08 mA iken burada 4 mA olup hidrokinonun oksit-



Şek. 1b) 10^{-2} M hidrokinon + 1 N H_2SO_4 içerisinde Rutenyum elektrotla 100 mV/sn süpürme hızındaki polarizasyon eğrisi.

lendiği anlaşılmaktadır. Bu eğrinin geri dönüşünde izlenen potansiyel aralığında eğri katodik bölgeye geçmemiştir.

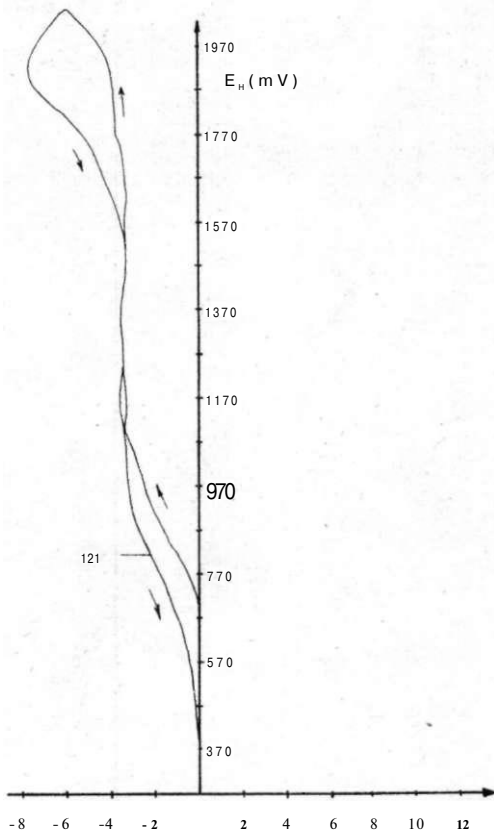
Şek. 3 de 10^{-3} M hidrokinon, 1 M KCl ve Na_2HPO_4/NaH_2PO_4 tamponu içeren ($pH = 7.2$) çözeltide 75 mV/dak potansiyel süpürme hızı elde edilmiş eğriler görülmektedir. Şek. 3.a, -20 mV da 5 dakika redüklenip denge potansiyeli olan 245 mV da 15 dakika oksitlenmiş rutenyum elektrodun polarizasyon eğrisini göstermektedir. Burada 300 mV dolayında başlayıp 550 mV yakınlarında sınır akımına ulaşan bir basamak görülmektedir. Şek. 3.b deki eğri yine aynı şekilde ön işlem uygulanmış platin elektrotla elde edilmiştir. Burada oksidasyon basamağının başlangıcı 450-500 mV daki akım artışı ile



Şek. 2a) 1 N H_2SO_4 içerisinde platin elektrotla 100 mV/sn süpürme hızında elde edilmiş eğri.

kendini göstermektedir fakat sınır akımı gözlenmemektedir. Şek. 3.a ve 3.b nin karşılaştırılması platin elektrotla elde edilmiş eğrideki akım şiddetinin rutenyumla elde edilmiş olandan daha küçük olduğunu göstermektedir. Bunun nedeni platinde ön işlem sırasında adsorplanmış hidrojenin yüzeye daha sıkı bağlanmış olması ve oksidasyonu bir ölçüde engellemesidir.

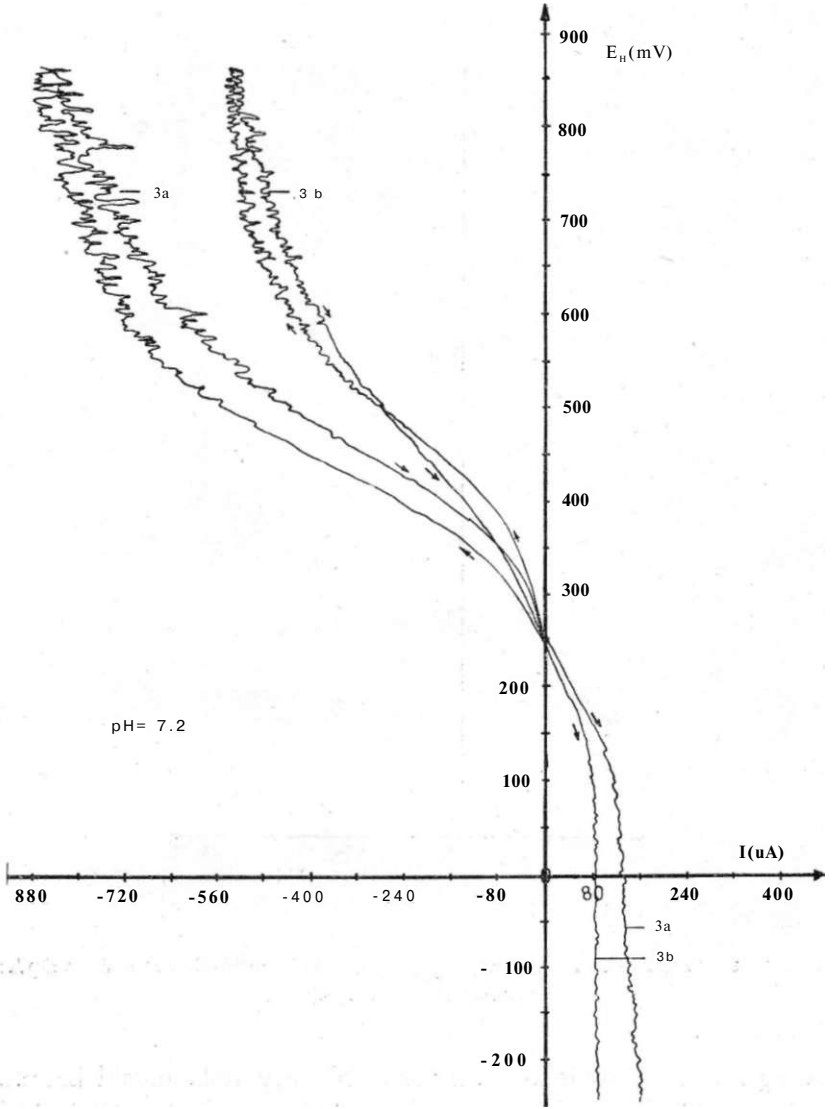
Şek. 4 deki eğriler -20 mV da 5 dakika redüklenip -500 mV da 15 dakika oksitlenmiş rutenyum elektrotla 75 mV/dk süpürme hızı ile elde edilmişlerdir. 1 nolu eğri $3 \cdot 10^{-4}$ M hidrokinon içeren 1 N H_2SO_4 içerisinde, 2 nolu eğri 1 N H_2SO_4 içerisindeki polarizasyon



Şek. 2b) 10^{-2} M hidrokinon + 1 N H_2SO_4 içerisinde platin elektrotla 100 mV/sn süpürme hızında elde edilmiş eğri.

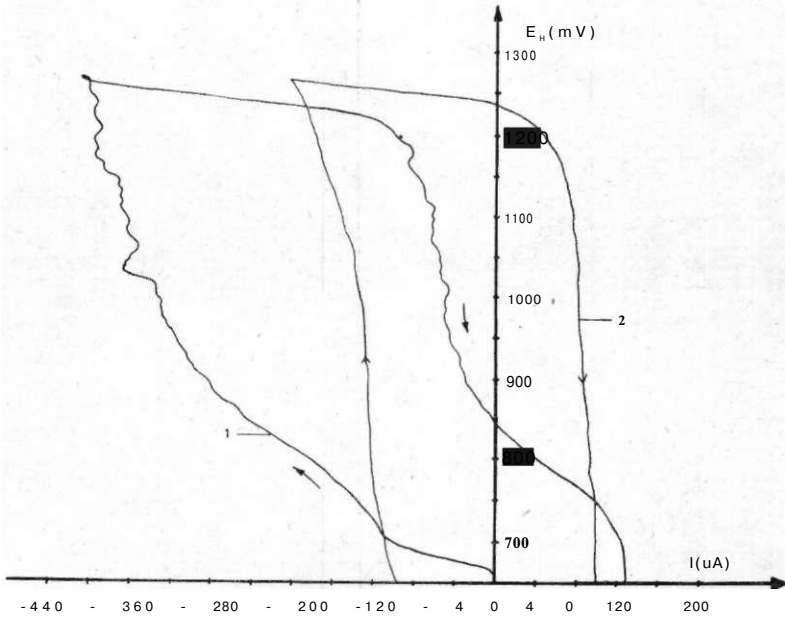
yon eğrisidir. Hidrokinon çözeltisinde 700 mV dolayındaki basamağın bu maddenin oksidasyonu ile ilgili olduğu ve dönüşte de 850 mV da oksidasyon ürününün redüklendiği iki eğrinin karşılaştırılmasından anlaşılmaktadır.

Şek. 5 de destek elektrolitinin tür ve konsantrasyonunun ve oldukça yüksek anodik potansiyellere çıkılarak bu potansiyellerde



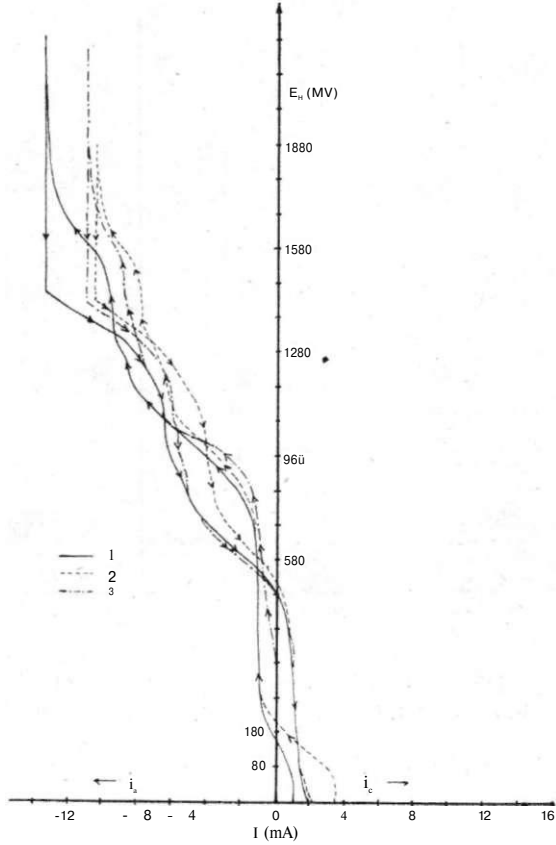
Şek. 3) pH = 7,2 fosfat tamponu + 10^{-3} M hidrokinon + 1 M KCl içerisinde 75 mV/dk süpürme hızında Rutenyum (3a) ve platin (3b) elektrotla elde edilmiş eğriler.

elektrot yüzeyinde oluşan değişik oksit tabakalarının etkileri incelenmiştir. 1 nolu eğri -20 mV da redüklenmiş rutenyum elektrotla



Şek. 4) $3 \cdot 10^{-4}$ M hidrokinon + 1 N H_2SO_4 (eğri 1), ve 1 N H_2SO_4 (eğri 2) içerisinde 750 mV/dk süpürme hızında rutenyum elektrotla elde edilmiş eğriler.

2 N H_2SO_4 + 10^{-2} M hidrokinon içeren çözeltide 2 nolu eğri aynı ön işlem uygulanmış rutenyum elektrotla 1 N $HClO_4$ + 10^{-2} M hidrokinon içerisinde, 3 nolu eğri ise yine 1 N $HClO_4$ + 10^{-2} M hidrokinon içerisinde fakat -20 mV da redüklenip + 300 mV da 15 dakika oksitlenmiş rutenyum elektrotla elde edilmiştir. Redüklenmiş elektrotla elde edilmiş olan 1 ve 2 nolu eğrilerde ön işlem sırasında adsorplanmış olan hidrojenin oksidasyonuna karşı gelen bir basamak 200 mV yakınlarında görülmekte, + 300 mV da oksitlenmiş elektrotla elde edilen eğride bu basamak görülmemektedir. Hidrokinon oksidasyonu her üç eğride de 800 mV dolaylarında başlamaktadır. 1480 mV dolayındaki basamak rutenyum elektrodun RuO_4 e oksitlenme basamağıdır (8). Eğrilerin redüksiyon dalında 580-600 mV dolaylarına kadar oksidasyon sürmekte ancak bu potansiyellerde redüksiyon başlamaktadır. Şek. 1 de daha az pozitif potansiyellerden geri dönmüş olmasına karşın redüksiyon akımlarının şek. 5 dekine yakın olması



Şek. 5) 10^{-2} M hidrokinon + a N H_2SO_4 , 10^{-2} M hidrokinon + ı N $HClO_4$ çözeltilerinde $100 \text{ mV} / \text{sn}$ süpürme hızında değişik ön işlem görmüş rutenyum elektrotla elde edilmiş eğriler.

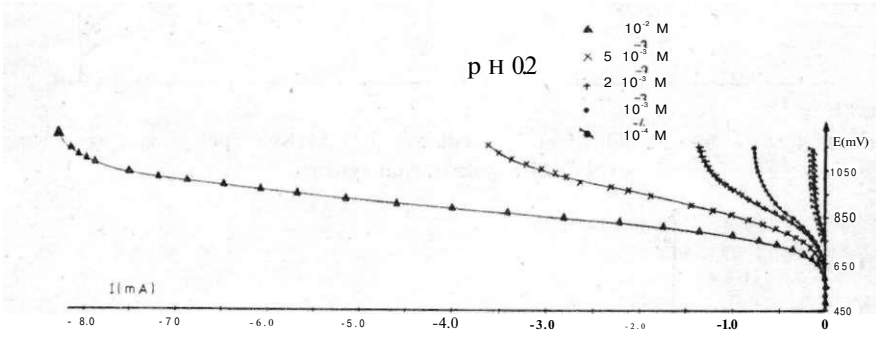
elektrot yüzeyinde oluşan tabakaların reaksiyona gösterdiği direncin aşağı yukarı aynı veya oluşma süresinin kısa olması nedeniyle fazla bir engelleyici etki gösteremeyecek kadar ince olduğunu açıklamaktadır.

Hidrokinon Oksidasyonunda konsantrasyon-sınır Akımı İlgisi:

Analitik amaçlar için potansiyel $6 \text{ mV} / \text{dk}$ lık bir hızla değiştirilerek değişik konsantrasyonlarda hidrokinon içeren 1 N H_2SO_4

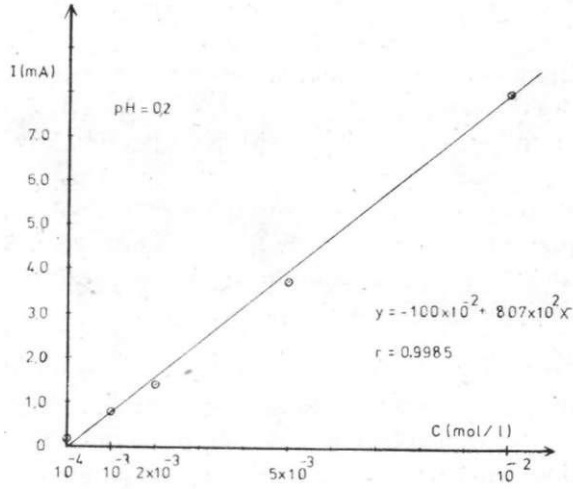
(pH = 0.2); 1 M KCl + asetik asit (pH = 2.9); 1 M KCl + asetik asit/asetat tamponu (pH = 4.5); 1 M KCl + $\text{Na}_2\text{HPO}_2/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ tamponu (pH = 6); 1 M KCl + $\text{H}_2\text{HPO}_2/\text{NaH}_2\text{PO}_2$ tamponu (pH = 7.2) çözeltileri içerisinde polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Çözelti magnetik karıştırıcı ile 600 devir/dk sabit hızla karıştırılmıştır. Elektrot 1 N H_2SO_4 içerisinde -20 mV da 5 dak. redüklenip deney çözeltisine alınmış ve denge potansiyelini alıncaya kadar oksitlenerek deneye başlanmıştır.

Her pH da hidrokinon ilave etmeden yalnız tampon ve KCl içeren çözeltide bir eğri elde edilmiş, 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$, 10^{-3} , 10^{-4} M hidrokinon içeren çözeltilerde elde edilen sınır akımından destek elektroliti içerisinde elde edilen değer çıkarılarak sınır akımı konsantrasyon grafikleri çizilmiştir. Şek. 6,7,8,9 ve 10 bu eğrileri ve sınır akımı konsantrasyon grafiklerini göstermektedir. Tablo I de her pH bölgesindeki denge potansiyeli, sınır akımı potansiyel bölgesi ve sınır akımı değerleri verilmiştir.

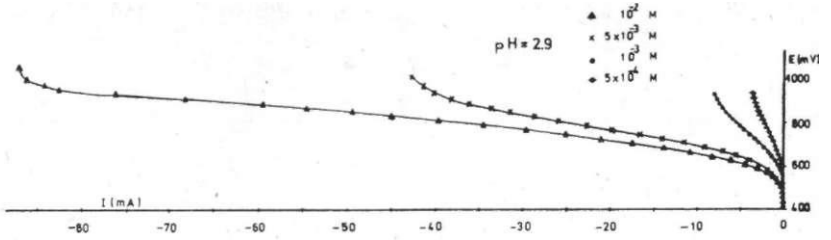


Şek. 6) 10^{-4} - 10^{-2} M hidrokinon + 1 N H_2SO_4 (pH = 0,2) içerisinde elde edilen polarizasyon eğrileri.

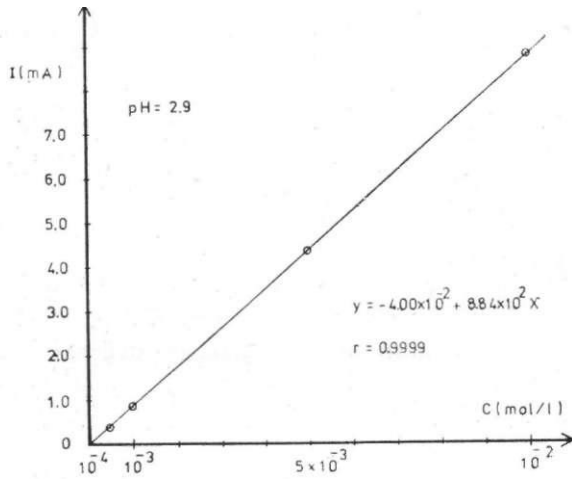
Şek. 6a, 7a, 8a, 9a ve 10a daki konsantrasyon-sınır akımı grafiklerinde 5 pH bölgesi için de tablodaki konsantrasyon aralığında lineerlik görülmektedir. Yalnız pH = 6.0 da ara değerlerde tekrarlanabilirlik yeterli değildir. Buradaki doğru iki konsantrasyon değeri, bir de sıfır noktası alınarak çizilmiştir.



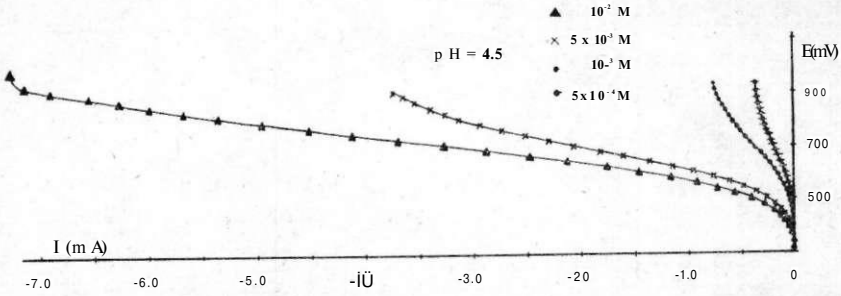
Şek. 6a) Şek. 6 daki eğrilerin sınır akımı-konsantrasyon grafiği.



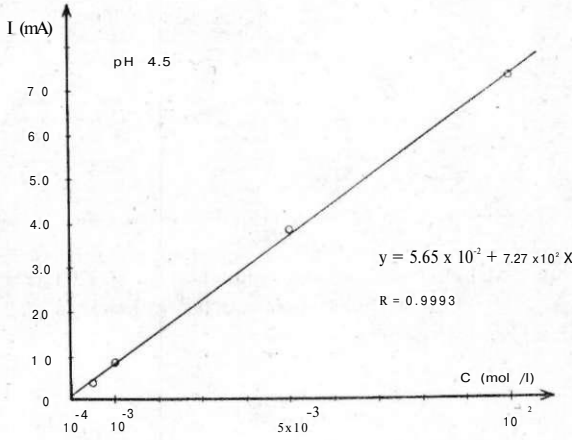
Şek. 7) $5.10^{-4} - 10^{-2}$ M hidrokinon + asetik asit + 1 M KCr (pH = 2,9) içerisinde elde edilen polarizasyon eğrileri.



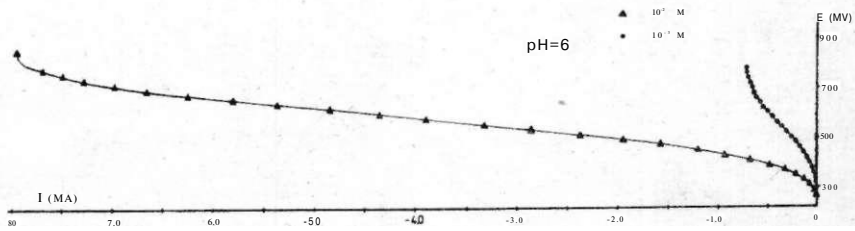
Şek. 7a) Şek. 7 deki sınır akımı-konsantrasyon grafiği.



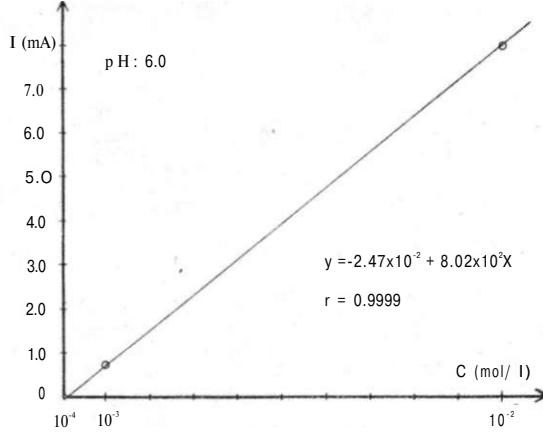
Şek. 8) 5.10^{-4} - 10^{-2} M hidrokinon + asetat tamponu + KCl (pH = 4.5) içerisinde elde edilen polarizasyon eğrileri.



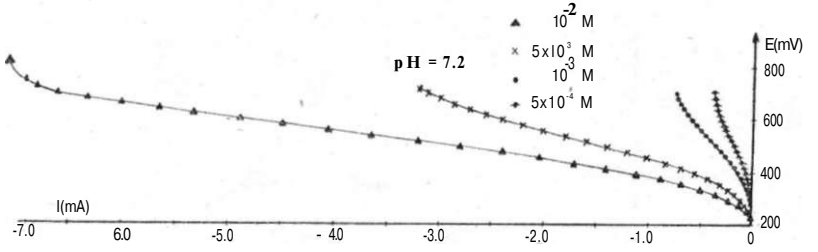
Şek. 8a) Şek. 8 den yararlanılarak çizilen sınır akımı-konsantrasyon grafiği.



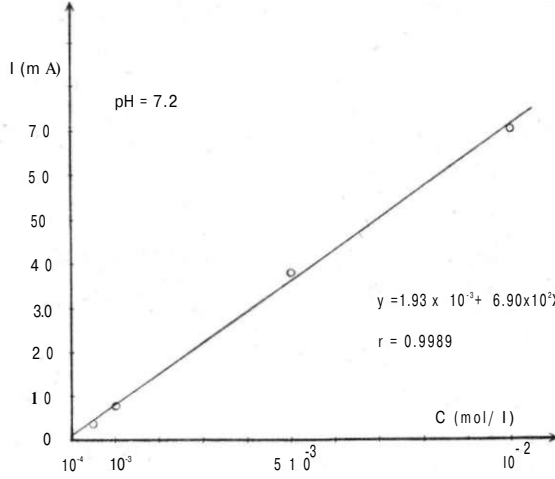
Şek. 9) 10^{-2} - 10^{-3} M hidrokinon + fosfat tamponu + 1 M KCl içerisinde (pH = 6,0) elde edilen polarizasyon eğrileri.



Şek 9a) Şek. 9 daki sınır akımı-konsantrasyon ilgisi.



Şek. 10) 5.10^{-4} - 10^{-2} M hidrokinon + fosfat tamponu + 1 M KCl (PH = 7,2) içeren çözeltideki polarizasyon eğrileri.



Şek. 10a) Şek. 10 daki sınır akımı-konsantrasyon ilgisi.

Tablo 1. Kalibrasyon eğrilerinin çiziminde kullanılan sınır akımı değerleri.

pH	Hidrokinon konsantrasyonu	Sınır akımı (mA) destek elektroliti içerisindeki akım çıkarılmış eğrilerden	Potansiyel aralığı (mV)
0.2	10^{-2} X 10^{-3} 2.10^{-3} 5.10^{-3} 10^{-2}	0.15 y 0.78 1.35 3.72 8.10	950 - 1150
2.9	5.10^{-4} 10^{-3} 5.10^{-3} 10^{-2}	0.4 0.85 4.37 8.80	1000 - 1050
4.5	5.10^{-4} 10^{-3} 5.10^{-3} 10^{-2}	0.33 0.79 3.85 7.25	900 - 1000
6.0	10^{-3} 10^{-2}	0.75 8.00	800 - 850
7.2	10^{-3} 5.10^{-3} 10^{-2}	0.40 0.75 3.25 7.00	700 - 750

ÖZET

Bu araştırmada hidrokinonun rutenyum elektrotla anodik oksidasyonu incelenmiş ve kantitatif tayin koşulları saptanmıştır. Hidrokinonun hidrojen adsorpsiyon potansiyellerinde ön işlem uygulanmış platin ve rutenyum elektrotlarla elde edilen oksidasyon eğrileri karşılaştırıldığında rutenyum elektrotla elde edilmiş eğrilerdeki akım yoğunluğunun daha büyük olduğu gözlenmektedir. Bu da hidrojenin rutenyum yüzeyinde platin yüzeyinde olduğundan daha zayıf adsorplanmış olduğunu ve oksidasyon olayını engellemediğini kanıtlamaktadır.

Polarizasyon eğrileri aynı zamanda rutenyumun çeşitli yüzey oksitlerinin elektronik iletken olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Dene sonuçlarına göre değişik pH larda hidrokinon konsantrasyonu ile sınır akımları arasında 10^{-4} - 10^{-2} M hidrokinon konsantrasyonu aralığında doğrusal bir ilişki vardır. Böylece bu yöntemle bu konsant-

rasyon aralığında hidrokinonun kantitatif tayininin yapılabileceği de saptanmıştır.

SUMMARY

In this research the anodic oxidation of hydroquinone was investigated using ruthenium electrode and the conditions under which the quantitative analysis of hydroquinone can be performed were determined.

When the oxidation curves of hydroquinone which were obtained using platinum and ruthenium electrodes, prepolarized at hydrogen adsorption potential, were compared, it was observed that the current density on the curves of ruthenium electrode were higher than those of platinum. This confirms that hydrogen was less strongly adsorbed by the ruthenium surface than by the platinum surface and does not hinder the oxidation reaction.

The polarization curves also reveal that the various surface oxides of ruthenium are electronically conductive. According to the results of experiments for various pH values, the relation between the hydroquinone concentrations and the limiting currents is linear between 10^{-4} M and 10^{-2} M hydroquinone concentrations, this method thus can be used for quantitative determination of hydroquinone at this concentration range.

LİTERATÜR

- 1- Sandstede, G., (Editor), From Electrocatalysis to Fuel Cells, University of Washington Press 50, (1972).
- 2- Breiter, M.W., Electrochemical Processes In Fuel Cells, Springer Verlag 52, (1969).
- 3- Frumkin, A.N., Petery, O.A., *Electrochim. Acta.*, 15,391, (1970).
- 4- Delahay, P., New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience Publishers 115, (1954).
- 5- Fraunhofer von J.A., Banks, C.H., Potentiostat and its applications, Butterworths 141, (1972).
- 6- Thrisk, H.R., Harrison J.A., A Guide to the Study of Electrode Kinetics, Academic Press 1, (1972).
- 7- Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, Pergamon Press, 343, (1966).
- 8- Ödün, İ., Üneri, S., *Commun. Fac. Sci. Univ. D'Ankara.* 20 B, 63, (1973).
- 9- Kabasakaloğlu, M., Üneri, S., *Commun. Fac. Sci. Univ. D'Ankara,* 14 B, 23, (1967).